

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7178 CNRS-UNISTRA, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien

&

UMR 7042 CNRS-UNISTRA-UHA

Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications

THÈSE présentée par :

Valérie MAZAN

soutenue le : **06 décembre 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie analytique

**La résonance magnétique nucléaire une et deux dimensions comme
outil d'investigation pour l'étude de liquides ioniques hydrophobes
et des systèmes biphasiques aqueux-liquides ioniques**

THÈSE dirigée par :

Mme SCHURHAMMER Rachel PR-PUPH, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mr MOKBEL Ilham MCF-MCFPH, Université Lyon 1

Mr PAQUIN Ludovic MCF-MCFPH, Université Rennes 1

AUTRES MEMBRES DU JURY

Mr DOUCE Laurent PR-PUPH, Université de Strasbourg

Mr AUPIAIS Jean DR, Commissariat à l'Énergie Atomique

Mme REGNAULT Elisabeth PU, Université de Strasbourg

Mr SCHLAEFLI Dominique Directeur adjoint du Service de Formation Continue, Université de Strasbourg

Remerciements

Je remercie le Pr Rachel Schurhammer du Laboratoire de Modélisation et Simulations Moléculaires - Chimie de la Matière Complexe, d'avoir acceptée d'être ma directrice de thèse ainsi que de sa disponibilité. Puis, les MDC Ilham Mokbel et Ludovic Paquin, le Pr Laurent Douce ainsi que Mmes Regnault et Maillier d'être membre du jury.

Jean Aupiais du commissariat à l'énergie atomique, a été une figure tout au long de ma carrière et vient apporter une touche « radioactive » avec sa participation à ce jury de thèse.

Je remercie vivement les personnes du service de RMN de la fédération de chimie Le bel dirigé par le docteur Lionel Allouche, Maurice Coppe pour les mesures des spectres de RMN 1D et le docteur Bruno Vincent pour les mesures de T_1 et de RMN 2D ainsi que pour son infini patience et ses judicieux conseils.

A l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, la DR Isabelle Billard (actuellement au LEPMI de Grenoble) pour mes « premières découvertes » sur les liquides ioniques ainsi que la CR Maria Boltoeva pour son soutien dans le cadre du projet PHENOM qui m'a permis de développer les études en RMN 2D. Puis, Thomas Mangin qui est étudiant en thèse du Laboratoire de Modélisation et Simulations Moléculaires - Chimie de la Matière Complexe pour ses calculs de simulation moléculaire et ses figures.

Au Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications, le DR Mourad Elhabiri pour sa transmission de ses connaissances en physico-chimie et ses conseils lors de la rédaction de ce manuscrit. Emeric et Matthieu R pour leurs relectures, Matthieu C pour ses conseils en informatique, Gwénaëlle et Alexandre pour leur écoute, ainsi que toutes les personnes de mon entourage professionnel avec qui j'ai échangé durant ces 12 années.

Et Céline Hoffert, responsable de la cellule Valorisation des Acquis de l'expérience qui m'a apportée son soutien lors de la rédaction du bilan de compétences.



UNIVERSITE DE STRASBOURG

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité (facultative) : Chimie analytique

Présentée par : MAZAN Valérie

La résonance magnétique nucléaire une et deux dimensions comme outil d'investigation pour l'étude de liquides ioniques hydrophobes et des systèmes biphasiques aqueux - liquides ioniques

Unité de Recherche : UMR 7178, IPHC

Directeur de Thèse : Rachel Schurhammer - Professeur

Co-Directeur de Thèse (s'il y a lieu) :

Localisation : campus de Cronenbourg, actuellement au LIMA, UMR 7042

Thèse confidentielle : x NON OUI

RESUME

Introduction

L'extraction liquide/liquide (ELL) est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Elle est notamment utilisée pour la purification d'ions métalliques dissous dans un acide minéral. Un ligand ajouté à la phase organique facilite l'extraction de l'ion métallique. Dans ce procédé industriel, des solvants moléculaires sont largement utilisés car immiscibles à l'eau et ils forment, avec les solutions aqueuses acides, des systèmes biphasiques aqueux/solvants moléculaires. Cependant, leurs toxicités et faibles points de fusion qui les rendent volatiles, engendrent des maladies professionnelles ainsi que des problèmes environnementaux ^{1,2}. Ils peuvent être remplacés par des solvants plus écoresponsable comme les liquides ioniques (LI) ³.

Les liquides ioniques représentent une grande classe de solvants ayant des points de fusion inférieur à 100°C et sont donc, pour la majorité d'entre eux, liquides à température ambiante. Ils sont constitués d'un cation organique associé à un anion inorganique ou organique. J'ai étudié les LI composés d'un cation imidazolium, ammonium quaternaire ou d'un cycle pyrrolidinium associé à l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amide dont les structures sont décrites dans la Fig R 1. Ces liquides sont ininflammables, très peu volatils et stables thermiquement à 25°C ⁴⁻⁶. Leur toxicité est largement diminuée par rapport à celle des solvants moléculaires. Ces LI sont également hydrophobes, ce qui permet leurs utilisations pour l'ELL des ions métalliques.

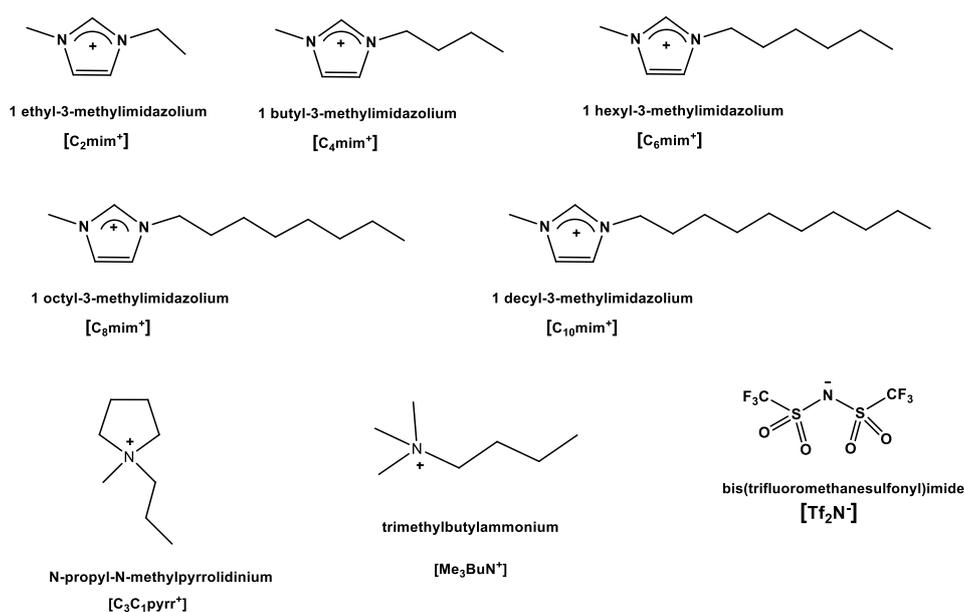


Fig R 1 : structures des ions constitutifs des liquides ioniques étudiés.

Dans les systèmes biphasiques//solvants moléculaires, les espèces extraites sont des complexes neutres composées de l'ion métallique, du ligand et d'un anion, en général, celui de l'acide utilisé. Avec l'emploi des LI, les mécanismes d'extraction sont généralement différents et doivent être revisités. De plus, malgré leur hydrophobicité, ceux-ci sont partiellement solubles dans les solutions acides et absorbent une quantité conséquente d'eau. Ainsi, l'efficacité de l'extraction de l'ion métallique peut être diminuée et engendrer une perte de solvant ⁷.

Les systèmes biphasiques aqueux//LI étudiés sont composés de solutions d'acides HCl, HNO₃ ou HClO₄ avec des concentrations de 0 à 10 M et d'une phase organique constituée de LI hydrophobes. Afin d'étudier les mécanismes d'ELL, toutes les espèces en solutions acides doivent être dosées : l'ion métallique par ICP-MS pour calculer son coefficient de partage, les H₃O⁺ par titrimétrie, l'anion de l'acide par des techniques de dosage gravimétrique, spectrométrie UV-vis et oxydo-réduction. L'eau absorbée par le LI est dosée par la méthode Karl Fisher. Des techniques spectroscopiques s'ajoutent à ces dosages afin de déterminer la stœchiométrie des espèces extraites ⁸. Les mécanismes mis en évidence sont des échanges de cation ou d'anion du LI avec le complexe métallique extrait ⁹. Le dosage de ces cations et anions, dans les phases aqueuses acides, est un problème important à surmonter car les techniques d'UV-visible, de conductivité, de chromatographie ionique ne sont pas adaptées aux conditions opératoires car les concentrations en acide varient de 0 M à 10 M. J'ai proposé une technique de dosage originale : la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) quantitative à une dimension. Le premier chapitre de ce manuscrit décrit la méthode développée ainsi que les résultats obtenus et leur interprétation.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des structures internes des LI. La connaissance de leurs structures ainsi que leurs interactions avec les milieux aqueux sont un atout supplémentaire pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent les transferts de matières lors de l'ELL. La résonance magnétique nucléaire apporte des informations complémentaires pour les études des interactions au sein des liquides ioniques et de leurs structures ^{10,11}. Les mesures des déplacements chimiques, l'effet Overhauser nucléaire (NOE), la mobilité des ions ou les temps de relaxation fournissent plusieurs informations sur la structure et la dynamique des liquides ioniques ¹². Les différentes méthodes de RMN permettent l'investigation de l'environnement autour d'un noyau, de l'agencement spatial des ions à l'échelle moléculaire ainsi que des propriétés macroscopiques comme la mobilité des ions. J'ai utilisé le potentiel de la RMN une et deux dimensions afin d'étudier les interactions ioniques au sein même des liquides ioniques avec les systèmes biphasiques aqueux//LI.

Résultats et Interprétation

Premier chapitre

La RMN 1D est une technique couramment utilisée pour la détermination des structures des composés de synthèse organique, de produits naturels... C'est une technique largement répandue dans les laboratoires. La RMN quantitative (RMNq) est appliquée pour le dosage des produits pharmaceutiques et biologiques. J'ai adapté les protocoles décrits dans les publications du secteur pharmaceutique à nos liquides ioniques. Parmi les nombreux noyaux aux propriétés magnétiques répondant aux critères de détection en RMN, le proton est utilisé pour la mesure du cation et le fluor pour la mesure de l'anion. En concertation avec le service de RMN de l'institut Le Bel de l'Université de Strasbourg, j'ai développé et validé cette technique de dosage originale. J'ai défini les paramètres d'acquisition, la linéarité, les incertitudes de mesure et les limites de détection. La RMNq ^1H est appliquée à la détermination de la teneur du cation du LI et ^{19}F à celle de l'anion en solution acide.

Les systèmes biphasiques étudiés sont DX/D₂O//LI avec DX l'acide minéral deutéré. Les LI sont [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2, 4, 6, 8 et 10, [C₃C₁pyrr][Tf₂N] et [Me₃BuN][Tf₂N] dont les structures sont décrites dans la Fig R 1. Afin de minimiser l'importance du pic de H₂O qui interfère avec les mesures de RMN, D₂O et les acides deutérés DCl et DNO₃ ont été utilisés sauf avec HClO₄. Le rapport des surfaces des pics des cations et anions et des standards interne permet de calculer la concentration de ces ions dans les solutions acides après mise en contact avec les différents LI.

Des échanges ioniques entre les solutions acides et le LI ont été mis en évidence. L'extraction des anions des acides minéraux par [C₄mim][Tf₂N] s'effectue dans l'ordre Cl⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ sous forme DX et/ou [C₄mim]X conformément à la série de Hofmeister. L'extraction de H[Tf₂N] par le LI suit l'ordre HClO₄ < DNO₃ < DCl. Des comportements similaires ont été observé avec les autres LI.

Deuxième chapitre

Dans le premier chapitre, j'ai caractérisé les échanges entre divers LI avec des solutions d'acides minéraux. Est-ce que l'absorption de l'eau, des sels et acides dans les LI à un impact sur leurs structures internes ? En premier lieu, la structure du réseau des LI de type [C_nmim][Tf₂N] et [C₃C₁pyrr][Tf₂N] purs et secs, a été étudiée. Puis en second, l'impact des échanges ioniques sur la structure du réseau du [C₄mim][Tf₂N] a été évaluées.

La structure des [C_nmim][Tf₂N] a été sondée avec différentes techniques spectroscopiques en particulier la technique de diffusion des rayons X « small - wide angle xray scattering » (SWAXS) ^{13,14}. Des hétérogénéités dans le réseau mésoscopique apparaissent dès que n est supérieur à 3. Des simulations moléculaires ont montré que lorsque

$n \leq 5$ le réseau est relativement homogène, à partir de $n = 6$ les chaînes alkyles commencent à s'agréger et des hétérogénéités apparaissent au sein du réseau pour former une sorte « d'éponge ». Des régions polaires et apolaires créent des hétérogénéités au sein du réseau du LI.

La résonance magnétique nucléaire apporte des informations complémentaires pour les études des interactions au sein des liquides ioniques et de leurs structures ¹⁰. L'avantage des liquides ioniques est le nombre de noyaux qui peuvent être étudiés en RMN : ¹H, ¹³C, ¹⁵N ou ¹⁹F et ceux possédant un moment quadripolaire ²H, ¹¹B, ¹⁴N ou ³⁵Cl. Différentes expériences sont effectuées telles que la mesure des déplacements chimiques, l'effet Overhauser nucléaire (NOE), la mobilité des ions ou les temps de relaxation qui fournissent d'importantes informations sur la structure et la dynamique des liquides ioniques ¹². La DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) est une technique de RMN à deux dimensions, elle est appliquée avec des mesures de DOSY ¹H pour le cation et ¹⁹F pour l'anion des liquides ioniques. Les coefficients de diffusion D_+ et D_- sont mesurés pour chaque ion du LI.

Avec la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 purs et secs, les coefficients de diffusion du cation $[C_n\text{mim}^+]$ sont tous supérieurs à celui de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ lorsque $n \leq 6$, presque égale avec $n = 8$ et égal pour $n = 10$. Ces expériences montrent que la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cycle imidazolium affecte la mobilité des ions du LI. Les valeurs du rapport D_+/D_- tracées en fonction de n indiquent un point d'inflexion pour $n = 6$. Cette valeur confirme celle donnée par les calculs de simulation moléculaire et SWAXS. Dans le cas de $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, D_+ est supérieur à D_- . L'existence des zones polaires et apolaires permet la dissolution des molécules organiques avec des chaînes carbonées de longueur variable.

Dans les systèmes biphasiques composés des solutions acides DCI, DNO_3 à différentes concentrations et du liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; l'eau, les ions D_3O^+ et nitrates sont des inclusions dans le réseau du LI et ne perturbent pas vraiment sa structure. Avec l'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, l'effet de « salting in » engendre une quantité d'eau extraite qui va petit à petit disloquer le réseau de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sans pour autant aller jusqu'à la dislocation complète avec la formation de paires d'ions ou d'ions solvatés par l'eau. Dans tous les cas, une fraction de l'eau absorbée par le LI est libre et circule avec sa propre vitesse à travers le réseau de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Tandis que l'autre fraction « liée » forme des liaisons hydrogène avec les anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$.

Conclusion générale

La première partie a mis en évidence des échanges ioniques entre les solutions acides de DCI, DNO_3 et HClO_4 et les LI de type $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 2, 4, 6, 8 et 10, $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Me}_3\text{BuN}][\text{Tf}_2\text{N}]$. La quantification de ces échanges a permis d'affiner les mécanismes d'extraction d'ions métalliques avec les systèmes biphasiques aqueux//LI. La deuxième partie

a montré l'importance des mesures de coefficients de diffusion des ions respectifs des LI de type $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qui sont complémentaires des calculs de simulation moléculaire et des mesures de diffraction. Les transferts d'eau et d'acides dans le $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ influencent peu les interactions entre les ions du LI. Seul l'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dissout $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sans pour autant qu'une dissociation des ions constitutifs du LI et une solvatation avec les molécules d'eau soit atteinte. Les cations et anions s'associent pour former des agrégats et diffusent à des vitesses identiques.

Références Bibliographiques

- (1) Joshi, D. R.; Adhikari, N. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J. Pharm. Res. Int.* **2019**, *28* (3), 1–18. <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>.
- (2) Isken, S.; Heipieper, H. J. Toxicity of Organic Solvents to Microorganisms. In *Encyclopedia of Environmental Microbiology*; American Cancer Society, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471263397.env264>.
- (3) Mazan, V.; Billard, I.; Papaiconomou, N. Experimental Connections between Aqueous–Aqueous and Aqueous–Ionic Liquid Biphasic Systems. *RSC Adv.* **2014**, *4* (26), 13371–13384. <https://doi.org/10.1039/C4RA00645C>.
- (4) Fox, D. M.; Gilman, J. W.; Morgan, A. B.; Shields, J. R.; Maupin, P. H.; Lyon, R. E.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. Flammability and Thermal Analysis Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (16), 6327–6332. <https://doi.org/10.1021/ie800665u>.
- (5) Del Sesto, R. E.; McCleskey, T. M.; Macomber, C.; Ott, K. C.; Koppisch, A. T.; Baker, G. A.; Burrell, A. K. Limited Thermal Stability of Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids. *Thermochim. Acta* **2009**, *491* (1), 118–120. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.02.023>.
- (6) Villanueva, M.; Coronas, A.; García, J.; Salgado, J. Thermal Stability of Ionic Liquids for Their Application as New Absorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (45), 15718–15727. <https://doi.org/10.1021/ie401656e>.
- (7) Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Gardas, R. L.; Marrucho, I. M.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Mutual Solubilities of Water and the $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (6), 1604–1610. <https://doi.org/10.1021/jp7097203>.
- (8) Billard, I.; Ouardi, A.; Jobin, E.; Champion, J.; Gaillard, C.; Georg, S. Understanding the Extraction Mechanism in Ionic Liquids: $\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-MimTf}_2\text{N}$ as a Case Study. *Solvent Extr. Ion. Exch.* **2011**, *29* (4), 577–601. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.566494>.
- (9) Regel-Rosocka, M.; Wisniewski, M. Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions. In *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*; Handy, S., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2011. <https://doi.org/10.5772/23909>.

- (10) Giernoth, R.; Bröhl, A.; Brehm, M.; Lingscheid, Y. Interactions in Ionic Liquids Probed by in Situ NMR Spectroscopy. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.010>.
- (11) Pregosin, P. S. Ion Pairing Using PGSE Diffusion Methods. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49* (3), 261–288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2006.09.001>.
- (12) Weingärtner, H. NMR Studies of Ionic Liquids: Structure and Dynamics. *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* **2013**, *18* (3), 183–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2013.04.001>.
- (13) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.; Xiao, D.; Jr, L. G. H.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L.; Pleckhova, N.; Seddon, K. R. Morphology and Intermolecular Dynamics of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethane)Sulfonylamide Ionic Liquids: Structural and Dynamic Evidence of Nanoscale Segregation. *J. Phys. Condens. Matter.* **2009**, *21* (42), 424121. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424121>.
- (14) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R. Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/jz201349z>.

LISTE DES PRESENTATIONS

Communication orale :

Extraction de l'Uranium(VI) avec un mélange de TODGA et d'un liquide ionique dans un solvant moléculaire

A. N. Turanov, C. Gaillard, V. Mazan, S. Georg, V. K. Karandashev and M. Boltoeva

XV^{es} Journées nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire 8-9 septembre 2016, Université Nice Sophia Antipolis

Affiche :

V. Mazan, S. Georg, C. Gaillard, I. Billard

Le TBP dans le BumimTf₂N extrait-il les acides minéraux ?

Journées Nationales de Radiochimie, Lyon, 8-9 septembre 2010.

LISTE DES PUBLICATIONS

Insight into the Ionic Interactions in Neat Ionic Liquids by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. Mazan, V.; Boltoeva, M. *J. Mol. Liq.* **2017**, *240*, 74–79. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.021>.

Aqueous Acidic Solution - Ionic Liquid Biphasic System: An Original Investigation by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. Mazan, V.; Boltoeva, M. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 684–693. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.086>.

Aqueous N-H Acid Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide Solution - [C₄mim][Tf₂N] Ionic Liquid Biphasic System: An Original Investigation by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. Mazan, V.; Boltoeva, M. *J. Fluorine Chem.* **2021**, *245*, 109782. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109782>.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
1.1 L'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE DES IONS METALLIQUES	2
1.1.1 PRINCIPE	3
1.1.2 LIGANDS POUR LA COMPLEXATION DES ACTINIDES/LANTHANIDES	4
1.1.3 SOLVANTS ORGANIQUES CONVENTIONNELS	5
1.1.4 LES LIQUIDES IONIQUES	6
1.1.4.1 Généralités	6
1.1.4.2 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	7
1.1.4.3 Utilisation des liquides ioniques dans les procédés d'extraction liquide/liquide	8
1.1.5 UN PROCEDE D'ELL CONVENTIONNEL : LE PROCEDE PUREX	8
1.1.6 ELL DE L'URANYLE AVEC LES LI DE TYPES $[C_NMIM][TF_2N]$	9
1.1.7 ELL DU THALLIUM (I) ET (III) EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE AVEC DES LIQUIDES IONIQUES DE TYPE $[C_NMIM][TF_2N]$ ET $[C_3C_1PYRR][TF_2N]$	12
1.1.8 SOLVANTS MOLECULAIRES VERSUS LIQUIDES IONIQUES	12
1.2 LES TECHNIQUES D'ANALYSES POUR L'ETUDE DES MECANISMES D'ELL	14
1.2.1 TITRATION DE L'ION METALLIQUE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES	15
1.2.2 LES METHODES DE TITRATION USUELLES	15
1.2.3 DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES TECHNIQUES D'ANALYSES	15
1.2.4 LES METHODES SPECTROSCOPIQUES	16
1.2.4.1 Spéciation des espèces extraites	17
1.2.4.2 Structure interne des liquides ioniques	17
1.3 OBJECTIFS DE LA THESE	18
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	19
CHAPITRE I :	26
<u>LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE QUANTITATIVE APPLIQUEE AUX DOSAGES DES CATIONS ET ANIONS DES LIQUIDES IONIQUES DES SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX/LIQUIDE IONIQUE</u>	26
1.1 INTRODUCTION	27
1.1.1 LA SERIE DE HOFMEISTER	27
1.1.2 L'EFFET DE « SALTING OUT » ET DE « SALTING IN »	28
1.1.3 APPROCHE THERMODYNAMIQUE	28

1.1.4	EFFETS DE LA NATURE DES ELECTROLYTES SUR LES SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX//LI	29
1.2	LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE QUANTITATIVE	32
1.2.1	PRINCIPE ET OPTIMISATION EXPERIMENTALE	33
1.2.1.1	Temps de relaxation	33
1.2.1.2	Sensibilité des expériences RMN	33
1.2.2	CHOIX DES PARAMETRES D'ACQUISITION	34
1.2.2.1	Mesure des temps de relaxation T_1	34
1.2.2.2	Temps de répétition	35
1.2.2.3	Nombre d'acquisition ou de scan	36
1.2.3	RELATION FONDAMENTALE	36
1.2.4	LIMITE DE DETECTION ET INCERTITUDE DE MESURES	37
1.3	APPLICATION DE LA RMNQ AUX SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX//LIQUIDES IONIQUES	37
1.3.1	PRODUITS CHIMIQUES	38
1.3.2	PREPARATION DES ECHANTILLONS	38
1.3.3	LA RMN QUANTITATIVE 1H ET ^{19}F	39
1.3.3.1	Choix du standard	39
1.3.3.2	Mesures de T_1	44
1.3.3.3	Paramètres d'acquisition et traitement du signal	46
1.3.3.4	Validation de la méthode	47
1.3.3.4.1	Linéarité	47
1.3.3.4.2	Limite de détection – incertitude de mesures	48
1.3.3.4.3	Mesures dans l'eau pure	49
1.3.3.4.4	L'effet isotopique	49
1.4	LES TECHNIQUES ANALYTIQUES USUELLES	50
1.4.1	DOSAGE DE L'EAU PAR LA METHODE DE KARL FISHER	50
1.4.2	DOSAGE DES IONS NITRATES, CHLORURES, PERCHLORATES ET LITHIUM	50
1.4.3	DOSAGES DES IONS H_3O^+ OU D_3O^+	50
1.5	RESULTATS ET INTERPRETATION	51
1.5.1	SOLUBILITE DES LIQUIDES IONIQUES DANS L'EAU PURE	51
1.5.2	LES LIQUIDES IONIQUES $[C_NMIM][TF_2N]$ AVEC $N = 4, 8$ ET L'ACIDE N-H BIS(TRIFLUOROMETHANESULFONYL)IMIDE $H[TF_2N]$	53
1.5.3	LE LIQUIDE IONIQUE $[C_4MIM][TF_2N]$ ET L'ACIDE PERCHLORIQUE	55
1.5.4	LES LIQUIDES IONIQUES $[C_NMIM][TF_2N]$ AVEC $N = 4, 10$, $[ME_3BU][TF_2N]$ ET L'ACIDE NITRIQUE	56
1.5.5	LES LIQUIDES IONIQUES $[C_NMIM][TF_2N]$ AVEC $N = 2, 4, 6, 8$, $[C_3C_1PYRR][TF_2N]$ ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE	58
1.5.6	MODELISATION DES ECHANGES ENTRE LES LI ET LES PHASES AQUEUSES ACIDES	61

1.5.7	EFFET D'IONS COMMUNS SUR LES SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX//[C₄MIM][TF₂N]	70
1.5.7.1	Préparation des solutions et échantillons	70
1.5.7.2	Sels de [C ₄ mim]Cl et Li[TF ₂ N] en milieu acide chlorhydrique deutéré	72
1.5.7.3	Sels de [C ₄ mim]Cl et Li[TF ₂ N] en milieu acide nitrique deutéré	75
1.6	DOSAGES DES CATIONS ET ANIONS DES LIQUIDES IONIQUES PAR RMNq POUR LA COMPREHENSION DE L'ELL DES IONS METALLIQUES	78
1.6.1	ELL DE L'URANIUM (VI) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE AVEC LE [C₄MIM][TF₂N]	79
1.6.1.1	Le ligand TBP	79
1.6.1.2	Le ligand DMDBMA	81
1.6.2	ELL DU THALLIUM (III) EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE AVEC LE [C_NMIM][TF₂N] ET [C₃C₁PYRR][TF₂N]	84
1.7	CONCLUSION	85
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87

CHAPITRE II : **92**

LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE UNE ET DEUX DIMENSIONS APPLIQUEE A L'ETUDE DES LIQUIDES IONIQUES PURS ET DES SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX//LIQUIDES IONIQUES **92**

1.1	INTRODUCTION	93
1.1.1.	LES LIAISONS INTERMOLECULAIRES	93
1.1.2.	RELATION ENTRE LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET LA NATURE DES IONS DES LIQUIDES IONIQUES	94
1.1.3.	ORGANISATION STRUCTURALE DES LIQUIDES IONIQUES [C _N MIM]X	96
1.1.3.1	Echelle moléculaire	96
1.1.3.2.	Nanostructures mésoscopiques	98
1.1.3.3	Les liaisons hydrogène	101
1.1.3.	L'INFLUENCE DE L'EAU SUR LA STRUCTURE DES LIQUIDES IONIQUES [C _N MIM]X	101
1.1.4.	L'ACIDE N-H BIS(TRIFLUOROMETHANESULFONYL)IMIDE H[TF ₂ N] ET [C ₄ MIM][TF ₂ N]	103
1.2	ETUDE DES LIQUIDES IONIQUES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	104
1.2.1	LA RMN UNE DIMENSION	105
1.2.2	L'EFFET OVERHAUSER NUCLEAIRE	105
1.2.3	LA DIFFUSION ORDERED SPECTROSCOPY RMN	107
1.2.3.1	Principe	107
1.2.3.2	Séquence de mesure de la Diffusion Ordered Spectroscopy RMN	108
1.2.4	IONICITE ET PAIRES D'IONS DANS LES LIQUIDES IONIQUES	110
1.3	DEVELOPPEMENT EXPERIMENTAL	111

1.3.1 EQUIPEMENTS DE RMN	112
1.3.2 EAU DANS LE DMSO	112
1.4 RESULTATS ET INTERPRETATIONS	113
1.4.1 LI [C_NMIM][TF₂N] AVEC N = 2, 4, 6, 8, 10 ET [C₃C₁PYRR][TF₂N]	113
1.4.1.1 Mesures de RMN ¹ H et ¹⁹ F à une dimension	113
1.4.1.2 Mesures DOSY RMN ¹ H et ¹⁹ F	116
1.4.2 TODGA DISSOUS DANS [C₄MIM][TF₂N] PURE	124
1.4.3 LES SYSTEMES BIPHASIQUES HX//[C₄MIM][TF₂N] AVEC X = NO₃⁻, Cl⁻ ET [TF₂N⁺]	126
1.4.3.1 Composition des phases aqueuses	126
1.4.3.2 Composition des échantillons biphasiques aqueux//[C ₄ mim][Tf ₂ N]	128
1.4.3.3 Mesures de RMN ¹ H à une dimension	132
1.4.3.4 Mesures de RMN ¹⁹ F à une dimension	138
1.4.3.5 Mesures de RMN ¹⁵ N à une dimension	139
1.4.3.6 Mesures de RMN ¹ H – ¹ H NOESY	141
1.4.3.7 Mesures DOSY RMN ¹ H et ¹⁹ F	144
1.4.3.7.1 Convection versus mouvement brownien	144
1.4.3.7.2 Système biphasique HOD//[C ₄ mim][Tf ₂ N]	145
1.4.3.7.3 Système biphasique HOD/HCl//[C ₄ mim][Tf ₂ N]	146
1.4.3.7.4 Système biphasique XOD/XNO ₃ //[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec X = H ou D	147
1.4.3.7.5 Système biphasique HOD/H[Tf ₂ N ⁺]/[C ₄ mim][Tf ₂ N]	150
1.4.4 EAU LIBRE, EAU LIEE DANS LA PHASE LIQUIDE IONIQUE [C₄MIM][TF₂N]	156
1.4.5 INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LA PHASE LIQUIDE IONIQUE [C₄MIM][TF₂N]	158
1.5 CONCLUSION	161
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	163
CONCLUSION GENERALE	174
ANNEXES : LISTE DES PUBLICATIONS	177

LISTE DES ABBREVIATIONS

Introduction et chapitre I

AES	atomic emission spectrometry
<i>aq</i>	aqueux
ATR	Attenuated Total Reflectance
B_0	champ magnétique externe
c_s	concentration du soluté
C^+	cation du liquide ionique
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière
CMPO	octyl-(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoyl methylene phosphine oxide
δ	déplacement chimique
D	coefficient de partage
D_1	delay
dd	doublet de doublet
DD	dodécane
dét	déTECTÉ
D_M	coefficient de partage de l'ion métallique
DMDBMA	N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylmalonamide
ELL	Extraction Liquide/Liquide
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
<i>éq</i>	équilibre
exc	excité
FTIR	Fourier Transform Infra Red
γ	rapport gyromagnétique
I	aire du pic

ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
<i>init</i>	initiale
K	constante d'équilibre
k_s	constante du spectromètre de RMN
LI	Liquide(s) Ionique(s)
LITS	Liquides Ioniques à Taches Spécifiques
m	multiplet
m	masse
M	mol/L
Mo	aimantation initiale
Mz	aimantation sur axe z
MS	Mass Spectrometry
<i>N</i>	nombre de noyaux
ns	nombre de scan
<i>org</i>	organique
ppm	partie par million
P	pureté
PE	prise d'essai
PUREX	Plutonium Uranium Refining by EXtraction
q	quantitative
r	rayon
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
s	seconde
s	Singulet
S/N	rapport signal sur bruit

<i>std</i>	standard
τ	Temps
t	Triplet
T	température
T_1	relaxation longitudinale
T_2	relaxation transversale
TBP	Tri- <i>n</i> -butyl Phosphate
TBPO	Tri- <i>n</i> -butylphosphine
TODGA	N,N,N',N'-tetra(<i>n</i> -octyl)diglycolamide
TR	temps de répétition
UV	Ultraviolet
vis	visible
X ⁻	anion Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ ou ClO ₄ ⁻

Chapitre II

CDCl ₃	chloroforme deutéré
δ	durée du pulse du champ magnétique
D	coefficient de diffusion
Δ	intervalle de diffusion entre chaque pulse
DLS	Dynamic Light Scattering
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOSY	Diffusion-Ordered Spectroscopy
Λ_{imp}	conductivité ionique par impédance
Λ_{NMR}	conductivité molaire
e	charge électrique

ε	constante diélectrique
$f_{\text{eau libre}}$	fraction d'eau libre
f_{libre}	fraction libre
$f_{\text{liée}}$	fraction liée
F_{TV}	fraction de volume libre
f_{T}	facteur de friction
γ	moment gyromagnétique
g	intensité du gradient du champ magnétique
HOESY	Hétéronuclear Overhauser Effect Spectroscopy
I_o	intensité de l'écho sans gradient de champ
I	intensité de l'écho avec gradient de champ
K_B	constante de Boltzmann
MM	masse molaire
n	nombre de mole
\mathcal{N}_a	nombre d'Avogadro
NOE	effet Overhauser nucléaire
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
ρ	densité
Pa	fraction du volume occupé
r_H	rayon hydrodynamique
r_{solv}	rayon du solvant
SWAXS	Small - Wide Angle Xray Scattering
τ	gradient delay
T	température absolue
η	viscosité

V_f	volume libre
V_m	volume molaire
V_{occ}	volume occupé
x_i	fraction molaire d'un constituant i

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: propriétés physico-chimiques de quelques solvants moléculaires, * à 30°C	5
Tableau 2 : propriétés physico-chimiques de quelques liquide ioniques. * données Solvionic 7	
Tableau 3 : valeurs du coefficient de partage de U(VI) en fonction du liquide ionique et n-dodécane et de quatre ligands pour $[HNO_3]_{aq,init} = 3 M$	10
Tableau 4 : solubilité de quatre solvants moléculaires dans l'eau et solubilité de l'eau dans ces solvants à 25°C	13
Tableau 5 : solubilité des LI $[C_nmim][Tf_2N]$ dans l'eau et solubilité de l'eau dans ces LI à 25°C	13
Tableau 1.1 : enthalpies d'hydratation dans l'eau des cations et anions des acides minéraux utilisés dans nos études.	29
Tableau 1.2 : les systèmes biphasiques aqueux/LI étudiés	32
Tableau 1.3 : quelques standards utilisés en RMNq ¹ H	40
Tableau 1.4 : déplacements chimiques de différents standards et de $[C_4mim^+]$ dans D_2O	41
Tableau 1.5 : déplacements chimiques de différents standards et $[C_4mim^+]$ dans D_2O/DNO_3 3M	42
Tableau 1.6 : déplacements chimiques de deux standards et de $[Me_3BuN^+]$ dans D_2O	42
Tableau 1.7 : déplacements chimiques de deux standards et de $[Me_3BuN^+]$ dans D_2O/DNO_3 3 M	43
Tableau 1.8 : déplacements chimiques de l'acide maléique et de $[C_3C_1pyrr^+]$ dans D_2O et D_2O/DCl 3 M	43
Tableau 1.9 : temps de relaxation T_1 pour le ^{19}F	44
Tableau 1.10 : temps de relaxation T_1 pour le 1H	45
Tableau 1.11 : paramètres de mesures des essais avec DNO_3	46
Tableau 1.12 : paramètres de mesures des essais avec DCl . * valeurs identique pour les mesures avec $HClO_4$	46
Tableau 1.13 : concentration en cations, anion dans l'eau pure, produit de solubilité et teneur en eau dans les phases liquides ioniques	52
Tableau 1.14 : influence de la concentration en $H[Tf_2N]_{aq,init}$ sur les différences de concentrations en H_3O^+ et $[6F]$	55
Tableau 1.15 : valeurs des coefficients de régression	62
Tableau 1.16 teneur en eau dans $[C_4mim][Tf_2N]$ en fonction des acides pour une concentration de $\approx 0,5 M$	70
Tableau 1.17 : bilan matière des solutions de $Li[Tf_2N]$ dans DCl 1 M	71
Tableau 1.18 : bilan matière des solutions de $Li[Tf_2N]$ dans DCl 5 M	71

Tableau 2.1 : les différentes interactions intermoléculaires ² , * d'après ³	94
Tableau 2.2 : volume des ions des séries $[C_n\text{mim}]X$	96
Tableau 2.3 : masse molaire, densité ⁴ , volume molaire et libre de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 ainsi que $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ et $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, * donnée d'après ¹¹ à 40°C	97
Tableau 2.4 : propriétés physico-chimiques des liquides ioniques saturés en eau à 25°C	102
Tableau 2.5 : déplacements chimiques du ^1H et ^{19}F des liquides ioniques de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	114
Tableau 2.6 : valeurs des coefficients de diffusion D_+ pour les cations et D_- pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ et du rapport R défini par D_+/D_-	121
Tableau 2.7 : composition des échantillons de TODGA dissous dans le liquide ionique $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et résultats de mesures des coefficients de diffusion et du diamètre mesuré par DLS.	124
Tableau 2.8 : concentration des différentes espèces de nitrates en solution aqueuse	127
Tableau 2.9 : concentrations molaires des différentes espèces des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HX}/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $X = \text{NO}_3^-$ et Cl^-	129
Tableau 2.10 : concentrations molaires des différentes espèces des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	129
Tableau 2.11 : nombre de moles des différentes espèces des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HX}/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $X = \text{NO}_3^-$ et Cl^-	130
Tableau 2.12 : nombre de moles des différentes espèces des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	130
Tableau 2.13 : fraction molaire des différentes espèces dans la phase liquide ionique des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HX}/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $X = \text{NO}_3^-$ et Cl^-	131
Tableau 2.14 : fraction molaire des différentes espèces dans la phase liquide ionique des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	131
Tableau 2.15 : déplacements chimiques des protons de $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pur et sec	132
Tableau 2.16 : déplacement chimique de ^{15}N du LI $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.	140
Tableau 2.17: coefficients de diffusion de $[C_4\text{mim}^+]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ en fonction de l'intervalle de diffusion entre chaque pulse	144
Tableau 2.18 : coefficients de diffusion de $[C_4\text{mim}^+]$ D_+ , $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ D_- , le rapport R , HOD D_{HOD} , eau liée $D_{\text{eau liée}}$ et autres espèces de fluor $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. ** voir le texte.	149
Tableau 2.19 : coefficients de diffusion de $[C_4\text{mim}^+]$ D_+ , $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ D_- , le rapport R , HOD D_{HOD} , eau liée $D_{\text{eau liée}}$ et autres espèces de fluor $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	153

LISTE DES FIGURES

Fig 1 : structure de quatre ligands utilisés en extraction liquide/liquide _____	4
Fig 2 : structure de quelques cations et anions composant les liquides ioniques, figure adaptée de ²⁶ . _____	6
Fig 3 : système d'ELL HNO ₃ /UO ₂ ²⁺ //n – dodécane/TBP _____	11
Fig 4 : système d'ELL HNO ₃ /UO ₂ ²⁺ //[C ₄ mim][Tf ₂ N]/TBP _____	11
Fig 1.1 : systèmes d'ELL composés du liquide ionique [P _{666,14}][Tf ₂ N] et les solutions de sels de sodium avec, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ et ClO ₄ ⁻ à l'état initial _____	30
Fig 1.2 systèmes d'ELL composés du liquide ionique [P _{666,14}][Tf ₂ N] et les solutions de sels de sodium avec, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ et ClO ₄ ⁻ à l'équilibre _____	30
Fig 1.3 : inversion récupération de l'aimantation _____	35
Fig 1.4 : structure des liquides ioniques étudiés dans ce chapitre _____	38
Fig 1.5 : comparaison des dosages de [C ₄ mim ⁺] par RMNq ¹ H et UV-vis _____	49
Fig 1.6 : teneur en eau dans [C ₄ mim][Tf ₂ N] et [C ₈ mim][Tf ₂ N] (a) et concentration en H ₃ O ⁺ dans la phase aqueuse (b) en fonction de la concentration en H[Tf ₂ N] initiale _____	54
Fig 1.7 : concentration en C ⁺ dans la phase aqueuse (a) et [6F] (b) en fonction de la concentration en H[Tf ₂ N] initiale _____	54
Fig 1.8 : teneur en eau dans le LI (a), concentration en H ₃ O ⁺ et ClO ₄ ⁻ (b), concentration de [C ₄ mim ⁺] et [6F] (c) en phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en HClO ₄ _____	56
Fig 1.9 : teneur en eau dans le LI (a), concentration en C ⁺ (b) et [6F] (c), dans la phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en DNO ₃ _____	57
Fig 1.10 : concentration en D ₃ O ⁺ (a) et NO ₃ ⁻ pour [C ₄ mim][Tf ₂ N] (b) dans la phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en DNO ₃ _____	57
Fig 1.11 : effet de la concentration en DCl sur la teneur en eau dans les LI (a), de la concentration en phase aqueuse en C ⁺ (b) et [6F] (c). _____	59
Fig 1.12 : effet de la concentration en DCl sur la teneur en D ₃ O ⁺ (a) et Cl ⁻ (b) dans la phase aqueuse _____	59
Figure 1.13 : K _{exCX} (a) et K _{exHA} (b) en fonction de la nature de l'acide minéral pour le liquide ionique [C ₄ mim][Tf ₂ N]. L'échelle des courbes pour DCl (bleu) est représentée sur l'axe de droite. _____	66
Figure 1.14 : effet de la concentration initiale en DNO ₃ sur K _{exHA} pour [C ₄ mim][Tf ₂ N] et [Me ₃ Bu][Tf ₂ N] _____	67
Figure 1.15 : effet de la concentration initiale en DCl sur K _{exCX} (a) et K _{exHA} (b) pour [C ₂ mim][Tf ₂ N], [C ₄ mim][Tf ₂ N] et [C ₃ C ₁ pyrr][Tf ₂ N] _____	67
Fig 1.16 : systèmes d'ELL composés des trois acides DCl , DNO ₃ et HClO ₄ et [C ₄ mim][Tf ₂ N] à l'état initial _____	68

Fig 1.17 systèmes d'ELL composés des trois acides DCl , DNO ₃ et HClO ₄ et [C ₄ mim][Tf ₂ N] à l'équilibre	68
Fig 1.18 : effet de la concentration en Li[Tf ₂ N] (a) et [C ₄ mim]Cl (b) sur la teneur en eau dans [C ₄ mim][Tf ₂ N]	72
Fig 1.19 : effet de la concentration en [C ₄ mim]Cl sur la teneur en [C ₄ mim ⁺] (a) et [6F] (b) avec une concentration initiale en DCl de 1 et 5 M.	72
Fig 1.20 : effet de la concentration en [C ₄ mim]Cl sur la teneur en D ₃ O ⁺ avec une concentration initiale en DCl de 1 M (a) et 5 M (b).	73
Fig 1.21 : effet de la concentration en Li[Tf ₂ N] sur la teneur en [C ₄ mim ⁺] (a) et [6F] (b) avec une concentration initiale en DCl de 1 et 5 M.	73
Fig 1.22 : effet de la concentration en Li[Tf ₂ N] sur la teneur en Li ⁺	74
Fig 1.23 : effet de la concentration en Li[Tf ₂ N] sur la teneur en D ₃ O ⁺ pour une concentration initiale en DCl de 1 M (a) et 5 M (b).	74
Fig 1.24 : effet de la concentration en [C ₄ mim]Cl sur la teneur en [C ₄ mim ⁺] (a) et [6F] (b) avec une concentration initiale en DNO ₃ 0,30 et 2,22 M	76
Fig 1.25 : effet de la concentration en Li[Tf ₂ N] sur la teneur en [C ₄ mim ⁺] (a) et [6F] (b) avec une concentration initiale en DNO ₃ 0,30 et 2,22 M	76
Fig 1.26 : effet de la concentration en [C ₄ mim]Cl sur la teneur en D ₃ O ⁺ avec une concentration initiale en DNO ₃ 0,30 et 2,22 M	76
Fig 1.27 : effet de la concentration en Li[Tf ₂ N] sur la teneur en D ₃ O ⁺ avec une concentration initiale en DNO ₃ 0,30 M (a) et 2,22 M (b)	77
Fig 1.28 : effet du TBP sur la concentration en phase aqueuse de [C ₄ mim ⁺] (a) et [Tf ₂ N] (b) en fonction [DNO ₃] _{aq,init}	79
Fig 1.29 : concentration en [C ₄ mim ⁺] et [Tf ₂ N] en fonction de la concentration en TBP pour une concentration en DNO ₃ = 3,67 M (mesures CR Maria Boltoeva)	80
Fig 1.30 : effet du DMDBMA sur la teneur en [C ₄ mim ⁺] (a) et [Tf ₂ N] (b) en fonction de la concentration en DNO ₃ initiale	82
Fig 1.31 : teneur en [C ₄ mim ⁺] et [Tf ₂ N] en fonction de la concentration en DMDBMA pour une concentration en DNO ₃ à 0,45 M et 4,51 M	82
Fig 1.32 : évolution de la concentration de D ₃ O ⁺ en fonction de la concentration en DMDBMA pour une concentration initiale en DNO ₃ à 0,45 M et 4,51 M.	82
Fig 2.1 : structure des cations et anion des liquides ioniques étudiés ainsi que la numérotation des atomes de carbone	95
Figure 2.2 : viscosité (a) et densité (b) en fonction de la longueur des chaînes alkyles des séries [C _n mim]X avec X = Cl ⁻ , PF ₆ ⁻ , BF ₄ ⁻ et [Tf ₂ N] à 25°C.	96
Fig 2.3 : fraction de volume libre en fonction de n pour la série [C _n mim][Tf ₂ N] ainsi que [C ₄ mim][BF ₄] et [C ₄ mim][PF ₆]	98

Fig 2.4 : images des boîtes de simulation pour $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, les domaines polaires sont représentés en rouge et les apolaires en vert. La figure est extraite de ¹⁶ copyright ACS publications _____	99
Fig 2.5 : facteurs de structures $S(q)$ en fonction de l'inverse de la longueur d'onde, (a) simulation de dynamique moléculaire (b) spectres de SWAXS pour la série de liquide ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $1 \leq n \leq 10$. Les données ont été collectées avec une ligne ID02 à température ambiante ¹⁷ . La figure est extraite de ¹⁹ copyright ACS Publications _____	100
Fig 2.6 : possible liaisons hydrogène entre l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ et le cation $[\text{C}_2\text{mim}^+]$, en pointillé foncé liaisons hydrogène primaires et en clair les secondaires, figure adaptée de ²³ . _____	101
Fig 2.7 : possibles liaisons hydrogène entre (a) une molécule d'eau et deux anions $[\text{Tf}_2\text{N}]$, (b) et (c) une molécule d'eau et un anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ adaptée de ³⁴⁻³⁶ . _____	103
Fig 2.8 : variation de $\ln I/I_0$ en fonction de q^2 pour les trois degré d'appariement des ions. _____	109
Fig 2.9 : échantillon pour l'analyse RMN _____	111
Fig 2.10 : spectre ^1H RMN de $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ sec _____	113
Fig 2.11 : spectre ^1H RMN 1D de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2$ (noir), 4 (vert), 6 (rouge), 8 (bleu) et 10 (gris) _____	114
Fig 2.12 : spectre ^1H RMN 1D du cation $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ _____	115
Fig 2.13 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_2\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	116
Fig 2.14 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	117
Fig 2.15 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_6\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	117
Fig 2.16 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_8\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	118
Fig 2.17 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_{10}\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	118
Fig 2.18 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	119
Fig 2.19 : logarithme népérien de l'atténuation de l'intensité d'écho de spin en fonction de l'intensité du champ magnétique au carré pour les liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$ et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ _____	120
Fig 2.20 : valeurs du rapport $R = D_v/D$ en fonction de la longueur de chaîne pour $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 _____	122
Fig 2.21 : structure chimique du N,N,N',N'-tetra(n-octyl)diglycolamide : TODGA _____	124
Fig 2.22 : spectres RMN ^1H 1D de la phase liquide ionique des systèmes biphasiques HOD/ HNO_3 // $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0,00 \text{ M}$ (noir), $4,00 \text{ M}$ (vert), $5,28 \text{ M}$ (bleu) and $7,22 \text{ M}$ (rouge). _____	133
Fig 2.23 : spectre ^1H 1D de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/ HCl // $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $[\text{HCl}]_{\text{aq, init}} = 7,14 \text{ M}$ _____	133
Fig 2.24 : spectres ^1H 1D de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/ $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ // $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec différentes concentrations en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$. _____	134
Figure 2.25 : spectre ^1H RMN de l'échantillon C4-T mesuré le 9 mars 2016 _____	136

Fig 2.26 : spectre ^1H RMN de l'échantillon C4-T mesuré le 29 juin 2016	136
Fig 2.27 : intégration du « signal ? » de la phase liquide ionique des systèmes biphasiques HOD/HX//[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec X = NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ et [Tf ₂ N]	137
Fig 2.28 : spectres ^{19}F 1D de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/H[Tf ₂ N]/[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec différentes concentrations en H[Tf ₂ N].	138
Figure 2.29 : spectre ^1H - ^{15}N HMQC du LI du système biphasique HOD//[C ₄ mim][Tf ₂ N]	139
Figure 2.30 : spectre ^1H - ^{15}N HMQC du LI du système biphasique HOD//[C ₄ mim][Tf ₂ N] , [HNO ₃] _{aq, init} = 7.22 M	139
Figure 2.31 : spectres ^{15}N 1D du LI du système biphasique HOD/HNO ₃ //[C ₄ mim][Tf ₂ N], [HNO ₃] _{aq, init} = 0.00 M (noir) and 7.22 M (vert).	140
Fig 2.32 : spectre ^1H - ^1H NOESY de la phase LI du système biphasique HOD//[C ₄ mim][Tf ₂ N].	142
Fig 2.33 : spectre ^1H - ^1H NOESY de la phase LI du système biphasique HOD/HNO ₃ //[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec une concentration initiale en acide nitrique de 7,22 M.	142
Fig 2.34 : arrangement des cations imidazolium en « tête-bêche » (a) et « tête à tête » (b)	143
Fig 2.35 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase LI du système biphasique HOD//[C ₄ mim][Tf ₂ N].	145
Fig 2.36 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase LI du système biphasique HOD/HCl//[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec [HCl] _{aq,init} = 7,14 M.	146
Fig 2.37 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/HNO ₃ //[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec [HNO ₃] _{aq,init} = 4,00 M.	147
Fig 2.38 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/HNO ₃ //[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec [HNO ₃] _{aq,init} = 5,28 M.	148
Fig 2.39 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/HNO ₃ //[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec [HNO ₃] _{aq,init} = 7,22 M.	148
Fig 2.40 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/H[Tf ₂ N]/[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec H[Tf ₂ N] _{aq,init} = 0,50 M.	150
Fig 2.41 : spectres ^1H DOSY de la zone élargie	150
Fig 2.42 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase LI du système biphasique HOD/H[Tf ₂ N]/[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec H[Tf ₂ N] _{aq,init} = 1,00 M.	151
Fig 2.43 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/H[Tf ₂ N]/[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec H[Tf ₂ N] _{aq,init} = 1,50 M.	151
Fig 2.44 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/H[Tf ₂ N]/[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec H[Tf ₂ N] _{aq,init} = 2,00 M.	152
Fig 2.45 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/H[Tf ₂ N]/[C ₄ mim][Tf ₂ N] avec H[Tf ₂ N] _{aq,init} = 2,50 M.	152

- Fig 2.46 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 3,00 \text{ M}$. _____ 153
- Fig 2.47 : échange du proton entre $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}]$. _____ 155
- Fig 2.48 : fraction d'eau libre en fonction de la fraction molaire de $[\text{Tf}_2\text{N}]$ de la phase organique des systèmes biphasique $\text{HOD}/\text{HX}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- et $[\text{Tf}_2\text{N}]$ _____ 157
- Fig 2.49 : système biphasique $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Vue d'un cluster $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ 3 : 1 solvato par le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($[\text{C}_4\text{mim}^+]$ en orange et $[\text{Tf}_2\text{N}]$ en vert). _____ 159
- Fig 2.50 : système biphasique $\text{H}_2\text{O}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Vue d'un cluster $\text{H}_2\text{O} : \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ 3 : 1 solvato par le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($[\text{C}_4\text{mim}^+]$ en orange et $[\text{Tf}_2\text{N}]$ en vert). _____ 159

INTRODUCTION GENERALE

Pendant douze années, j'ai été personnel civil du Ministère de la Défense. Dans le service de Radioprotection des Armées, j'ai créé un laboratoire d'exploitation des dosimètres neutroniques et de leur gestion informatisée. Puis, dans le service de radiochimie de la Marine Nationale, j'ai été responsable qualité. J'ai mis en place le système qualité du laboratoire, une accréditation COFRAC a été obtenue pour la mesure du tritium dans l'eau. J'étais par ailleurs chargée d'études en radiochimie des émetteurs alpha. Toutes ces compétences m'ont permises d'intégrer le service de radiochimie de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) de Strasbourg, en 2010 par voie de détachement. Le premier avril 2018, j'ai rejoint le Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (LIMA). Je suis la responsable technique du plateau de physicochimie.

Au cours de ces douze années, je me suis adaptée à mon nouvel environnement professionnel. J'ai acquis la méthodologie pour mener des projets de recherches : bibliographie, mise en place des protocoles, réalisation des essais et mesures en laboratoire ainsi que l'interprétation des résultats en collaboration avec les chercheurs. Ce manuscrit de thèse présente les travaux effectués à l'IPHC au service de radiochimie en concertation avec les chercheurs pour répondre à leurs questionnements. Il décrit les différentes activités de recherches, les compétences acquises et développées au cours de ces huit années afin de faire valider cette expérience en vue de l'obtention d'un doctorat en chimie dans la spécialité « chimie analytique ».

Le service de radiochimie est composé de trois équipes dont les thématiques de recherche sont : l'aval du cycle nucléaire avec le retraitement des déchets dans la thématique « Chimie des actinides et des lanthanides en solution », le comportement de radionucléides dans l'environnement et l'effet des rayonnements sur l'homme. De nouveaux projets ont été développés pour la purification des lanthanides en vue de leur retraitement à partir du combustible nucléaire usé. Je me suis impliquée dans les projets d'extraction liquide/liquide des lanthanides et du thallium avec des nouveaux solvants : les liquides ioniques.

1.1 L'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE DES IONS METALLIQUES

L'extraction des ions métalliques a toujours suscité une grande attention de la part des chercheurs en raison d'un large éventail d'applications dans l'industrie, notamment dans les domaines de la métallurgie, l'électronique, les pigments, les céramiques, la catalyse, les traitements médicaux, les technologies nucléaires, les produits chimiques synthétiques, les secteurs des transports et des communications ¹. Elle a stimulé la croissance rapide des industries, et a généré de grands profits économiques, mais a également soulevé des problèmes environnementaux. Les ions métalliques peuvent être extraits à partir de ressources naturelles, du recyclage des matériaux à partir de ressources secondaires, et du traitement des eaux usées ^{1,2}.

L'extraction, la séparation et la purification de métaux critiques à partir de matrices complexes telles que les minerais ou les déchets électroniques constituent un défi technologique, car elles nécessitent souvent une série d'étapes avec des traitements exigeants. Un schéma traditionnel pour le traitement hydro-métallurgique des matières premières métalliques suit une série de concentration (lixiviation), de purification (extraction par solvant) et de raffinage (électrodéposition ou précipitation).

1.1.1 Principe

L'extraction liquide-liquide (ELL) est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. C'est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité d'un soluté S entre deux phases non miscibles.



La distribution du soluté entre les deux phases immiscibles est définie par le coefficient de partage

$$D = \frac{C_{S,A}}{C_{S,B}} \quad (2)$$

avec $C_{S,A}$ la concentration du soluté dans la phase A et $C_{S,B}$ celle dans la phase B. Dans la majorité des cas, la phase A est une phase organique (*org*) et la phase B est une phase aqueuse (*aq*)^{3,4} soit :

$$D = \frac{C_{S,org}}{C_{S,aq}} \quad (3)$$

Les procédés conventionnels utilisent des phases organiques constituées d'un solvant moléculaire immiscible à l'eau et d'une phase aqueuse le plus souvent acide qui contient le soluté. L'ELL, est couramment utilisé pour la séparation et la purification des ions métalliques. Les ions métalliques sont fortement hydratés et ont une plus grande affinité pour la phase aqueuse qu'organique⁵. Pour favoriser le transfert de phase d'un ion métallique (M) vers la phase organique, un agent complexant permet de changer la nature des espèces. Dans le cas d'un mélange d'ions métalliques, le choix judicieux d'un complexant ou ligand peut favoriser la sélectivité d'une espèce métallique vis-à-vis des autres. Les études suivantes porteront sur deux systèmes d'ELL :

- ✓ en milieu acide nitrique avec la séparation et purification de l'ion uranyle des actinides et lanthanides issus du combustible nucléaire irradié
- ✓ en milieu acide chlorhydrique avec le thallium (I) et (III) car celui-ci est toxique et sa dispersion dans l'environnement peut engendrer des problèmes de santé ^{6,7}

Les phases aqueuses (aq) sont des solutions d'acides nitrique ou chlorhydrique de différentes concentrations, contenant des ions métalliques. Les phases organiques (org) sont des solvants moléculaires ou des liquides ioniques et peuvent contenir un ligand. Les deux phases doivent être immiscibles afin de réaliser l'ELL. Le coefficient de partage de l'ion métallique D_M est mesuré en fonction de la concentration initiale (aq,init) de l'acide dans la phase aqueuse.

1.1.2 Ligands pour la complexation des actinides/lanthanides

L'infinie possibilité de la synthèse organique permet d'imaginer des molécules avec des groupes fonctionnels pouvant être très sélectifs vis-à-vis d'un ion métallique. Les agents chélatant, qui seront par la suite nommés ligands, sont des molécules portant des fonctions chimiques leur permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions ⁸. Parmi les nombreux ligands capables de complexer les ions métalliques, nos études ont portées sur des ligands possédant des groupes fonctionnels de différentes natures : un groupe phosphate pour le Tri-*n*-Butyle Phosphate (TBP), un groupe carbonyle ... La Fig 1 décrit la structure chimique de quatre ligands les plus couramment utilisés en extraction liquide/liquide des cations métalliques ^{9,10}.

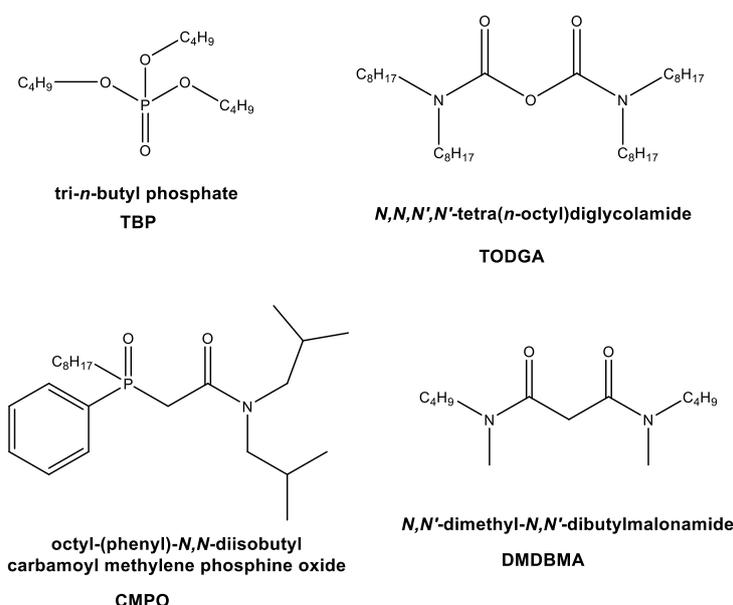


Fig 1 : structure de quatre ligands utilisés en extraction liquide/liquide

Ces quatre molécules sont des donneurs d'électrons par les doublets libres situés sur les atomes d'oxygène ou d'azote. Le TBP est un ligand monodentate et principalement utilisé pour l'extraction liquide/liquide de l'uranium. Le CMPO et la DMDBMA sont des ligands bidentates, étudiés pour la complexation de l'américium ^{11,12}. Le TODGA est un ligand tridentate ¹³ utilisé pour la séparation des actinides mineurs américium (III) et curium (III) ainsi que des lanthanides (III) ¹⁴.

1.1.3 Solvants organiques conventionnels

Les solvants organiques sont essentiellement issus du pétrole et de ses dérivés. Ils sont classés en trois catégories principales ¹⁵. Les « solvants carbonés » possèdent un squelette de type aliphatique ou aromatique. Les « solvants oxygénés » sont produits par des réactions chimiques avec les oléfines et comportent des groupements de types alcools, cétones, esters... Les « solvants halogénés » contiennent des halogènes greffés sur les chaînes carbonées. L'utilisation des solvants est très importante dans les procédés industriels du traitement de surface, de la chimie, de l'industrie pharmaceutique (où par exemple l'atropine qui est un spasmolytique et antidote de certains gaz de combat neurotoxiques est purifiée en utilisant du toluène ¹⁶) et de l'agroalimentaire avec l'extraction des huiles oléagineuses par l'hexane ^{17,18}. Le Tableau 1 indique trois propriétés physico-chimiques de quelques solvants couramment utilisés ¹⁹⁻²¹.

Solvant moléculaire	Viscosité cP à 25°C	Densité g/ml à 25°C	Température d'ébullition °C
<i>n</i> - Hexane	0,30	0,66	68,74
Toluène	0,55	0,86	110,6
1,2-Dichlorométhane	0,39*	1,32	39,75
<i>n</i> - Dodécane	1,25*	0,745	211
Méthanol	0,54	0,79	64,70
Acétone	0,30	0,78	56,29
Acétonitrile	0,33*	0,78	81,60

Tableau 1: propriétés physico-chimiques de quelques solvants moléculaires, * à 30°C

La toxicité des solvants moléculaires n'est plus à démontrer ^{15,22} et il est de plus en plus nécessaire de les remplacer par des produits moins toxiques ²³. De plus, leur bas point

d'ébullition les rend volatiles et inflammables²³. Les liquides ioniques sont une alternative pour remplacer ces solvants organiques conventionnels²⁴.

1.1.4 Les liquides ioniques

1.1.4.1 Généralités

Les liquides ioniques (LI) représentent une grande classe de solvants avec des points de fusion inférieur à 100°C et sont donc pour la majorité d'entre eux liquides à température ambiante. Ils sont constitués d'un cation organique associé à un anion inorganique ou organique. Les principaux cations et anions qui les composent sont décrits dans la Fig 2^{25,26}.

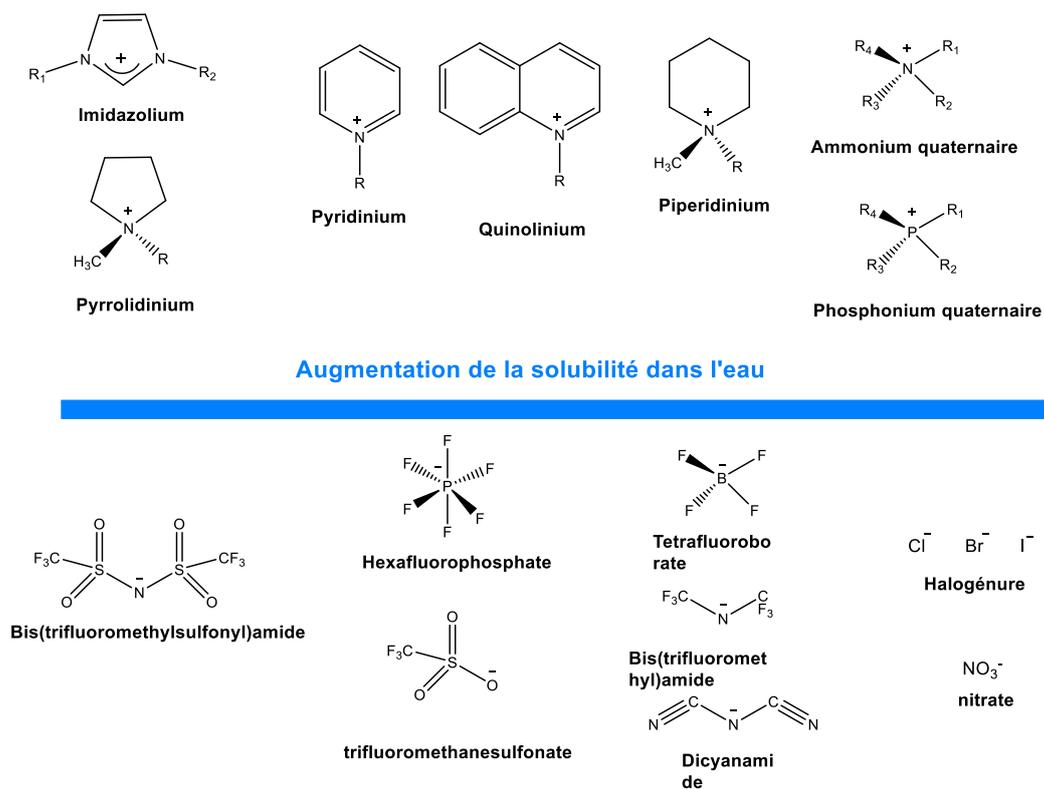


Fig 2 : structure de quelques cations et anions composant les liquides ioniques, figure adaptée de²⁶.

Le caractère « ionique » leur confère des propriétés différentes des solvants moléculaires. Ils sont ininflammables, très peu volatils et stables thermiquement dans les conditions d'utilisation à 25°C²⁷⁻³¹. Leur toxicité est largement diminuée par rapport à celle des solvants moléculaires comme le kérosène, le toluène, le dichlorométhane ou l'hexane. Les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, la miscibilité vis-à-vis de l'eau peuvent être modulées par un choix judicieux de l'anion³². Par exemple, les liquides ioniques composés d'un anion halogénure ou nitrate et d'un cycle imidazolium sont solides à température ambiante et sont solubles dans l'eau^{33,34}. Ils ne sont pas adaptés pour le procédé d'extraction liquide/liquide. L'hydrophobicité des liquides ioniques est augmenté en utilisant

par exemple des anions plus hydrophobes tels que l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)amide [Tf₂N⁻] ou Hexafluorophosphate [PF₆⁻]^{34,35}.

En remplacement des solvants moléculaires pour l'ELL, les liquides ioniques étudiés sont composés de cations 1-alkyl-3-méthyl imidazolium à longueur de chaîne variable [C_nmim⁺] avec n = 2, 4, 6, 8, 10, d'un ammonium quaternaire le triméthylbutylammonium [Me₃BuN⁺] et le N-Propyl-N-méthylpyrrolidinium [C₃C₁pyrr⁺]. Ces cations sont associés à l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)amide [Tf₂N⁻].

1.1.4.2 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les LI des séries [C_nmim][Tf₂N], [C₃C₁pyrr][Tf₂N] et [Me₃BuN][Tf₂N] ont des températures de fusion inférieures à 25°C^{36,37}. Ils sont donc liquides à température ambiante contrairement à la série [C_nmim]Cl dont tous les produits pour n = 2 à 10 sont solides³⁶. Toutes les densités à 25°C sont supérieures à celle de l'eau³⁸ et varient de 1,2 à 1,5 g/ml. La viscosité de la série [C_nmim][Tf₂N] dépend de la longueur de la chaîne alkyle et augmente lorsque n augmente³⁹. Les températures de décomposition des liquides ioniques de type [C_nmim][Tf₂N] sont supérieures à 300 °C ce qui leur donne une grande stabilité chimique. Le Tableau 2 indique les différentes valeurs des principales propriétés physico-chimique de la série [C_nmim][Tf₂N], [C₃C₁pyrr][Tf₂N] et [Me₃BuN][Tf₂N].

Liquide ionique	Masse molaire g/mol	Point de fusion °C	Viscosité cP à 25°C	Densité g/ml à 25°C	Température de décomposition °C
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	391,31	-17	33	1,52	419
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	419,36	-5	42	1,43	332
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	447,42	-6	70	1,37	328
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	475,47	/	93	1,32	325
[C ₁₀ mim][Tf ₂ N]	503,5	-2	108	1,28	/
[C ₃ C ₁ pyrr][Tf ₂ N]	419,40	+12	71*	1,40	417*
[Me ₃ BuN][Tf ₂ N]	396,37	+7*	124,5*	1,41*	/

Tableau 2 : propriétés physico-chimiques de quelques liquide ioniques. * données Solvionic

La densité mais surtout la viscosité de cette série de liquides ioniques est plus importante que celle des solvants moléculaires (cf Tableau 1). Ceci peut être un frein dans le développement de procédés industriels car il faut plus d'énergie pour transporter et mélanger les liquides ioniques.

1.1.4.3 Utilisation des liquides ioniques dans les procédés d'extraction liquide/liquide

Les systèmes biphasiques aqueux//LI utilisés en ELL, sont constitués d'une phase aqueuse contenant un sel et/ou un acide minéral et les ions métalliques ainsi que d'une phase organique constituée d'un liquide ionique ^{25,40}. Trois méthodes d'utilisation des LI sont possibles :

- ✓ le liquide ionique est utilisé pur et remplace complètement le solvant moléculaire. Il est considéré comme un solvant « tout en un » car il joue à la fois le rôle de solvant et de molécule extractante ⁴¹
- ✓ le liquide ionique contient une molécule extractante (ligand). Des exemples de ligands sont présentés dans la Fig 1
- ✓ le groupe fonctionnel du ligand est greffé sur le liquide ionique, principalement sur le cation. C'est un liquide ionique dit à tâche spécifique « LITS » ⁴². Il peut être utilisé pur ou comme ligand dissous dans un liquide ionique de structure moléculaire similaire.

Un grand nombre de possibilité s'offre à ce procédé pour répondre aux besoins de la purification des ions métalliques, d'extraction de composés naturels... ^{41,43}.

1.1.5 Un procédé d'ELL conventionnel : le procédé PUREX

Parmi les nombreuses applications de l'ELL pour la purification des ions métalliques, Le procédé Plutonium Uranium Refining by EXtraction (PUREX) permet la séparation des ions uranium de ceux du plutonium indépendamment des actinides mineurs et des produits de fission. Les crayons de combustible usés sont dissous dans de l'acide nitrique concentré. La solution contient alors principalement ^{3,44} :

- ✓ des ions uranium au degré d'oxydation + VI sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+}
- ✓ des ions plutonium essentiellement au degré d'oxydation +IV
- ✓ des actinides mineurs, neptunium, américium et curium présents à différents degrés d'oxydation : +V et +VI pour Np, +III pour Am et Cm.
- ✓ des produits de fission de la famille des lanthanides sont au degré d'oxydation +III, les alcalins, les alcalino-terreux et le zirconium au degré +IV

Ce procédé, se déroule en plusieurs étapes afin de séparer les différents éléments radioactifs et de réduire le volume des déchets. La première étape utilise une phase organique composée d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques et de 1,1 M de tri-n-butylphosphate (TBP) (cf Fig 1). Le TBP est très peu miscible dans les solutions aqueuses. Il forme *via* l'atome d'oxygène des complexes de coordination avec les cations métalliques. Il possède une grande affinité pour les éléments au degré d'oxydation +IV et +VI. Des complexes neutres sont formés entre les ions métalliques, les nitrates et la molécule de TBP.

Le coefficient de partage de l'ion uranyle dépend de l'acidité de la phase aqueuse. Sa valeur est de 3,3 pour une concentration de 3 M en acide nitrique^{3,45}. Les produits de fission et les actinides trivalent non complexés, restent dans la phase aqueuse acide, tandis que l'U(VI) et le Pu(IV) sont extraits par la phase organique sauf une fraction de Np(VI). La seconde étape sépare le U(VI) du Pu(IV) en réduisant celui-ci en Pu(III) avec l'uranium (IV) et en stabilisant la réaction avec le nitrate d'hydrazine. L'uranium (IV) n'est pas réduit et reste dans la phase organique alors que l'espèce $[Pu(NO_3)_3]$ est re-extraite avec une solution de dés extraction⁴⁴. La troisième étape consiste en une purification des phases organiques contenant l'uranium pour éliminer la fraction de Np(VI) extraite lors de la première étape^{9,44}.

Ce procédé permet l'extraction sélective des ions uranium, des ions plutonium, des actinides et produits de fission en jouant sur les différents coefficients de partage des espèces extraites. Les mécanismes d'extraction par le TBP dissous dans le kérosène impliquent des complexes neutres, de formule $M(NO_3)_x(TBP)$ où M représentant le cation métallique.

1.1.6 ELL de l'uranyle avec les LI de types $[C_nmim][Tf_2N]$

Plusieurs études ont montré l'intérêt de remplacer le solvant moléculaire par un liquide ionique. Par exemple le strontium n'est pas extrait dans le toluène ou le chloroforme contenant 0.15 M d'éther couronne avec six atomes d'oxygène le DCH18C6. En revanche l'utilisation du LI $[C_2mim][Tf_2N]$ à la place du solvant moléculaire exalte l'extraction du strontium avec un coefficient de partage de 1000⁴⁶. Le coefficient de partage du Lanthane est de $D_{La} = 0,01$ avec 5 mM de TODGA dissous dans l'isooctane et $D_{La} = 100$ avec 0,6 mM de TODGA dans $[C_2mim][Tf_2N]$ ⁴⁷. De nombreux autres exemples ont été étudiés⁵ parmi lesquels l'extraction des ions uranyles. Le kérosène utilisé avec le procédé PUREX peut être remplacé par des LI de type $[C_nmim][Tf_2N]$. Les coefficients de partage, les mécanismes d'extraction sont étudiés en fonction de la longueur de chaîne greffée sur le cycle imidazolium, de la nature du ligand et de la concentration initiale en acide nitrique. Le Tableau 3 rassemble les valeurs des coefficients de partage de l'uranyle pour trois LI de type $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n = 4, 6$ et 8 et pour le n – dodécane pour $[HNO_3]_{aq,init} = 3$ M.

Solvant organique	TBP à 1,1 M	TODGA à 10 mM	CMPO à 100 mM	DMDBMA à 50 mM
	48-50	51	52	53
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	3,3	7,52	53,2	0,6
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	3,3	5,86	57,6	/
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	3,3	3,32	52,3	/
<i>n</i> -dodécane	22	5,02 (100 mM en TODGA)	20,6	/

Tableau 3 : valeurs du coefficient de partage de U(VI) en fonction du liquide ionique et *n*-dodécane et de quatre ligands pour $[HNO_3]_{aq,init} = 3 M$

Afin de comprendre les mécanismes d'extraction de l'uranyle par les liquides ioniques, un maximum d'espèces en solution doit être dosé avant et après l'ELL de l'ion uranyle. Dans le cas de l'extraction de UO_2^{2+} par le TBP dissous dans le [C₄mim][Tf₂N], Billard *et al* ont mesuré les concentrations en H_3O^+ , NO_3^- et l'eau contenus dans le LI [C₄mim][Tf₂N] en fonction de la concentration initiale en acide nitrique. La quantité d'eau dans le LI augmente lorsque $[HNO_3]_{aq,init}$ croît et les teneurs en H_3O^+ , NO_3^- à l'équilibre sont inférieures à celles initiales. Une fraction d'acide nitrique est solubilisée dans le LI qui s'accompagne d'une augmentation de la teneur en l'eau dans [C₄mim][Tf₂N]⁵⁰. Les courbes de D_U en fonction de la concentration initiale en acide nitrique peuvent s'expliquer par deux mécanismes d'extraction différents : un mécanisme d'échange de cations lorsque $[HNO_3]_{aq,init} \leq 1 M$ décrit par l'équation (5) et un échange d'anions pour $[HNO_3]_{aq,init} \geq 1M$ décrit par l'équation (6). Ces mécanismes d'extraction et les complexes d'uranyle extraits par le LI [C₄mim][Tf₂N] en présence de TBP, sont complètement différents de celui proposés avec le *n*-dodécane qui est décrit par l'équation (4). L'extraction de l'uranyle est schématisée avec la Fig 3 pour le dodécane et Fig 4 pour le [C₄mim]Tf₂N] avec le ligand TBP.

Avec l'utilisation des ligands TODGA et CMPO, un seul mécanisme d'échange de cation entre [C₄mim⁺] du LI et le complexe uranyle/ligand est proposé avec les espèces extraites $[UO_2(TODGA)^{2+}]$, $[UO_2(CMPO)^{2+}]$ ^{51,52}. Par contre avec le DMDBMA, lorsque $[HNO_3]_{aq,init} < 2 M$, deux mécanismes d'échange entre deux cations [C₄mim⁺] du LI ou deux H_3O^+ contenus dans le LI avec le complexe $[UO_2(DMDBMA)_n^{2+}]$ extrait sont proposés. Dès que $[HNO_3]_{aq,init} > 2 M$, l'anion [Tf₂N⁻] s'échange avec le complexe $[UO_2(NO_3)_3(DMDBMA)_m]^-$ ⁵³. Dans ce cas la stœchiométrie du complexe n'est pas définie.

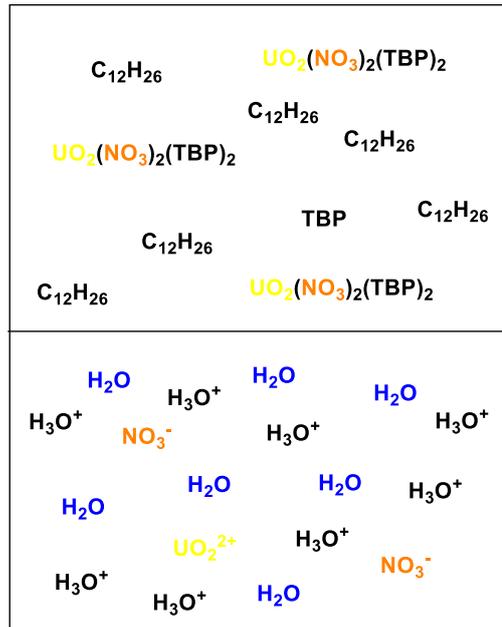
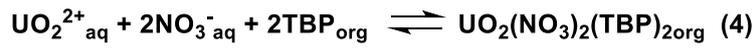


Fig 3 : système d'ELL $\text{HNO}_3/\text{UO}_2^{2+}/n$ – dodécane/TBP

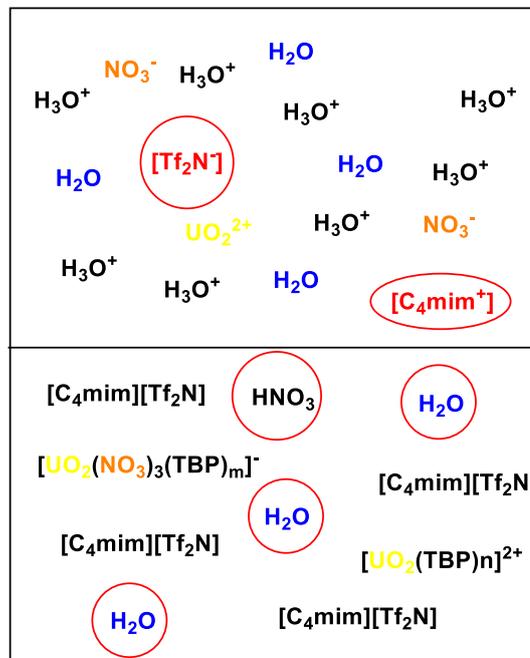


Fig 4 : système d'ELL $\text{HNO}_3/\text{UO}_2^{2+}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{TBP}$

1.1.7 ELL du thallium (I) et (III) en milieu acide chlorhydrique avec des liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Le thallium est un élément dispersé de façon naturelle dans l'environnement. Il est sous forme de composés organiques ou inorganiques aux degrés d'oxydation (I) et (III) ⁵⁴. Néanmoins, c'est un élément dont la toxicité est supérieure à celle du mercure avec une dose létale de 8-10 mg/kg pour un adulte. Les autorités de santé préconisent une quantité inférieure à 0,1 µg/L dans l'eau potable pour limiter les effets sur la santé humaine ⁵⁵. Dans certaines régions, des teneurs supérieures ont été mesurées, dues aux activités humaines. Pour dépolluer les eaux contaminées en thallium, parmi les différents procédés existant, l'extraction liquide/liquide est envisageable ⁵⁵.

La série des liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4$ et 8 et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ont montré leur capacité à extraire le thallium (I) et (III) de solutions d'acide chlorhydrique. Dans ce système d'ELL aucun ligand n'est ajouté dans le LI. Deux mécanismes d'extraction sont proposés pour le thallium (I), un échange de cations entre Tl^+ et celui du LI pour $[\text{HCl}]_{\text{aq,init}} < 3$ M et un échange d'anion entre TlCl_2^- et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ lorsque $[\text{HCl}]_{\text{aq,init}} > 3$ M. Le coefficient de partage du thallium (III) augmente dans l'ordre de la série $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les espèces extraites sont $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{TlCl}_4^-]$ lorsque la concentration initiale en HCl est de 1 M et un mélange d'espèces $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{TlCl}_4^-]$, $[\text{C}_4\text{mim}^+]_3[\text{TlCl}_6^{3-}]$ pour 5 M ³⁷.

1.1.8 Solvants moléculaires versus liquides ioniques

Malgré leur toxicité, leur inflammabilité et leur faible point d'ébullition (cf Tab 1) qui engendre des composés organiques volatils, les solvants moléculaires sont largement utilisés dans les procédés d'ELL. Le méthanol, l'acétone et l'acétonitrile dont quelques propriétés physico-chimiques figurent dans le Tableau 1 sont solubles dans l'eau et ne sont donc pas adaptés pour le procédé d'ELL. Par contre, le n -Hexane, Toluène, 1,2-Dichlorométhane et le n -Dodécane sont immiscibles dans l'eau et sont donc utilisés en ELL. Néanmoins, le Tableau 4 précise les valeurs de leurs solubilités dans l'eau et la solubilité de l'eau dans ces solvants ⁵⁶⁻⁵⁹.

Solvants moléculaires	Fraction molaire du solvant dans l'eau	Fraction molaire de l'eau dans le solvant
<i>n</i> - Hexane	$1,99.10^{-6}$	$3.62.10^{-3}$
Toluène	$1,12.10^{-4}$	$2,77.10^{-3}$
1,2-Dichlorométhane	$3.657.10^{-3}$	$8.226.10^{-3}$
<i>n</i> - Dodécane	$4,4.10^{-10}$	$6,1.10^{-4}$

Tableau 4 : solubilité de quatre solvants moléculaires dans l'eau et solubilité de l'eau dans ces solvants à 25°C

La solubilité mutuelle entre les solvants moléculaires et l'eau sont négligeables. Le *n* – dodécane utilisé comme solvant référent pour l'ELL de l'uranium, plutonium et américium, est immiscible dans l'eau et celle-ci est insoluble dans ce solvant comme l'indique le Tableau 5. De ce fait les mécanismes d'extraction proposés sont basés sur l'extraction par la phase organique de complexes neutres d'ions métalliques, d'ions nitrates et de molécules de TBP comme décrit avec la Fig 3.

Des mesures comparables ont été réalisées avec $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pour $n = 2, 4, 6, 8$ par Freire *et al*⁶⁰. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 pour des valeurs mesurées à 25 °C.

Liquides ioniques	Fraction molaire du LI dans l'eau	Fraction molaire du l'eau dans le LI
$[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$8,38.10^{-4}$	0,2982
$[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$2,92.10^{-4}$	0,2568
$[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$9,56.10^{-5}$	0,2076
$[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$3,36.10^{-5}$	0,1868

Tableau 5 : solubilité des LI $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ dans l'eau et solubilité de l'eau dans ces LI à 25°C

La fraction du LI dans l'eau est comparable à celle du toluène et reste négligeable. En revanche, la quantité d'eau extraite par le LI est importante. Celle-ci diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente due à l'hydrophobicité croissante du LI. Ces échanges entre les LI et l'eau modifient leurs propriétés physico-chimiques comme la densité et la viscosité³⁸. Des mesures de solubilité de $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ont été réalisées avec des solutions aqueuses de différents sels et d'acide chlorhydrique pour des concentrations de 0,10 à 1,50

mol/L⁶¹. Néanmoins, aucune mesure avec des concentrations supérieures en acides n'ont été réalisées.

Par ailleurs, avec les solvants moléculaires, la déshydratation des ions métalliques est le principal facteur limitant leur extraction, d'où la nécessité d'utiliser un agent extractant comme le TBP pour l'ion uranyle⁴⁵. En revanche, compte tenu de la solubilité partielle de l'eau dans les LI, la déshydratation des ions métalliques n'est plus un facteur limitant leur extraction et celle-ci peut être envisagée sans ligand comme dans le cas de l'ELL du thallium³⁷.

L'application des LI pour l'ELL des ions métalliques est prometteuse, cependant leur solubilité partielle dans l'eau et l'absorption de celle-ci dans la phase organique peut engendrer une perte d'efficacité de l'ELL et une perte de solvant dans les solutions acides². La solubilité des LI de type [C_nmim][Tf₂N] dans l'eau et l'absorption de celle-ci comme indiquée dans le Tableau 5 n'est pas représentative des conditions de l'ELL où l'ion métallique est dissous dans une solution acide (nitrique, chlorhydrique...) et/ou contenant des sels⁶² avec des concentrations supérieures à 1 M. Or, le comportement des LI de types [C_nmim][Tf₂N], [Me₃BuN][Tf₂N] et [C₃C₁pyrr][Tf₂N] vis-à-vis des solutions de HNO₃, HCl ou HClO₄ n'est pas connu. Il a été montré que les ions H₃O⁺, nitrates et l'eau sont partiellement extraits par le LI [C₄mim][Tf₂N] en fonction de [HNO₃]_{aq,init}⁵⁰.

Les études résumées ci-dessus ont montrées que les mécanismes sont essentiellement des échanges de cations entre l'espèce extraite et le cation [C_nmim⁺] du LI⁵, un échange d'anion avec [Tf₂N⁻] comme le montre la Fig 4 ou une extraction d'espèces neutres^{62,63}. Les mécanismes d'extraction ne sont pas seulement gouvernés par le choix du LI mais par des interactions complexes entre le LI, les solutions acides, le métal et le ligand. L'interprétation des résultats pour proposer des mécanismes d'extraction et la stœchiométrie des espèces extraites peut s'avérer compliquer⁶⁴. De ce fait, les mesures des concentrations des ions métalliques, des H₃O⁺, des anions des acides minéraux mais aussi des cations et anions des LI dans les phases aqueuses acides ainsi que celle de la solubilité de l'eau dans ces mêmes LI sont des étapes incontournables. Des techniques spectroscopiques apportent des éléments complémentaires à la caractérisation des espèces extraites ainsi qu'à la compréhension des mécanismes d'extractions.

1.2 LES TECHNIQUES D'ANALYSES POUR L'ETUDE DES MECANISMES D'ELL

Afin de mieux comprendre les mécanismes de l'ELL des cations métalliques, il est nécessaire de quantifier un maximum d'ions : ions métalliques, H₃O⁺, anion de l'acide, cation et anion du LI en solutions acides. Dans un premier temps les analyses sont réalisées sur les solutions initiales, puis dans un deuxième temps, après l'ELL et la séparation des phases, sur les solutions « dites » à l'équilibre.

1.2.1 Titration de l'ion métallique dans les solutions aqueuses

Parmi les différentes méthodes de dosage complexométriques, potentiométriques, d'émission atomique de flamme... des ions métalliques, la technique "*Inductively Coupled Plasma*" (ICP), est une technique analytique à plasma à couplage inductif permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon. Cette technique est applicable à tout type d'éléments chimiques élémentaire. La détection est réalisée avec un spectromètre de masse (soit mass spectrometry MS) ou un spectromètre d'émission atomique (soit atomic emission spectrometry AES) ^{65,66}. Cette technique a été utilisée, dans nos études pour le dosage de l'ion uranyle et le thallium (I) et (III). Elle ne permet pas de réaliser la spéciation des espèces en solutions acides. Néanmoins, elle est très efficace grâce des limites de détection de l'ordre de $\mu\text{g/L}$ dans les liquides. Avec cette technique de dosage les coefficients de partage de l'uranium et du thallium en fonction de différents paramètres, ont été mesurés ^{37,50,53}.

1.2.2 Les Méthodes de titration usuelles

Les ions H_3O^+ sont aisément dosés par titrage acido-basique avec une base forte comme la soude. Le titre de celle-ci doit être connu afin de calculer au point d'équivalence la concentration en H_3O^+ ⁶⁶. Les ions halogénures, nitrates, perchlorates avec leurs concentrations en acide varient de 0 jusqu'à environ 8 M peuvent être dosés par précipitation, spectrophotométrie UVvis et oxydo-réduction ⁶⁷.

La titration de l'eau dans des milieux non aqueux utilise la méthode de Karl Fisher, où l'eau réagit avec un mélange d'iode et du sulfure de dioxyde ⁶⁸. La méthode a été développée, optimiser et actuellement des équipements performants facilitent l'analyse en routine ⁶⁹. Cette technique est utilisée pour la détermination de la teneur en eau dans les LI ^{50,60,70}.

1.2.3 Développement de nouvelles techniques d'analyses

L'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ a été dosé par Infra Rouge à Transformer de Fourier par réflectance totale atténuée soit Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infra Red (ATR-FTIR). Sa solubilité dans la phase aqueuse a été déterminée en fonction de la concentration en TBP dans le LI $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et à $[\text{HNO}_3]_{\text{aqinit}} = 0$ et 7M ⁵⁰. Néanmoins, la technique d'ATR-FTIR n'est pas évidente à utiliser car une longueur du chemin optique identique n'est pas toujours assurée et peut engendrer des erreurs sur la valeur de l'absorbance. Cette technique n'est pas efficace pour l'analyse quantitative. Les cations $[\text{C}_n\text{mim}^+]$ peuvent être directement dosés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 211 nm (en réalisant une droite d'étalonnage avec un sel de $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$) ⁷¹, mais les ions nitrates absorbent à cette même longueur d'onde et donc le dosage des cations par spectrométrie UV-visible n'est pas possible

en milieu acide nitrique^{50,72}. La chromatographie en phase liquide peut être un outil analytique performant en remplacement de l'UV-vis pour le dosage des cations des LI.

Les techniques de chromatographie telles que la chromatographie liquide haute performance à phase inverse, la chromatographie ionique ou par paires d'ions ainsi que l'électrophorèse capillaire sont utilisées pour le dosages d'ions organiques et inorganiques⁷³. Les cations imidazolium $[C_n\text{mim}^+]$ et pyrrolidinium $[C_nC_1\text{pyrr}^+]$ sont analysés par chromatographie ionique par paires d'ions avec une détection UV^{74,75}. Néanmoins, la matrice composée des ions H_3O^+ , nitrates, perchlorates, chlorures et de l'ion métallique complique leurs dosages quantitatifs avec ces techniques, en particulier pour des concentrations en acide importantes. Les échantillons peuvent être dilués afin de diminuer la force ionique, mais cela entraîne aussi une dilution des cations $[C_n\text{mim}^+]$ ou $[C_nC_1\text{pyrr}^+]$ à doser et la limite de détection peut être rapidement atteinte (5 μM pour le cation $[C_4\text{mim}^+]$ ⁷⁴). D'autres études ont été réalisées avec un mélange de liquides ioniques de types $[C_n\text{mim}]X$ avec $X = \text{Cl}^-$, Br^- et BF_4^- qui a été séparé par chromatographie liquide haute performance à phase inverse avec une détection de masse par ionisation électrospray⁷⁶. La séparation entre les cations est la plus efficace avec une colonne RP-C₈ metaSil basic et une phase mobile composée d'acétonitrile/eau à 20/80 % contenant 0,8% d'acide acétique et 20 mM d'acétate d'ammonium. Puis cette technique a été approfondie avec un mélange de liquides ioniques de types $[C_n\text{mim}]X$ avec $X = \text{Cl}^-$, Br^- , BF_4^- , PF_6^- et $n = 2, 4, 6$ et 8 . L'appareil est équipé d'une colonne Kromasil C₁₈, d'une détection par conductimétrie et UV à 230 nm. La séparation des cations LI avec n identique quel que soit l'anion, est complète lorsque la phase mobile est composée uniquement d'un mélange d'acétonitrile/eau avec une teneur en eau supérieure à 70 % en volume. Les temps de rétention sont de 2 à 12 minutes et augmentent lorsque la longueur de la chaîne alkyle croît. Dès que, des solutions tampons ou des sels, avec des concentrations de 0,01 M, sont additionnées à la phase mobile, les LI avec des anions différents et n identique ne sont plus séparés. L'addition de sels dans la phase mobile change la nature des interactions entre la phase stationnaire et les LI. Avec $n = 6$, la limite de détection est de 45 nmol et 2 nmol avec et sans NaCl à 0,01M⁷⁷. Or avec nos systèmes biphasiques aqueux//LI et des solutions d'acides de concentrations supérieures à 0,01 M, des développements expérimentaux rigoureux doivent être mis en place afin d'optimiser ces techniques de chromatographies.

1.2.4 Les méthodes spectroscopiques

Différentes méthodes spectroscopiques sont utilisées afin de définir la stœchiométrie des complexes métalliques extrait par les LI. La structure interne des LI peut aussi être étudiée avec des techniques spectroscopiques.

1.2.4.1 Spéciation des espèces extraites

La technique de rayon X Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) est utilisée pour étudier la structure des ions métalliques hydratés et solvatés en solution ou avec des cristaux. La technologie EXAFS a la capacité unique de caractériser les structures au niveau atomique autour de l'atome central ⁷⁸. Denecke *et al* ont étudié la structure cristalline de l'uranium (IV) et de deux acides carboxyliques afin de différencier les coordinations bidentate et monodentate ⁷⁹.

L'EXAFS est appliqué à l'investigation de la sphère de coordination des complexes d'uranyle avec les LI et/ou ligands et/ou les ions nitrates et H_3O^+ afin de déterminer la stœchiométrie des complexes ^{80,81}. Ces échantillons ont aussi été analysés par spectrophotométrie UV-vis. Ces deux techniques sont sensibles à l'environnement local de l'uranium et fournissent plusieurs types d'informations, en particulier lorsqu'il s'agit de mélanges de complexes en solution. L'absorption UV-visible dépend du coefficient d'absorption molaire des différentes espèces en solution, et celles qui n'absorbent pas ou ont une faible absorbance seront difficilement détectées et peuvent être cachées par des espèces moins concentrées mais plus absorbantes. Par contre, l'EXAFS est sensible à tous les atomes présents dans les sphères de coordination de l'uranyle, et donne, dans le cas d'un mélange de complexes, une moyenne des nombres de coordination correspondants ⁸⁰.

1.2.4.2 Structure interne des liquides ioniques

Des études en ATR-FTIR ont été réalisées sur les deux LI $[C_4mim]BF_4$ et $[C_4mim]I$. Les spectres en infrarouge montrent une signature entre 2800 et 3000 cm^{-1} pour les modes de vibrations de la chaîne alkyl et entre 3000 et 3200 cm^{-1} pour les élongations des C(H) du cycle imidazolium ⁸². Des observations similaires ont été faites sur la série des LI de type $[C_nmim][Tf_2N]$ ⁸³. Ces mesures ont été effectués avec des LI exempte d'eau. Dès qu'ils contiennent de l'eau, les vibrations OH sont observées entre 3000 et 3500 cm^{-1} et recouvre la plage des élongations C(H) du cycle imidazolium ⁸⁴. Pour pallier cet inconvénient, D_2O peut remplacer H_2O . Sinon la technique Raman peut être utilisée dans une fenêtre de longueur d'onde 560 à 680 cm^{-1} où l'eau interfère moins ⁸².

La structure des liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $1 \leq n \leq 10$ a été étudiée avec la technique de diffusion des rayons X en particulier « small - wide angle xray scattering » (SWAXS) par O. Russina *et al* ^{85,86}. Cette technique permet de mesurer les fluctuations des densités électroniques dans un espace de quelques angströms à plusieurs nanomètres. Ainsi un « pseudo ordre » a été mis en évidence avec des régions apolaires dont la taille augmente lorsque n croit. Néanmoins, ces études ont été menées sur des LI purs et secs et aucune avec ces mêmes LI chargés en eau ou issus des systèmes biphasiques aqueux//LI.

1.3 OBJECTIFS DE LA THESE

L'optimisation de ces processus d'extraction et de purification nécessite une compréhension détaillée du comportement entre les phases aqueuses et les LI. Malgré les contributions à la caractérisation des solubilités mutuelles entre l'eau et les LI hydrophobes, il existe encore de nombreuses lacunes en ce qui concerne la connaissance et la compréhension des équilibres entre les solutions acides et les LI. La Fig 4 indique des processus d'extraction de l'ion uranyle plus complexes avec le $[C_4mim][Tf_2N]$ qu'avec le n – dodécane d'où la nécessité de doser tous les ions y compris le cation et l'anion du LI en solution aqueuses.

Les critères de sélection d'une méthode pour l'étude d'un système donné sont, par exemple, la disponibilité du matériel, la facilité de mise en œuvre de la technique, les limites de détection... Dans le cadre de nos projets, les concentrations en acide permettent de doser simplement les H_3O^+ et leurs anions respectifs avec des méthodes de dosages classiques. Cependant, la titration du cation et de l'anion du LI en solutions aqueuses s'avère compliquer à cause des concentrations élevées en acide qui peuvent influencer et interférer sur les mesures d'absorbance ou de temps de rétention. Il a donc été nécessaire de développer une technique d'analyse qui s'affranchit de la matrice acide tout en étant relativement facile à mettre en œuvre et avec des performances suffisantes pour détecter et mesurer la concentration en cations et anions du LI dans ces solutions. L'intérêt des LI étudiés est que le cation peut être analysé en RMN 1H et l'anion en RMN ^{19}F . J'ai donc proposé de développer la Résonance Magnétique Nucléaire quantitative appliquée aux dosages des cations et anions des LI en solution. Je décrirai le développement de la méthode et les résultats obtenus dans le chapitre I.

La structure des LI purs et secs ou saturés en eau a été amplement étudiée à l'aide de techniques spectroscopiques performantes décrites précédemment ou par simulation moléculaire. Néanmoins, ces techniques n'ont pas été utilisées pour l'étude des systèmes biphasiques aqueux//LI dans le cadre de l'ELL de cations métalliques. La RMN à une et deux dimensions est un outil d'investigation qui permet d'évaluer les interactions ioniques au sein même des liquides ioniques. Dans le chapitre II, je décrirai les expériences de RMN à une et deux dimensions conduites pour la série $[C_nmim][Tf_2N]$ $n = 2, 4, 6, 8$ et $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$ purs et secs. Puis avec la même méthodologie, sur la phase LI des systèmes biphasiques aqueux//LI constituées d'acide nitrique, chlorhydrique, d'acide N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $H[Tf_2N]$ et de $[C_4mim][Tf_2N]$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Asrami, M. R.; Tran, N. N.; Nigam, K. D. P.; Hessel, V. Solvent Extraction of Metals: Role of Ionic Liquids and Microfluidics. *Separation and Purification Technology* **2021**, *262*, 118289. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118289>.
- (2) Ola, P. D.; Matsumoto, M. Metal Extraction with Ionic Liquids-Based Aqueous Two-Phase System. In *Recent Advances in Ionic Liquids*; Rahman, M. M., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77286>.
- (3) Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C.; Choppin, G. R. *Solvent Extraction Principles and Practice*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 2004.
- (4) Moldoveanu, S.; David, V. Chapter 6 - Solvent Extraction. In *Modern Sample Preparation for Chromatography*; Moldoveanu, S., David, V., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2015; pp 131–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-54319-6.00006-2>.
- (5) Regel-Rosocka, M.; Wisniewski, M. Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions. In *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*; Handy, S., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2011. <https://doi.org/10.5772/23909>.
- (6) A. Tremel; M. Mench. Le Thallium Dans Les Sols et Les Végétaux Supérieurs. I. Le Thallium Dans Les Sols. *Agronomie* **1997**, *17* (4), 195–204. <https://doi.org/10.1051/agro:19970401>.
- (7) A. Tremel; M. Mench. Le Thallium Dans Les Sols et Les Végétaux Supérieurs. II. Le Thallium Dans Les Végétaux Supérieurs. *Agronomie* **1997**, *17* (5), 261–269. <https://doi.org/10.1051/agro:19970501>.
- (8) Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. 1.29 - Ligand Reactivity: General Introduction. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Pergamon: Oxford, 2003; pp 585–594. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/01154-3>.
- (9) Paiva, A. P.; Malik, P. Recent Advances on the Chemistry of Solvent Extraction Applied to the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Wastes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2004**, *261* (2), 485–496. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000034890.23325.b5>.
- (10) Schaeffer, N.; Passos, H.; Billard, I.; Papaiconomou, N.; Coutinho, J. A. P. Recovery of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Using Unconventional Solvents Based on Ionic Liquids. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *48* (13–15), 859–922. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1477417>.
- (11) Sengupta, A.; Murali, M. S.; Thulasidas, S. K.; Mohapatra, P. K. Solvent System Containing CMPO as the Extractant in a Diluent Mixture Containing N-Dodecane and Isodecanol for Actinide Partitioning Runs. *Hydrometallurgy* **2014**, *147–148*, 228–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.014>.
- (12) Mahajan, G. R.; Prabhu, D. R.; Manchanda, V. K.; Badheka, L. P. Substituted Malonamides as Extractants for Partitioning of Actinides from Nuclear Waste Solutions. *Waste manage.* **1998**, *18* (2), 125–133. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00015-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00015-4).
- (13) Bell, K.; Geist, A.; McLachlan, F.; Modolo, G.; Taylor, R.; Wilden, A. Nitric Acid Extraction into TODGA. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 152–159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.026>.

- (14) Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Development of a TODGA Based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests. *Solvent Extr. Ion. Exch.* **2007**, *25* (6), 703–721. <https://doi.org/10.1080/07366290701634578>.
- (15) Joshi, D. R.; Adhikari, N. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J. Pharm. Res. Int.* **2019**, *28* (3), 1–18. <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>.
- (16) Diab, S.; Mytis, N.; Boudouvis, A. G.; Gerogiorgis, D. I. Process Modelling, Design and Technoeconomic Liquid–Liquid Extraction (LLE) Optimisation for Comparative Evaluation of Batch vs. Continuous Pharmaceutical Manufacturing of Atropine. *Comput. chem. Eng.* **2019**, *124*, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.12.028>.
- (17) Bart, J. C. J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. 3 - Oleochemical Sources: Basic Science, Processing and Applications of Oils. In *Biodiesel Science and Technology*; Bart, J. C. J., Palmeri, N., Cavallaro, S., Eds.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing, 2010; pp 62–113. <https://doi.org/10.1533/9781845697761.62>.
- (18) Jahirul, M. I.; Brown, J. R.; Senadeera, W.; Ashwath, N.; Laing, C.; Leski-Taylor, J.; Rasul, M. G. Optimisation of Bio-Oil Extraction Process from Beauty Leaf (*Calophyllum Inophyllum*) Oil Seed as a Second Generation Biodiesel Source. *Procedia Chem.* **2013**, *56*, 619–624. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.168>.
- (19) Poole, C. F. Chapter 2 - Solvent Selection for Liquid-Phase Extraction. In *Liquid-Phase Extraction*; Poole, C. F., Ed.; Handbooks in Separation Science; Elsevier, 2020; pp 45–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00002-5>.
- (20) Riddick, J. A.; Bunger, W. B. *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification*, Wiley-Interscience.; New York, 1970; Vol. II.
- (21) Luning Prak, D. J.; Cowart, J. S.; Simms, G. R. Physical Properties of Binary Mixtures of N-Dodecane and Various Ten-Carbon Aromatic Compounds (2-Methyl-1-Phenylpropane, 2-Methyl-2-Phenylpropane, 2-Phenylbutane, and 1,3-Diethylbenzene): Densities, Viscosities, Speeds of Sound, Bulk Moduli, Surface Tensions, and Flash Points at T = (293.15–333.15) K and 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65* (8), 3941–3954. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00280>.
- (22) Isken, S.; Heipieper, H. J. Toxicity of Organic Solvents to Microorganisms. In *Encyclopedia of Environmental Microbiology*; American Cancer Society, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471263397.env264>.
- (23) Prat, D.; Pardigon, O.; Flemming, H.-W.; Letestu, S.; Ducandas, V.; Isnard, P.; Guntrum, E.; Senac, T.; Ruisseau, S.; Cruciani, P.; Hosek, P. Sanofi's Solvent Selection Guide: A Step Toward More Sustainable Processes. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17* (12), 1517–1525. <https://doi.org/10.1021/op4002565>.
- (24) Chemat, F.; Abert Vian, M.; Ravi, H. K.; Khadhraoui, B.; Hilali, S.; Perino, S.; Fabiano Tixier, H. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. *Molecules* **2019**, *24* (16), 1–27. <https://doi.org/10.3390/molecules24163007>.
- (25) Nasirpour, N.; Mohammadpourfard, M.; Heris, S. [Zeinali. Ionic Liquids: Promising Compounds for Sustainable Chemical Processes and Applications. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *160*, 264–300. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>.

- (26) Isoaari, P.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. Ionic Liquid-Based Water Treatment Technologies for Organic Pollutants: Current Status and Future Prospects of Ionic Liquid Mediated Technologies. *Sci. Total Environ.* **2019**, *690*, 604–619. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.421>.
- (27) 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.; Widegren, J. A. The Distillation and Volatility of Ionic Liquids. *Nature* **2006**, *439* (7078), 831–834. <https://doi.org/10.1038/nature04451>.
- (28) Fox, D. M.; Gilman, J. W.; Morgan, A. B.; Shields, J. R.; Maupin, P. H.; Lyon, R. E.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. Flammability and Thermal Analysis Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (16), 6327–6332. <https://doi.org/10.1021/ie800665u>.
- (29) Del Sesto, R. E.; McCleskey, T. M.; Macomber, C.; Ott, K. C.; Koppisch, A. T.; Baker, G. A.; Burrell, A. K. Limited Thermal Stability of Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids. *Thermochim. Acta* **2009**, *491* (1), 118–120. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.02.023>.
- (30) Villanueva, M.; Coronas, A.; García, J.; Salgado, J. Thermal Stability of Ionic Liquids for Their Application as New Absorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (45), 15718–15727. <https://doi.org/10.1021/ie401656e>.
- (31) Liaw, H.-J.; Huang, S.-K.; Chen, H.-Y.; Liu, S.-N. Reason for Ionic Liquids to Be Combustible. *Procedia Chem.* **2012**, *45*, 502–506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.193>.
- (32) Vicent-Luna, J. M.; Dubbeldam, D.; Gómez-Álvarez, P.; Calero, S. Aqueous Solutions of Ionic Liquids: Microscopic Assembly. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (3), 380–386. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.201501022>.
- (33) Ansari, S. A.; Liu, L.; Rao, L. Binary Lanthanide(III)/Nitrate and Ternary Lanthanide(III)/Nitrate/Chloride Complexes in an Ionic Liquid Containing Water: Optical Absorption and Luminescence Studies. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2907–2914. <https://doi.org/10.1039/C4DT03479A>.
- (34) Berthod, A.; Ruiz-Angel, M. J.; Huguet, S. Nonmolecular Solvents in Separation Methods: Dual Nature of Room Temperature Ionic Liquids. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (13), 4071–4080. <https://doi.org/10.1021/ac050304+>.
- (35) Freire, M. G.; Santos, L. M. N. B. F.; Fernandes, A. M.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M. An Overview of the Mutual Solubilities of Water–Imidazolium-Based Ionic Liquids Systems. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *261* (1), 449–454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.033>.
- (36) Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M. J.; Carda-Broch, S. Recent Advances on Ionic Liquid Uses in Separation Techniques. *J. Chromatogr. A* **2018**, *1559*, 2–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>.
- (37) Tereshatov, E. E.; Boltoeva, M. Y.; Mazan, V.; Volia, M. F.; Folden, C. M. Thallium Transfer from Hydrochloric Acid Media into Pure Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (9), 2311–2322. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b08924>.
- (38) Martins, M. A. R.; Neves, C. M. S. S.; Kurnia, K. A.; Carvalho, P. J.; Rocha, M. A. A.; Santos, L. M. N. B. F.; Pinho, S. P.; Freire, M. G. Densities, Viscosities and Derived Thermophysical Properties of Water-Saturated Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Fluid*

- Phase Equilib.* **2016**, *407*, 188–196.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.023>.
- (39) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (13), 6103–6110. <https://doi.org/10.1021/jp044626d>.
- (40) Mazan, V.; Billard, I.; Papaiconomou, N. Experimental Connections between Aqueous–Aqueous and Aqueous–Ionic Liquid Biphasic Systems. *RSC Adv.* **2014**, *4* (26), 13371–13384. <https://doi.org/10.1039/C4RA00645C>.
- (41) Dietz, M. L. Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where Do We Stand? *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41* (10), 2047–2063. <https://doi.org/10.1080/01496390600743144>.
- (42) Singh, S. K.; Savoy, A. W. Ionic Liquids Synthesis and Applications: An Overview. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *297*, 112038. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>.
- (43) Zhao, H.; Xia, S.; Ma, P. Use of Ionic Liquids as ‘Green’ Solvents for Extractions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, *80* (10), 1089–1096. <https://doi.org/10.1002/jctb.1333>.
- (44) Vaudano, A. Le Procédé PUREX. CEA.
- (45) Irish, E. R.; Reas, W. H. *The PUREX process - A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium*; HW-49483A; General Electric, 1957.
- (46) Dai, S.; H. Ju, Y.; E. Barnes, C. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, No. 8, 1201–1202. <https://doi.org/10.1039/A809672D>.
- (47) Shimojo, K.; Kurahashi, K.; Naganawa, H. Extraction Behavior of Lanthanides Using a Diglycolamide Derivative TODGA in Ionic Liquids. *Dalton Trans.* **2008**, No. 37, 5083–5088. <https://doi.org/10.1039/B810277P>.
- (48) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of Uranium (VI) by 1.1M Tri-n-Butylphosphate/Ionic Liquid and the Feasibility of Recovery by Direct Electrodeposition from Organic Phase. *J. Alloys. Compd.* **2008**, *448* (1), 104–108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.115>.
- (49) Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. Anion Concentration-Dependent Partitioning Mechanism in the Extraction of Uranium into Room-Temperature Ionic Liquids. *Talanta* **2008**, *75* (2), 598–603. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.051>.
- (50) Billard, I.; Ouadi, A.; Jobin, E.; Champion, J.; Gaillard, C.; Georg, S. Understanding the Extraction Mechanism in Ionic Liquids: UO₂²⁺/HNO₃/TBP/C₄-MimTf₂N as a Case Study. *Solvent Extr. Ion. Exch.* **2011**, *29* (4), 577–601. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.566494>.
- (51) Panja, S.; Mohapatra, P. K.; Tripathi, S. C.; Gandhi, P. M.; Janardan, P. A Highly Efficient Solvent System Containing TODGA in Room Temperature Ionic Liquids for Actinide Extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *96*, 289–295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.015>.
- (52) Mohapatra, P. K.; Kandwal, P.; Iqbal, M.; Huskens, J.; Murali, M. S.; Verboom, W. A Novel CMPO-Functionalized Task Specific Ionic Liquid: Synthesis, Extraction and

- Spectroscopic Investigations of Actinide and Lanthanide Complexes. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (13), 4343–4347. <https://doi.org/10.1039/C3DT32967D>.
- (53) Bonnaffé-Moity, M.; Ouadi, A.; Mazan, V.; Miroshnichenko, S.; Ternova, D.; Georg, S.; Sypula, M.; Gaillard, C.; Billard, I. Comparison of Uranyl Extraction Mechanisms in an Ionic Liquid by Use of Malonamide or Malonamide-Functionalized Ionic Liquid. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (25), 7526–7536. <https://doi.org/10.1039/C2DT12421A>.
- (54) Rodríguez-Mercado, J. J.; Altamirano-Lozano, M. A. Genetic Toxicology of Thallium: A Review. *Drug Chem. Toxicol.* **2013**, 36 (3), 369–383. <https://doi.org/10.3109/01480545.2012.710633>.
- (55) Liu, J.; Luo, X.; Sun, Y.; Tsang, D. C. W.; Qi, J.; Zhang, W.; Li, N.; Yin, M.; Wang, J.; Lippold, H.; Chen, Y.; Sheng, G. Thallium Pollution in China and Removal Technologies for Waters: A Review. *Environ. Int.* **2019**, 126, 771–790. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.076>.
- (56) IUPAC - NIST. Solubility Database NIST Standard Reference Database 106. *version 1.1* **2012**. <https://doi.org/10.184/T4QC79>.
- (57) Roddy, J. W.; Coleman, C. F. Solubility of Water in Hydrocarbons as a Function of Water Activity. *Talanta* **1968**, 15 (11), 1281–1286. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-9140\(68\)80050-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-9140(68)80050-5).
- (58) Sutton, C.; Calder, J. A. Solubility of Higher-Molecular-Weight Normal-Paraffins in Distilled Water and Sea Water. *Environ. Sci. Technol.* **1974**, 8 (7), 654–657. <https://doi.org/10.1021/es60092a007>.
- (59) Schatzberg, P. Solubility of Water in Several Normal Alkanes from C7 to C16. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67 (4), 776–779. <https://doi.org/10.1021/j100798a014>.
- (60) Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Gardas, R. L.; Marrucho, I. M.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Mutual Solubilities of Water and the [Cnmim][Tf2N] Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112 (6), 1604–1610. <https://doi.org/10.1021/jp7097203>.
- (61) Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P. Ion Specific Effects on the Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (1), 202–211. <https://doi.org/10.1021/jp8080035>.
- (62) Billard, I.; Ouadi, A.; Gaillard, C. Liquid–Liquid Extraction of Actinides, Lanthanides, and Fission Products by Use of Ionic Liquids: From Discovery to Understanding. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 400 (6), 1555–1566. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4478-x>.
- (63) Makanyire, T.; Sanchez-Segado, S.; Jha, A. Separation and Recovery of Critical Metal Ions Using Ionic Liquids. *Advances in Manufacturing* **2016**, 4 (1), 33–46. <https://doi.org/10.1007/s40436-015-0132-3>.
- (64) Domańska, U.; Rękawek, A. Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of Solution Chemistry* **2009**, 38 (6), 739–751. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9402-7>.
- (65) Nelms, S. N. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook Mass Spectrometry Handbook*; Blackwell Publishing, CRC Press LLC, 2005.

- (66) Buess-Herman, C.; Dauchot, J.; Doneux, T. *Cimie Analytique*, 3^{ème} édition.; De Boeck supérieur, 2015.
- (67) Rodier, J.; Legube, B.; Merlet, N. *L'analyse de l'eau*; Dunod, 2016.
- (68) Fisher, K. Neues Verfahren Zur Madanalytischen Bestimmung Des Wassergehaltes von Flüssigkeiten Und Festen Korpern. *Angew. Chem.* **1935**, 394–396. <https://doi.org/10.1002/ange.19350482605>.
- (69) Bruttel, P.; Schlink, R. Water Determination by Karl Fischer Titration. Metrohm 2006.
- (70) Mazan, V.; Boltoeva, M. Y.; Tereshatov, E. E.; Folden III, C. M. Mutual Solubility of Water and Hydrophobic Ionic Liquids in the Presence of Hydrochloric Acid. *RCS Adv.* **2016**, 6 (61), 56260–56270. <https://doi.org/10.1039/C6RA06791C>.
- (71) Beaulieu, J. J.; Tank, J. L.; Kopacz, M. Sorption of Imidazolium-Based Ionic Liquids to Aquatic Sediments. *Chemosphere* **2008**, 70 (7), 1320–1328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.046>.
- (72) Gaillard, C.; Mazan, V.; Georg, S.; Klimchuk, O.; Sypula, M.; Billard, I.; Schurhammer, R.; Wipff, G. Acid Extraction to a Hydrophobic Ionic Liquid: The Role of Added Tributylphosphate Investigated by Experiments and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (15), 5187–5199. <https://doi.org/10.1039/C2CP40129K>.
- (73) Rouessac, F.; Rouessac, A. *Analyse Chimique, Méthodes et Techniques Instrumentales*; Dunod, 2009.
- (74) Ma, Y.; Gao, W.; Yu, H.; Li, M. Rapid Method for Determination of Homologue Imidazolium Ionic Liquid Cations by Ion-Pair Chromatography Using a Monolithic Column. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2014**, 37 (1), 73–87. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.734000>.
- (75) Liu, Y.; Ma, Y.; Yu, H.; An, Y. Rapid Determination of Pyrrolidinium Cations by Ion-Pair Chromatography With Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Chromatographic Science* **2018**, 56 (3), 202–208. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx100>.
- (76) Stepnowski, P.; Müller, A.; Behrend, P.; Ranke, J.; Hoffmann, J.; Jastorff, B. Reversed-Phase Liquid Chromatographic Method for the Determination of Selected Room-Temperature Ionic Liquid Cations. *Journal of Chromatography A* **2003**, 993 (1), 173–178. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00322-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00322-4).
- (77) Ruiz-Angel, M. J.; Berthod, A. Reversed Phase Liquid Chromatography of Alkyl-Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1113 (1), 101–108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.124>.
- (78) Wen, C.; Sun, L.; Zhang, W.; Liu, W.; Terry, J.; Wright, J.; Yacout, A. M.; He, X.; Yun, D.; Gu, L. Combined EXAFS and MD Study to Elucidate Defect Behaviors and Stage IV Recovery Mechanism in Heavy Ion Irradiated Molybdenum. *Materialia* **2021**, 16, 101058. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101058>.
- (79) Denecke, M. A.; Reich, T.; Bubner, M.; Pompe, S.; Heise, K. H.; Nitsche, H.; Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Shuh, D. K. Determination of Structural Parameters of Uranyl Ions Complexed with Organic Acids Using EXAFS. *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 271–273, 123–127. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00038-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00038-3).

- (80) Gaillard, C.; Chaumont, A.; Billard, I.; Hennig, C.; Ouadi, A.; Wipff, G. Uranyl Coordination in Ionic Liquids: The Competition between Ionic Liquid Anions, Uranyl Counterions, and Cl⁻ Anions Investigated by Extended X-Ray Absorption Fine Structure and UV-Visible Spectroscopies and Molecular Dynamics Simulations. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (12), 4815–4826. <https://doi.org/10.1021/ic061864+>.
- (81) Gaillard, C.; Klimchuk, O.; Ouadi, A.; Billard, I.; Hennig, C. Evidence for the Formation of UO₂(NO₃)₄²⁻ in an Ionic Liquid by EXAFS. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (18), 5476–5479. <https://doi.org/10.1039/C2DT30205E>.
- (82) Jeon, Y.; Sung, J.; Seo, C.; Lim, H.; Cheong, H.; Kang, M.; Moon, B.; Ouchi, Y.; Kim, D. Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (15), 4735–4740. <https://doi.org/10.1021/jp7120752>.
- (83) Garaga, M. N.; Nayeri, M.; Martinelli, A. Effect of the Alkyl Chain Length in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids on Inter-Molecular Interactions and Rotational Dynamics: A Combined Vibrational and NMR Spectroscopic Study. *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 169–177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.055>.
- (84) Y. Maréchal. Infrared Spectra of Water. II : Dynamics of H₂O(D₂O) Molecules. *J. Phys. II France* **1993**, *3* (4), 557–571. <https://doi.org/10.1051/jp2:1993151>.
- (85) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.; Xiao, D.; Jr, L. G. H.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L.; Pleckhova, N.; Seddon, K. R. Morphology and Intermolecular Dynamics of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethane)Sulfonylamide Ionic Liquids: Structural and Dynamic Evidence of Nanoscale Segregation. *J. Phys. Condens. Matter.* **2009**, *21* (42), 424121. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424121>.
- (86) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R. Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/jz201349z>.

CHAPITRE I :

**LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE QUANTITATIVE
APPLIQUEE AUX DOSAGES DES CATIONS ET ANIONS DES
LIQUIDES IONIQUES DES SYSTEMES BIPHASIQUES
AQUEUX//LIQUIDE IONIQUE**

1.1 INTRODUCTION

Les systèmes biphasiques aqueux sont formés à partir de deux solutions de polymères, ou d'une solution d'un polymère et d'une solution contenant un sel ou bien de deux solutions de sels. Chacune de ces solutions initialement homogènes peuvent former, après mélange, dans certaines conditions (nature du sel, concentration...) deux phases immiscibles séparées par un ménisque. Par exemple, des solutions aqueuses de $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ avec $n = 4, 6$ et 8 et des sels de K_3PO_4 ou K_2CO_3 dans les conditions de concentration optimales forment des systèmes biphasiques ¹. Les sels de $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ avec $n = 4, 6$ et 8 sont des liquides ioniques par définition, dans ce cas les systèmes obtenus sont appelés biphasiques aqueux//liquide ionique. D'autres systèmes de ce type sont formés avec le $[C_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ soluble dans l'eau et des solutions de NaCl , CsCl ou SrCl ². Les exemples précédents montrent que la nature des sels et leurs concentrations en solution aqueuse influencent la formation de ces systèmes biphasiques. S. Lewith et F. Hofmeister ont été les premiers à décrire l'effet des cations et anions sur la solubilité des protéines d'œuf dissoutes dans l'eau ³. Ils ont dégagé des tendances en fonction de la nature de l'ion sur la précipitation ou non des protéines. Par la suite le champ d'investigation a été élargi à d'autres protéines, colloïdes et polymères en solution ⁴. Différentes théories ont démontrées que les forces électrostatiques et l'hydratation des ions en solution sont les facteurs importants pour la formation des systèmes biphasiques aqueux ⁵⁻⁷.

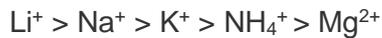
Dans le cas du procédé d'ELL, les systèmes choisis sont forcément deux phases immiscibles. Néanmoins, les transferts de matière des systèmes biphasiques aqueux//LI utilisés avec l'ELL de l'ion uranyle ou du thallium sont plus complexes qu'avec les systèmes biphasique aqueux//solvants moléculaires, les ions du liquide ionique étant susceptibles, par exemple, de participer à la neutralité des phases en diffusant dans la phase aqueuse. Dans cette étude, je souhaite appréhender les interactions de quelques LI hydrophobes avec les acides minéraux afin de comprendre les transferts de matières entre les solutions acides et les LI qui ont un impact sur l'ELL des ions métalliques et d'en ressortir une tendance similaire à la série de Hofmeister.

1.1.1 La série de Hofmeister

S. Lewith contemporain de F. Hofmeister a décrit en solution, la précipitation sélective de la globuline puis de l'albumine, deux protéines contenues dans le sang, en fonction de la nature des solutions de sels de magnésium, acétate, chlorures et nitrates ajoutés. Puis, en 1888, Hofmeister a complété ces séries ayant des effets sur la solubilité des protéines d'œuf et (il a été découvert plus tard) sur la stabilité de leur structure secondaire et tertiaire. L'efficacité est jugée par la concentration en sel à partir de laquelle la protéine d'œuf précipite^{3,8}. La série des anions combinés avec des cations identiques, suit l'ordre :



Et celle des cations associés avec un anion identique :



En d'autres termes le sel de Li_2SO_4 a un impact plus important sur la précipitation des protéines d'œuf contrairement au sel de NaClO_4 . Hofmeister avait déjà l'intuition que la nature de l'ion influait sur sa sphère de solvatation et sur sa dissociation en fonction de la concentration. Depuis cette démarche a été plusieurs fois revisitée et la liste des d'ions augmentée⁵⁻⁷.

1.1.2 L'effet de « salting out » et de « salting in »

Lorsqu'un non-électrolyte comme l'éthanol ou le sucre est dissous dans l'eau, l'ajout d'un électrolyte peut avoir deux impacts : le non-électrolyte peut précipiter ou rester dissous. Avec le premier cas on parle de « salting out » et dans le deuxième cas de « salting in »⁷. Le « salting in » est le phénomène de l'augmentation, avec la concentration en sel, de la solubilité dans l'eau du non électrolyte. Il est généralement observé avec des faibles forces ioniques en solutions aqueuses. Contrairement à l'effet de « salting in », l'effet de « salting out » se produit dans des solutions aqueuses de forces ioniques élevées qui réduisent la solubilité du non électrolyte entraînant sa précipitation. Une méthode pour contrôler la précipitation consiste à utiliser les effets de divers sels et de leurs concentrations respectives. La capacité d'un sel à induire une précipitation sélective dépend de nombreuses interactions avec l'eau et les solutés. Les recherches menées par Franz Hofmeister ont permis de classer les différents anions et cations en fonction de leur capacité de « salting in » ou de « salting out » comme décrit précédemment.

La physico-chimie des électrolytes en solution est essentiellement conduite par les forces électrostatiques et l'hydratation des ions. La géométrie des ions joue un rôle important. Les anions comme les halogénures et la majorité des cations sont sphériques et les interactions produites sont isotropes. Par contre avec des anions comme les nitrates, perchlorate, acétate qui ne sont pas sphériques, induisent des isotropies de polarisation. Ainsi, les interactions avec d'autres ions ou molécules d'eau dépendent de la direction d'approche. L'effet de la géométrie de ces ions est à prendre en compte afin d'expliquer les différents effets électrostatiques en solution⁵.

1.1.3 Approche thermodynamique

Plusieurs études thermodynamiques ont été réalisées afin d'approfondir les impacts des électrolytes sur la solubilité des protéines⁶, des hydrocarbures ou oligoamides⁹. L'énergie

d'hydratation reflète les interactions entre les ions et les molécules d'eau. Les valeurs des énergies d'hydratation sont listées dans le Tableau 1.1. Ces valeurs ont été calculées de manières empiriques en considérant le rayon de l'atome ^{10,11} et l'inverse de la racine cubique du volume des ions ¹² à l'état cristallin.

Ions	$\Delta H_{hyd}^{\circ} \text{kJmol}^{-1}$ ¹⁰	$\Delta H_{hyd}^{\circ} \text{kJmol}^{-1}$ ¹¹	$\Delta H_{hyd}^{\circ} \text{kJmol}^{-1}$ ¹²
H ⁺	-1091	/	-1150
Cl ⁻	-381	-369	-319,5
NO ₃ ⁻	-314	-328	-411,0
ClO ₄ ⁻	-229	-244	-222,2

Tableau 1.1 : enthalpies d'hydratation dans l'eau des cations et anions des acides minéraux utilisés dans nos études.

Les valeurs sont similaires et suivent l'ordre de la série de Hofmeister sauf pour l'anion nitrate. En fait la compréhension des différentes interactions des électrolytes en solution aqueuse est complexe et nécessite un important apport de données expérimentales.

1.1.4 Effets de la nature des électrolytes sur les systèmes biphasiques aqueux//LI

Mara G. Freire *et al* ont étudié les effets de solutions aqueuses contenant des sels de chlorure avec différents cations et des sels de sodium avec différents anions sur la solubilité de [C₄mim][Tf₂N] ¹³. Les concentrations des solutions aqueuses varient de 0 à 1,5 M. La solubilité du liquide ionique dans les phases aqueuses a été mesurée par UV-vis à la longueur d'onde de 211 nm. L'eau extraite par le LI a été mesurée par la méthode de Karl Fisher. Dans le cas des sels de chlorures composés des cations Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Li⁺ et K⁺ à des concentrations de 1.5 M la solubilité de [C₄mim][Tf₂N] dans la phase aqueuse augmente dans l'ordre Sr²⁺ < Ca²⁺ < Mg²⁺ < Na⁺ < Li⁺ ≈ K⁺. Quant aux sels de sodium composés des anions Cl⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, CH₃COO⁻, CO₃²⁻ et SO₄²⁻, à des concentrations de 1.5 M la solubilité de [C₄mim][Tf₂N] dans la phase aqueuse croit dans l'ordre CO₃²⁻ < SO₄²⁻ < H₂PO₄⁻ < CH₃COO⁻ ≈ HSO₄⁻ < Cl⁻. La teneur en eau fluctue entre 1,1 et 1,4 % dans [C₄mim][Tf₂N] quelle que soit la teneur et la nature du sel.

Dupont *et al* ont étudié les systèmes biphasiques aqueux//liquide ionique composés de solutions de sels de sodium avec les anions ClO₄⁻, I⁻, NO₃⁻, Br⁻ et Cl⁻ et le liquide ionique trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluorométhanésulfonyl)imide soit [P_{666,14}][Tf₂N] parmi une série de LI d'un cation identique et d'anions différents. Ce liquide ionique est très hydrophobe et le cation est insoluble dans l'eau. L'échange de l'anion de la solution aqueuse

avec $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ de $[\text{P}_{666,14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ décroît dans l'ordre $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ et suit l'ordre de la série des anions décrite par Hofmeister. L'anion ClO_4^- est le plus hydrophobe des cinq et préfère être dans la phase LI tandis que Cl^- plus hydrophile préfère rester dans la phase aqueuse. Le comportement de l'anion nitrate est intermédiaire entre le perchlorate et le chlorure [1]. Les Fig 1.1 et 1.2 décrivent les échanges du système biphasique $\text{NaX}/[\text{P}_{666,14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- et ClO_4^- . Naert *et al* ont réalisé le même type d'étude avec $[\text{P}_{666,14}]\text{X}$ dont $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, NO_3^- , et Cl^- . Le liquide ionique $[\text{P}_{666,14}]\text{ClO}_4^-$ n'échange pas son anion lorsqu'il est mis en contact avec des solutions aqueuses de sodium dont les anions sont I^- , NO_3^- , et Cl^- tandis que $[\text{P}_{666,14}]\text{Cl}$ échange son anion avec les anions ClO_4^- , I^- et NO_3^- ¹⁴.

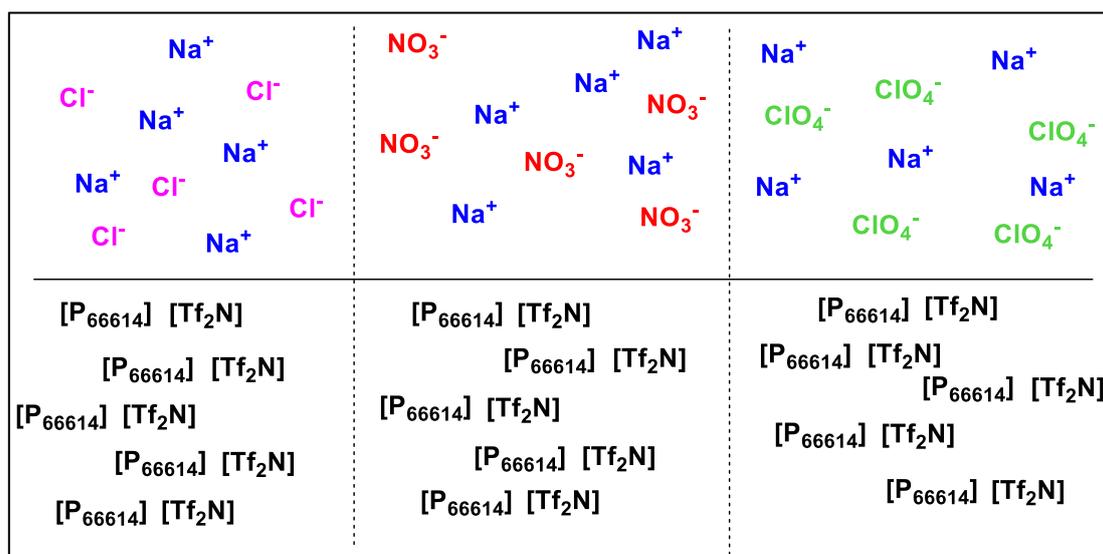


Fig 1.1 : systèmes d'ELL composés du liquide ionique $[\text{P}_{666,14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et les solutions de sels de sodium avec, Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- à l'état initial

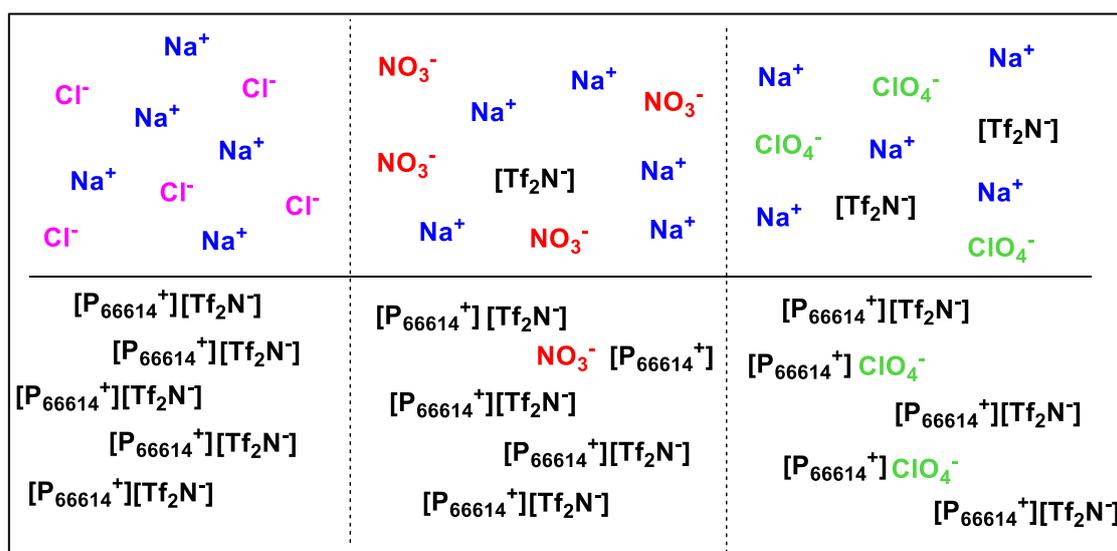


Fig 1.2 systèmes d'ELL composés du liquide ionique $[\text{P}_{666,14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et les solutions de sels de sodium avec, Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- à l'équilibre

L'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ possède une configuration cylindrique, sa densité de charge est faible ce qui lui donne un caractère hydrophobe ^{4,15}. L'anion ClO_4^- possède une forme tétraédrique en solution aqueuse ¹⁶ et est néanmoins moins hydrophobe que l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ⁴. L'anion nitrate a une configuration en forme de triangle qui en solution aqueuse peut se déformer. Quant à l'anion chlorure, celui-ci étant sphérique sa densité de charge est plus importante et le rend plus hydrophile. L'échange d'anion en solution aqueuse avec un liquide ionique s'effectue dans l'ordre croissant suivant : $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ⁴. Ce classement d'un comportement hydrophile vers un comportement hydrophobe est une conséquence de la densité de charge de l'anion qui induit une différence de sphère d'hydratation ^{4,9}. Les enthalpies d'hydratation qui en résultent suivent la même tendance pour les anions Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- . Le Tableau 1.1 donne les valeurs des enthalpies d'hydratation pour les anions qui figurent dans cette étude et les ions hydronium.

Ces différentes études ont démontré l'influence de la nature et des concentrations des solutions salées sur la miscibilité des LI ainsi que des transferts d'ions entre les deux phases. Néanmoins les échanges entre des solutions d'acides concentrées et les LI n'ont pas été étudiés, mis à part les travaux de Mara G. Freire *et al* avec des solutions d'HCl jusqu'à des concentrations de 1,5 M ¹³. Or, les procédés d'ELL des ions métalliques nécessitent des concentrations en acides dépassant souvent 1,5 M. L'objet des travaux est de comprendre les échanges entre des LI hydrophobes et les solutions d'acides minéraux avec des concentrations élevées. En effet, le manque de données expérimentales implique des incompréhensions dans les mécanismes d'extraction des ions métalliques. La détermination des concentrations d'un maximum d'ions dans les solutions acides ainsi que celle de l'eau dans la phase LI permet de quantifier les espèces extraites par les LI. Les dosages des H_3O^+ et de l'anion de l'acide minérale étaient déjà réalisés au sein du laboratoire ¹⁷, mais celui de l'anion et du cation du LI en solution aqueuse n'était pas développé de façon optimale. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) quantitative à une dimension (1D) a été développée pour la quantification des cations des LI et $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ en solution acide afin de comprendre les échanges de ces systèmes biphasiques.

Les systèmes biphasiques aqueux-liquides ioniques étudiés dans ce chapitre sont définis par des phases aqueuses acides à des concentrations variables et des phases organiques composées de liquides ioniques. La notation des systèmes biphasiques est DX//LI avec $X = \text{NO}_3^-$, Cl^- , et HX//LI avec $X = \text{ClO}_4^-$ ou $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ et les LI suivant : $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pour $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 , $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Me}_3\text{BuN}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Dans ce chapitre, je rassemble et synthétise les résultats de plusieurs projets réalisés avec différentes équipes de chercheurs, le Tableau 1.2 résume les essais réalisés avec les systèmes biphasiques aqueux//LI.

Liquide ionique	Eau pure	Acide nitrique	Acide chlorhydrique	Acide perchlorique	Acide bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	N-H
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	✓		✓			
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	✓	✓	✓	✓		✓
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	✓		✓			
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	✓		✓			✓
[C ₁₀ mim][Tf ₂ N]	✓	✓				
[C ₃ C ₁ pyrr][Tf ₂ N]	✓		✓			
[Me ₃ BuN][Tf ₂ N]	✓	✓				

Tableau 1.2 : les systèmes biphasiques aqueux//LI étudiés

1.2 LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE QUANTITATIVE

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode permettant l'élucidation structurale des molécules de synthèses, produits naturels, polymères peptides... C'est une méthode non invasive et non destructrice pour l'échantillon analysé. Selon le Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM), la RMN est une méthode primaire de mesure¹⁸. C'est-à-dire que l'intensité du signal est directement proportionnelle au nombre de noyaux contenus dans l'échantillon qui contribuent à la résonance¹⁹. La quantification est réalisée par la mesure de l'aire du pic d'intérêt²⁰.

$$I = k_s \cdot N \quad (1.1)$$

Avec I l'aire du pic d'intérêt, k_s la constante du spectromètre et N le nombre de noyaux. La RMN est largement développée en analyse des produits pharmaceutiques afin d'élucider les structures des principes actifs et des impuretés. Parmi les différents noyaux possédant un nombre de spin de $\frac{1}{2}$, ^1H et ^{19}F ont les meilleures réponses en RMN grâce à leur abondance isotopique de 99,99 % pour ^1H et 100 % pour ^{19}F et à un moment magnétique supérieur à 4²¹.

La RMNq avec la lettre « q » pour quantitative, du proton est utilisée pour la quantification des impuretés, des résidus de solvants, des mélanges d'énantiomères et les

rapports molaires entre les formes acide et basique d'un principe actif ²². Une étude comparative de dosage de métabolites contenant des atomes de fluor a mis en évidence la faisabilité de la RMNq du fluor ¹⁹ ²³. Des dentifrices contenant des fluoro-polyphosphates ont été analysés par RMNq du fluor ¹⁹ car il n'existe pas d'étalons purs pour réaliser ces mesures par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) ²⁴.

1.2.1 Principe et optimisation expérimentale

1.2.1.1 Temps de relaxation

La relaxation débute par l'arrêt de l'impulsion radiofréquence et le retour à l'état d'équilibre des spins décrit par l'évolution au cours du temps de l'aimantation \vec{M} . Le retour à l'équilibre se déroule de deux façons différentes ^{25,26}.

La relaxation T_1 spin-réseau ou relaxation longitudinale est un échange d'énergie entre les spins excités vers les spins environnants. T_1 est une constante de temps qui dépend principalement du noyau observé, de la nature chimique de l'échantillon, de la température et de la viscosité du milieu. En RMN des solutions, la valeur de T_1 est généralement comprise entre quelques millisecondes et plusieurs minutes.

La relaxation T_2 spin-spin ou relaxation transverse est un échange d'énergie entre les spins en précession. Cette dispersion d'énergie produit un déphasage des spins, un élargissement des raies et une perte de signal. De plus la relaxation transversale T_2 n'est pas absolue. T_2^* est liée à T_2 et à l'inhomogénéité du champ magnétique. Elle est déterminée par la largeur du pic à mi-hauteur ²⁷.

Pour les spins dans des solutions non-visqueuses, la constante de temps T_2 est suffisamment grande pour obtenir des pics fins et la relaxation T_1 est suffisamment courte pour que les intensités des pics soient proportionnelles au nombre de spin concernés. Ainsi, sur un spectre, le nombre relatif de spins différents peut être déterminé en mesurant les surfaces des pics ²⁶.

1.2.1.2 Sensibilité des expériences RMN

La sensibilité des expériences de RMN pulsée à transformée de Fourier est donnée par le rapport signal sur bruit ^{26,28} :

$$S/N = NT_2\gamma_{exc} \left(\frac{(B_0\gamma_{det})^{3/2} ns^{1/2}}{T} \right) \quad (1.2)$$

S/N = rapport signal sur bruit

N = nombre de spins dans le système soit la concentration de l'échantillon

T_2 = relaxation transversale (fixe la largeur du pic)

γ_{exc} = rapport gyromagnétique du noyau excité

$\gamma_{dét}$ = rapport gyromagnétique du noyau détecté

ns = nombre de balayage ou nombre de scan

B_0 = champ magnétique externe

T = température de l'échantillon

La valeur du rapport S/N dépend de plusieurs paramètres comme la sonde utilisée, le noyau détecté, la concentration de l'échantillon...

1.2.2 Choix des paramètres d'acquisition

Différents paramètres interviennent pour l'analyse quantitative en RMN. Tous les spins doivent être retournés à l'état fondamental avant l'impulsion suivante sinon des phénomènes de saturation apparaissent qui conduisent à des erreurs sur les mesures des aires des pics d'intérêt ¹⁹.

1.2.2.1 Mesure des temps de relaxation T_1

La relaxation T_1 est mesurée à l'aide de la séquence d'Inversion récupération. Celle-ci est constituée de deux impulsions de radiofréquence de 180 et 90°. La première amène l'aimantation sur l'axe $-z$. Pendant le délai τ qui suit, l'aimantation est uniquement soumise à la relaxation transversale T_1 . La seconde impulsion bascule l'aimantation dans le plan transversal afin de pouvoir la détecter.

L'aimantation est basculée dans le plan xy, puis elle retourne progressivement à l'équilibre, la composante M_z croît au cours du temps. Le temps de relaxation T_1 est décrit par la relation (1.3) après l'arrêt d'une impulsion de 90° et par la relation (1.4) après l'arrêt d'une impulsion à 180°

$$M_z = M_0(1 - e^{-\tau/T_1}) \quad (1.3)$$

$$M_z = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (1.4)$$

Avec M_z et M_0 la magnétisation le long de l'axe z en fonction du temps d'attente τ .

La méthode d'inversion récupération fait basculer l'aimantation à 180°, puis son intensité est mesurée pour différents temps τ_i ²⁹. Pour des angles compris entre 180° et 90° la valeur de l'intensité est négative comme décrit avec la Fig 1.3.

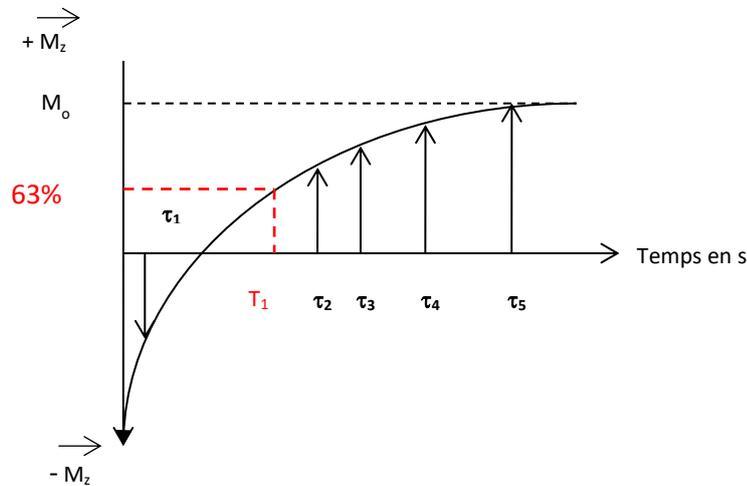


Fig 1.3 : Inversion récupération de l'aimantation

Dans le cadre de mesure quantitative, tous les spins doivent être revenus à l'état d'équilibre fondamental avant l'impulsion suivante. Dans le cas idéal, un temps de $5T_1$ est utilisé entre chaque mesure consécutive afin de laisser le système revenir à 99 % de l'équilibre et pour éviter des distorsions artificielles^{20,30}. Dans le cas de plusieurs composés, le T_1 le plus long c'est-à-dire celui du spin qui relaxe le plus lentement sera pris en compte²⁷.

1.2.2.2 Temps de répétition

TR est le temps de répétition. C'est le temps qui sépare deux impulsions de radiofréquence (entre deux basculement de M_z dans le plan (x,y) avec : $M_z = M_0(1 - e^{-\tau/T_1})$).

- ✓ Si TR est égal à plusieurs fois T_1 , M_z à le temps de retrouver la valeur M_0 avant d'être rebasculé dans le plan transversal par l'impulsion suivante.
- ✓ Si TR est proche de T_1 , M_z prend une valeur inférieure à M_0 , il y a un phénomène de saturation partielle qui peut induire une modulation du spectre en fonction des T_1 .

Le TR est constitué d'un temps d'acquisition et d'un délai qui est ajustable suivant les valeurs des temps de relaxation T_1 des noyaux des molécules étudiées. Dans le cas de T_1 supérieur à la seconde, il peut être judicieux de basculer l'aimantation d'un angle inférieur à 90°. Ainsi M_{z0} retourne à l'équilibre avec un temps plus court et TR peut être réduit^{19,31}.

L'équation de retour à l'équilibre de l'aimantation est :

$$M_z(t) = M_{z,eq} - [M_{z,eq} - M_{z(0)}]e^{-TR/T_1} \quad (1.5)$$

Avec un basculement de l'aimantation à 90°, l'équation (1.5) s'écrit :

$$M_{z(0)} = 0 \text{ soit } M_z(t) = M_{z,eq}(1 - e^{-TR/T_1}) \quad (1.6)$$

Il n'est pas nécessaire de basculer l'aimantation d'un angle de 90°. Un angle inférieur peut être utilisé. Le signal est plus faible mais le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation M_z est réduit. $M_{z(0)} = \cos\alpha$, l'équation (1.5) s'écrit [23]:

$$M_z(t) = M_{z,eq} - [M_{z,eq} - \cos\alpha]e^{-TR/T_1} \quad (1.7)$$

avec TR le temps de répétition.

1.2.2.3 Nombre d'acquisition ou de scan

Une même séquence d'impulsions est répétée n fois pendant la mesure. Le signal s'additionne de façon cohérente et le bruit aléatoire s'additionne de façon incohérente. Le rapport signal sur bruit résultat de n acquisitions est proportionnel à \sqrt{n} comme décrit par l'équation (1.2) ²⁰.

1.2.3 Relation fondamentale

En RMNq, le signal (ou son intégration I) est proportionnel au nombre de noyaux N contenus dans l'échantillon, décrit par l'équation (1.1) ^{19,20}. Suivant le type de noyaux étudiés les spectres possèdent 1 ou plusieurs pics de résonance. En choisissant l'un d'entre eux et connaissant son nombre de spin ainsi que son d'intégration, il peut être comparé à un pic connu d'un standard (std) de concentration connue. Avec des paramètres d'acquisition correctement définis k_s est identique pour tous les pics de résonances ¹⁹.

$$I = k_s \cdot N \quad (1.1)$$

$$I_{std} = k_s \cdot N_{std} \quad (1.8)$$

Soit :

$$I/I_{std} = N/N_{std} \quad (1.9)$$

le rapport molaire est

$$n/n_{std} = I/I_{std} \times N_{std}/N \quad (1.10)$$

La connaissance des puretés des produits (P , P_{std}), des masses molaires (M et M_{std}), la quantité de produit peut être calculée par la formule suivante ^{19,28} :

$$m = I/I_{std} \times N_{std}/N \times M/M_{std} \times P_{std}/P \times m_{std} \quad (1.11)$$

ou en concentration molaire en tenant compte des volumes des aliquotes (V_{std} et V):

$$c = I/I_{\text{std}} \times N_{\text{std}}/N \times P_{\text{std}}/P \times V_{\text{std}}/V \times c_{\text{std}} \quad (1.12)$$

Une aliquote du standard avec une concentration connue ainsi qu'une aliquote de phase aqueuse sont introduit dans le même tube RMN. La concentration de l'ion du liquide ionique est calculée avec la formule (1.12).

1.2.4 Limite de détection et incertitude de mesures

En RMNq, la limite de détection est supérieure à ce que peut fournir les techniques d'infra-rouge, Raman et de spectrométrie de masse³⁰. Elle dépend de plusieurs facteurs dont :

- ✓ sensibilité du noyau étudié, le proton ¹H et le fluor ¹⁹F possèdent les meilleures sensibilités²¹
- ✓ du nombre de spin qui contribue au signal et de la multiplicité de la résonance³²
- ✓ champ magnétique B₀,
- ✓ nombre de scans qui permet d'augmenter l'intensité des pics lors de l'acquisition²⁰

L'incertitude de mesure dépend des incertitudes expérimentales (volume, pesées), pureté du standard et du rapport signal/bruit²².

1.3 APPLICATION DE LA RMNq AUX SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX//LIQUIDES IONIQUES

La méthode de RMNq développée dans le secteur pharmaceutique a été adaptée au dosage des cations et anions des liquides ioniques de la série [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2, 4, 6, 8 et 10, [C₃C₁pyrr][Tf₂N] et [Me₃BuN][Tf₂N]. La Fig 1.4 décrit leurs structures ainsi que la numérotation des atomes.

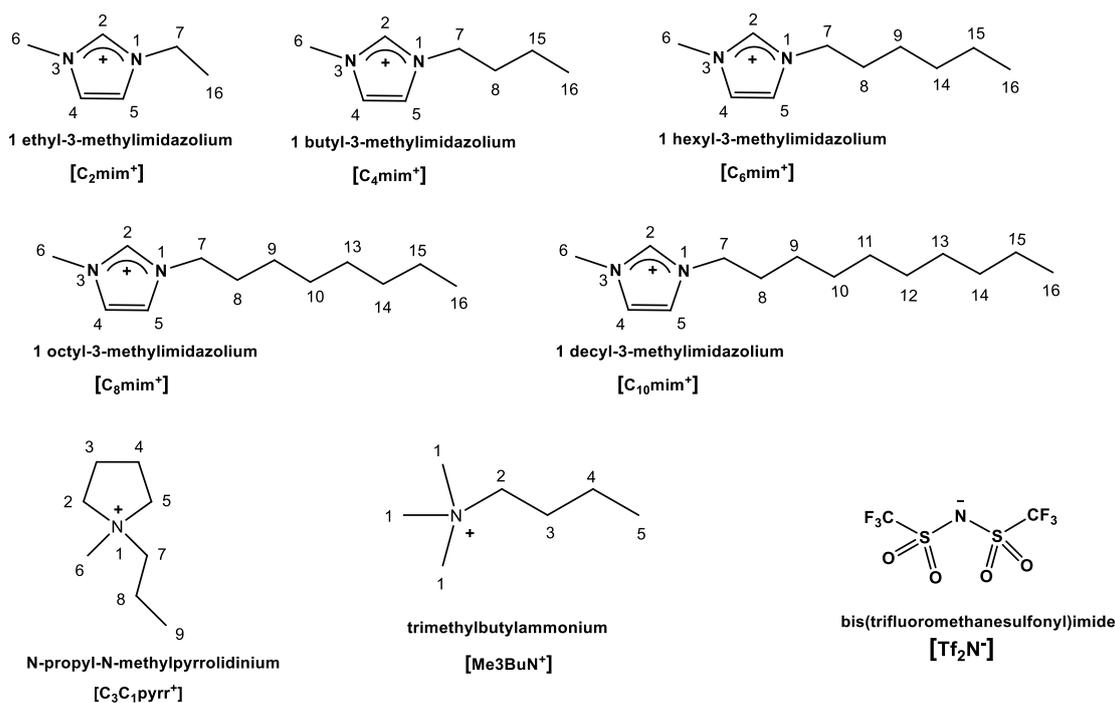


Fig 1.4 : structure des liquides ioniques étudiés dans ce chapitre

La méthode décrite définira l'identification des pics d'intérêt des cations du LI pour le calcul de leurs concentrations en solutions acides, le choix des standards, les mesures des T_1 qui permettent de définir les paramètres d'acquisition ainsi que la validation de cette technique.

1.3.1 Produits chimiques

L'eau pure contient 110 M d'atomes d'hydrogène, soit 100 000 fois plus que la concentration des molécules étudiées. Toutes les mesures sont effectuées avec de l'eau D₂O, de l'acide nitrique DNO₃ et acide chlorhydrique DCl deutérés afin de minimiser la surface du pic de l'eau. D₂O est acheté chez Eurisotop, DNO₃ (70 %), DCl (35 %) chez Sigma Aldrich avec 99% de pureté en deutérium ainsi que HClO₄(70%). Tous les liquides ioniques sont fournis par Solvionic (Toulouse) avec des puretés supérieures à 99,5% ainsi que les sels de chlorure 1-butyl-3-methylimidazolium [C₄mim]Cl et lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide Li[Tf₂N] avec des puretés supérieures à 95%. L'acide N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide H[Tf₂N] est fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99%.

1.3.2 Préparation des échantillons

Tous les liquides ioniques sont séchés sous vide primaire à 60°C pendant deux heures et une heure à température ambiante afin d'éliminer toutes traces d'eau. La teneur en eau est inférieure à 0,03 % en masse. Tous les produits sont pesés sur une balance de précision ± 0,1 mg de modèle BP 225 (Sartorius). Le volume des liquides ioniques est converti à partir de

la masse en utilisant les masses volumiques indiquées dans le Tableau 1 de l'introduction générale. Les solides sont dilués avec D₂O dans des fioles jaugées de classe A afin de déterminer précisément leur concentration.

Une masse précise de liquide ionique correspondant à un volume de 0,8 ml est introduite dans un tube Eppendorf de 2 ml. Un volume identique de phase aqueuse acide est ajouté avec une pipette Eppendorf de volume 0,1 à 1ml. Les tubes sont agités mécaniquement sur un agitateur vibrax VXR basic(IKA) pendant 3 heures à une température ambiante. Puis les échantillons sont centrifugés pendant 4 min avec une centrifugeuse Micro Star 12, (VWR). Les phases sont ensuite séparées et collectées pour les analyses.

Les concentrations initiales des solutions aqueuses sont définies par « aq,init ». Après la mise en contact de la solution acide avec le LI, les concentrations à l'équilibre sont définies par « aq,éq ». Parallèlement « org, init » et « org,éq » définissent les concentrations dans les phases liquides ioniques.

1.3.3 La RMN quantitative ¹H et ¹⁹F

Parmi les noyaux répondant en RMN (¹H, ¹³C, ¹⁵N, et ¹⁹F) et qui sont présents dans les molécules des liquides ioniques, ¹H et ¹⁹F ont les meilleures réponses. La RMNq du ¹H sera appliquée au dosage du cation et la RMNq du ¹⁹F à celui de l'anion qui possède 6 atomes de fluor. Toutes les mesures de RMN ont été réalisées au service de RMN de la Fédération de Chimie « Le Bel » FR2010 (anciennement Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg). Les spectres ont été acquis sur un spectromètre RMN Bruker Avance III de 300 MHz équipé d'une sonde de 5 mm QNP ¹H/¹³C/³¹P/¹⁹F Z-GRD.

Le solvant deutéré D₂O permet de verrouiller l'aimant et sert de référence à $\delta = 4,78$ ppm pour les spectres. Les essais du comportement des liquides ioniques vis-à-vis des acides nitrique, chlorhydrique et perchlorique est étudié jusqu'à des concentrations 10 M. Au-delà d'une force ionique de 3 M, la sonde n'accorde plus. La concentration en acide, dans les tubes RMN sera toujours inférieure à 3 M. Une aliquote de la phase aqueuse est ajoutée dans le tube RMN avec une aliquote de standard à une concentration connue précisément. Le volume du tube RMN est ajusté à 600 μ l avec D₂O.

1.3.3.1 Choix du standard

Le standard idéal doit être de grande pureté, peu cher, chimiquement stable, non hygroscopique et soluble dans l'eau. Il est judicieux de choisir un standard avec un singulet ou un multiplet intégrant sur plusieurs protons. Son pic d'intégration qui sert de référence ne doit pas interférer avec les pics de H₂O et les signaux du cation du liquide ionique dosé ²⁷. Le Tableau 1.3 liste quelques standards utilisés en RMNq ¹H.

Afin de choisir le standard le plus adapté, des essais sont réalisés dans D₂O et D₂O/DNO₃ 3M. Chaque standard est pesé précisément ainsi que le sel [C₄mim]Cl soluble dans l'eau. Puis le volume est ajusté avec D₂O ou D₂O/DNO₃ 3 M en fiole jaugée. Les résultats des déplacements chimiques des cations [C₄mim⁺] et [Me₃BuN⁺] et des différents standards testés sont résumés dans les Tableaux 1.4 à 1.7. Les pics se chevauchant entre les signaux du standard et ceux du cation sont écartés de l'analyse quantitative. La numérotation des protons est indiquée dans la Fig 1.4.

Nom Formule chimique	Masse molaire g/mol	Pureté %	Solubilité dans l'eau g/L	Nombre de proton	δ en ppm dans D ₂ O multiplicité
Acide maléique C ₄ H ₄ O ₄	116,07	99,99	780	2	6,2 singulet
Acétate de sodium anhydre CH ₃ COO ⁻ Na ⁺	82,03	99,0	365	3	1,8 singulet
Formiate de sodium HCOONa	68,01	99,0	16,6g/100mL	1	7,8-8,5 singulet
Citrate de sodium dihydraté C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	294,10	99,0	770	4	2,4-2,8 quadruplet
Potassium-sodium tartrate tétrahydraté C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O	282,23	99,0	630	2	4,33 singulet

Tableau 1.3 : quelques standards utilisés en RMNq¹H

Nom Formule chimique	δ ppm	δ en ppm du [C ₄ mim ⁺]					
		Protons 4-5 (dd, 2H)	Protons 7 (t, 2H)	Protons 6 (s, 3H)	Protons 8 (p, 2H)	Protons 15 (m, 2H)	Protons 16 (t, 3H)
Acide maléique C ₄ H ₄ O ₄	6,38	7,39	4,13	3,83	1,79	1,26	0,86
Acétate de sodium anhydre CH ₃ COO ⁻ Na ⁺	1,91	Mauvaise résolution avec le quintuplet des protons 8					
Formiate de sodium HCOONa	8,46	7,47	4,21	3,91	1,87	1,33	0,92
Citrate de sodium dihydraté C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	2,69- 2,50	7,45	4,20	3,90	1,86	1,33	0,93
Potassium-sodium tartrate tétrahydraté C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O	4,33	Mauvaise résolution avec le triplet des protons 7					

Tableau 1.4 : déplacements chimiques de différents standards et de [C₄mim⁺] dans D₂O

Nom	δ ppm	δ en ppm du [C ₄ mim ⁺]					
		Protons 4-5 (dd, 2H)	Protons 7 (t, 2H)	Protons 6 (s, 3H)	Protons 8 (p, 2H)	Protons 15 (m, 2H)	Protons 16 (t, 3H)
Acide maléique C ₄ H ₄ O ₄	4,90	Mauvaise résolution avec le pic de l'eau à 4,78 ppm					
Acétate de sodium anhydre CH ₃ COO ⁻ Na ⁺	0,74	6,05	2,80	2,52	0,46	0,06	-0,5
Formiate de sodium HCOONa	6,97	6,13	2,88	2,59	0,53	0,008	-0,39
Citrate de sodium dihydraté C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	1,90- 1,67	6,21	2,95	2,67	0,61	0,09	-0,31
Potassium-sodium tartrate tétrahydraté C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O	3,53	6,14	2,88	2,60	0,54	0,02	-0,38

Tableau 1.5 : déplacements chimiques de différents standards et [C₄mim⁺] dans D₂O/DNO₃ 3M

Nom	δ ppm	δ en ppm du [Me ₃ BuN ⁺]				
		Protons 1 (s, 9H)	Protons 2 (m, 2H)	Protons 3 (m, 2H)	Protons 4 (m, 2H)	Protons 5 (t, 3H)
Acétate de sodium anhydre CH ₃ COO ⁻ Na ⁺	1,92	3,12	3,36-3,30	1,83-1,72	1,46-1,34	0,99-0,94
Potassium-sodium tartrate tétrahydraté C ₄ H ₄ KNaO ₆ ·4H ₂ O	4,34	3,17	3,37-3,31	1,84-1,73	1,47-1,35	1,00-0,95

Tableau 1.6 : déplacements chimiques de deux standards et de [Me₃BuN⁺] dans D₂O

Nom Formule chimique	δ ppm	δ en ppm du $[\text{Me}_3\text{BuN}^+]$				
		Protons 1 (s, 9H)	Protons 2 (m, 2H)	Protons 3 (m, 2H)	Protons 4 (m, 2H)	Protons 5 (t, 3H)
Acétate de sodium anhydre $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$	0,78	1,78	1,99-1,94	0,48-0,38	0,12-0,00	0,34-0,39
Potassium-sodium tartrate tétrahydraté $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6,4\text{H}_2\text{O}$	3,57	1,85	2,06-2,00	0,55-0,44	0,16-0,09	0,28-0,33

Tableau 1.7 : déplacements chimiques de deux standards et de $[\text{Me}_3\text{BuN}^+]$ dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DNO}_3$ 3 M

Nom Formule chimique	δ ppm	δ en ppm du $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ dans D_2O					
		Protons 9 (t, 3H)	Protons 8 (m, 2H)	Protons 3-4 (dd, 4H)	Protons 6 (s, 3H)	Protons 7 (t, 2H)	Protons 2-5 (m, 4H)
Acide maléique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	6,40	0,95	1,80	2,19	3,02	3,27	3,49
Acide maléique $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	6,04	0,54	1,40	1,77	2,60	2,86	3,07

Tableau 1.8 : déplacements chimiques de l'acide maléique et de $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ dans D_2O et $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ 3 M

Les standards retenus sont le citrate de sodium pour la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et le potassium-sodium tétrahydraté pour le $[\text{Me}_3\text{BuN}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (surlignés en vert). Les pics d'intégration des cations sont choisis pour leur isolement vis-à-vis de ceux du standard et des autres signaux (surlignés en vert). Pour la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 6, 8$ et 10 les pics d'intégration sont les protons 4-5 et les protons 3 du cation $[\text{Me}_3\text{BuN}^+]$.

Dans le cas du cation $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ les déplacements chimiques du $-\text{CH}_3$ ($\delta = 3,02$ ppm) et du cycle pyrrolidinium ($\delta = 2,19$ ppm) recouvrent partiellement les signaux du standard citrate de sodium dihydraté. Des nouveaux essais sont réalisés avec l'acide maléique dans D_2O et $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ 3M et sont résumés dans le Tableau 1.8 et ont été concluants.

Dans tous les cas, les fréquences des protons sont déplacées vers les basses fréquences. L'environnement des ^1H change avec l'augmentation de la concentration en acide et ceux-ci sont plus « blindés ».

Quant à l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$, le déplacement chimique des 6 fluors des 2 groupes $-\text{CF}_3$ se situe à -80 ppm (s, 6F). Le trifluoroacétate de sodium avec un $\delta = -76,6$ ppm (s, 3F)²⁶, est choisi comme standard avec une pureté de 98%.

1.3.3.2 Mesures de T_1

La relaxation T_1 est mesurée à l'aide de la séquence d'Inversion récupération. Comme décrite au paragraphe 1.3.2.1. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons dans D_2O et $\text{D}_2\text{O}/\text{DNO}_3$ 3 M et $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ 3 M. Les temps de relaxation des spins ^{19}F de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et du trifluoroacétate de sodium sont mesurés avec les séquences de $\tau = 0,01 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 - 2 - 2,5 - 3 - 4 - 10$ et 30 s. Les temps de relaxation pour les spins ^1H sont mesurés avec les séquences de $\tau = 0,01 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 - 12 - 15$ et 30 s. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1.9 pour le ^{19}F et 1.10 pour le ^1H . Ces séquences sont données à titre indicatives et sont adaptées pour chaque échantillon. Les valeurs des temps de relaxation sont faiblement affectées par la force ionique de la solution contenue dans le tube RMN. En revanche, pour la série des liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$, la valeur de T_1 décroît quand n augmente.

	$[\text{Tf}_2\text{N}^-]$	Trifluoroacétate de sodium
T_1 dans D_2O pure (s)	$2,01 \pm 0,61$ ($\delta = -80,1$ ppm)	$2,13 \pm 0,19$ ($\delta = -76,5$ ppm)
T_1 dans 3M $\text{DNO}_3/\text{D}_2\text{O}$ (s)	$2,33 \pm 0,23$ ($\delta = -81,7$ ppm)	$2,55 \pm 0,17$ ($\delta = -78,6$ ppm)
T_1 dans 3M $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$ (s)	$2,10 \pm 0,17$ ($\delta = -80,8$ ppm)	$2,30 \pm 0,19$ ($\delta = -77,6$ ppm)
T_1 dans 3M $\text{DCIO}_4/\text{D}_2\text{O}$ (s)	$1,99 \pm 0,69$ ($\delta = -80,8$ ppm)	$2,18 \pm 0,41$ ($\delta = -77,6$ ppm)

Tableau 1.9 : temps de relaxation T_1 pour le ^{19}F

Cation (position des protons) cf Fig 1.4	T_1 dans D ₂ O pure (s)	T_1 dans 3M DNO ₃ /D ₂ O/ (s)	T_1 dans 3M DCI/D ₂ O (s)
[C ₂ mim ⁺] 2 protons (4-5) doublet de doublet	9,86 ± 0,17 (δ=7,47 ppm) 10,4 ± 0,11 (δ=7,40 ppm)	Non mesuré	9,89 ± 0,18 (δ=7,01 ppm) 10,6 ± 0,10 (δ=6,94 ppm)
[C ₄ mim ⁺] 2 protons (4-5) doublet de doublet	6,06 ± 0,28 (δ=7,37 ppm) 7,20 ± 0,37 (δ=7,33 ppm)	3,81 ± 0,30 (δ=6,44 ppm) 4,09 ± 0,30 (δ=6,40 ppm)	6,20 ± 0,12 (δ=6,95 ppm) 6,90 ± 0,12 (δ=6,95 ppm)
[C ₆ mim ⁺] 2 protons (4-5) doublet de doublet	5,52 ± 0,64 (δ=7,45 ppm) 6,63 ± 0,47 (δ=7,41 ppm)	Non mesuré	5,41 ± 0,10 (δ=6,97 ppm) 6,99 ± 0,14 (δ=6,92 ppm)
[C ₈ mim ⁺] 2 protons (4-5) doublet de doublet	4,35 ± 0,16 (δ=7,36 ppm) 5,49 ± 0,16 (δ=7,33 ppm)	Non mesuré	4,80 ± 0,14 (δ=6,97 ppm) 6,33 ± 0,26 (δ=6,92 ppm)
[C ₁₀ mim ⁺] 2 protons (4-5) doublet de doublet	3,13 ± 0,13 (δ=7,38 ppm) 2,88 ± 0,11 (δ=7,38 ppm)	2,34 ± 0,15 (δ=6,38 ppm) 1,80 ± 0,30 (δ=6,32 ppm)	Non mesuré
Citrate de sodium 4 protons doublet de doublet	0,65 ± 0,07 (δ=2,53 ppm) 0,63 ± 0,08 (δ=2,44 ppm)	0,51 ± 0,06 (δ=2,06 ppm) 0,50 ± 0,06 (δ=1,94 ppm)	0,64 ± 0,07 (δ=2,55 ppm) 0,62 ± 0,17 (δ=2,42 ppm)
[C ₃ C ₁ pyrr ⁺] 2x2 protons (3-4) multiplet	4,51 ± 0,18 (δ=2,21 ppm) 4,27 ± 0,09 (δ=2,19 ppm)	Non mesuré	3,82 ± 0,04 (δ=1,79 ppm) 3,91 ± 0,01 (δ=1,77 ppm)
Acide maléique 2 protons singulet	4,07 ± 0,38 (δ=6,40 ppm)	Non mesuré	5,30 ± 0,06 (δ=6,04 ppm)
[Me ₃ BuN ⁺] 2 protons (3) multiplet	2,06 ± 0,15 (δ=1,67 ppm)	1,82 ± 0,16 (δ=0,75 ppm)	Non mesuré
Tartrate de sodium-potassium 2 protons singulet	5,63 ± 0,13 (δ=4,22 ppm)	3,41 ± 0,13 (δ=3,83 ppm)	Non mesuré

Tableau 1.10 : temps de relaxation T_1 pour le 1H

1.3.3.3 Paramètres d'acquisition et traitement du signal

Idéalement pour un retour complet à l'état initial de tous les spins après une impulsion de 90° entre chaque scan, un temps de répétition TR de $5T_1$ est recommandé²⁵. Pour limiter le temps d'analyse, l'aimantation est basculée avec un angle de 30°. Le TR est composé d'un temps d'acquisition et d'un délai de relaxation D_1 . Le TR est défini pour un recouvrement du signal supérieur à 95 % afin que les mesures soient quantitatives. Le recouvrement est calculé avec l'équation (1.7). Les Tableaux 1.11 et 1.12 indiquent les paramètres de mesures des essais réalisés en milieu acide nitrique et chlorhydrique.

ions	Nombre de scans	Délai (s) D_1	Temps acquisition (s)	TR (s)	Recouvrement du signal (%)
[Tf ₂ N ⁻]	150	0,45	3	3,45	97,0
[C ₄ mim ⁺]	32	22	2,7	24,7	99,6
[C ₈ mim ⁺]	32	15	2,7	17,7	99,5
[C ₁₀ mim ⁺]	32	15	2,7	17,7	99,9
[Me ₃ BuN ⁺]	32	15	2,7	17,7	99,9

Tableau 1.11 : paramètres de mesures des essais avec DNO₃

ions	Nombre de scans	Délai (s) D_1	Temps acquisition (s)	TR (s)	Recouvrement du signal (%)
[Tf ₂ N ⁻]*	75	10	3	13	99,9
[C ₂ mim ⁺]	32	50	2,7	52,7	99,9
[C ₄ mim ⁺]	32	22	2,7	24,7	99,9
[C ₆ mim ⁺]	32	22	2,7	24,7	99,6
[C ₈ mim ⁺]	32	22	2,7	24,7	99,7
[C ₃ C ₁ pyrr ⁺]	32	22	2,7	24,7	99,9

Tableau 1.12 : paramètres de mesures des essais avec DCI. * valeurs identique pour les mesures avec HClO₄

L'échelle des déplacements chimiques du ¹H se situe de 0 à 15 ppm. L'acquisition des spectres ¹H est réalisée sur toute l'échelle. Quant au ¹⁹F la gamme des déplacements chimiques s'étend de -250 à + 250 ppm. Les signaux des anions [Tf₂N⁻] et CF₃COO⁻ se situant à -80 et -76 ppm, il n'est pas nécessaire d'acquérir sur toute l'étendue des déplacements chimiques du ¹⁹F. La fenêtre est restreinte à ± 40 ppm autour de -80 ppm. Ceci évite l'acquisition de points dans le bruit de fond de la sonde.

Tous les spectres sont traités manuellement avec le logiciel de traitement NMR notebook. L'apodisation est réalisée avec une fonction exponentielle de 1Hz, la correction de phase est réalisée sur le pic principal pour l'ordre 0 et sur les autres pics pour le 1^{er} ordre. La ligne de base est ajustée manuellement pour chaque spectre. Les pics de couplage de ¹³C-¹H et ceux de rotation des tubes sont considérés pour la détermination des surfaces des pics car ils apparaissent aussi bien pour le composé à doser que pour le standard. Pour les spectres ¹H la référence est prise par rapport au pic de l'eau à $\delta = 4,78$ ppm.

1.3.3.4 Validation de la méthode

La validation de la méthode a été réalisée pour le dosage de la série [C_nmim][Tf₂N] pour n = 4, 8 et 10 et [Me₃Bu][Tf₂N] en milieu acide nitrique. Les résultats sont extrapolés pour la série [C_nmim][Tf₂N] pour n = 4, 6 et 8 et [C₃C₁pyrr][Tf₂N] en milieu acide chlorhydrique. Un volume de 600 μ L est requis pour chaque tube RMN. Une quantité suffisante de D₂O est ajoutée pour atteindre ce volume.

1.3.3.4.1 Linéarité

Pour la RMNq du ¹⁹F, le test de linéarité a été réalisé avec une solution de Li[Tf₂N] à 0,111 M dans HNO₃ 0,3 M. Des prises d'essais (PE) de 10-20-30-50-100 μ l ont été additionnées avec 100 μ l de standard CF₃COONa à 51,5 mM. L'intégration I calculée à partir de l'équation (1.12) est : $I = 0,0437 \times PE - 0,0647$ avec un facteur de corrélation de 0,9995.

Pour la RMNq ¹H plusieurs tests de linéarité ont été réalisés avec les sels [C₄mim]Cl, [C₈mim]Cl, [C₁₀mim]Cl et [Me₃BuN]Br dissous dans D₂O. Les tests sont réalisés dans D₂O et DNO₃ 3 M. 180 μ L d'une solution de DNO₃ 10 M sont introduits dans le tube RMN afin d'obtenir une concentration finale de 3 M.

Le test de linéarité a été réalisé avec une solution de [C₄mim]Cl à 1,044 M dans D₂O. Des PE de 25-50-75-100-150 μ l ont été additionnées avec 100 μ l de standard de citrate de sodium à 0,973 M. L'intégration I des 2 protons 4-5 est : $I = 0,0059 \times PE + 0,0036$ avec un facteur de corrélation de 1 dans D₂O et $I = 0,006 \times PE + 0,002$ avec un facteur de corrélation de 0,9958 dans D₂O/DNO₃ 3M.

Le test de linéarité a été réalisé avec une solution de [C₁C₁₀mim]Cl à 0,364 M dans D₂O. Des PE de 20-40-60-80-100 μ l ont été additionnées avec 200 μ l de standard de citrate de sodium à 0,0617 M. L'intégration I des 2 protons 4-5 est : $I = 0,0166 \times PE - 0,0293$ avec un facteur de corrélation de 0,997 dans D₂O et $I = 0,0134 \times PE + 0,0906$ avec un facteur de corrélation de 0,99 dans D₂O/DNO₃ 3M.

Le test de linéarité a été réalisé avec une solution de [C₁C₈mim]Cl à 0,326 M dans D₂O. Des PE de 50-100-150-200-250 μ l ont été additionnées avec 100 μ l de standard de citrate de sodium à 0,519 M. L'intégration I des 2 protons B est : $I = 0,0031 \times PE - 0,0036$ avec un facteur

de corrélation de 1 dans D₂O et $I = 0,003 \times PE + 0,0058$ avec un facteur de corrélation de 0,9992 dans D₂O/DNO₃ 3M.

Le test de linéarité a été réalisé avec une solution de [Me₃BuN]Br à 0,902 M dans D₂O. Des PE de 20-40-60-80-100 µl ont été additionnées avec 200 µl de standard de tartrate de potassium et de sodium à 0,1006 M. L'intégration I des 2 protons 2 est : $I = 0,0432 \times PE - 0,0307$ avec un facteur de corrélation de 0,9995 dans D₂O et $I = 0,0378 \times PE + 0,1743$ avec un facteur de corrélation de 0,993 dans D₂O/DNO₃ 3M.

1.3.3.4.2 Limite de détection – incertitude de mesures

La limite de détection dépend du spectromètre, de la valeur de son champ magnétique ainsi que de la sonde utilisée. La qualité de la mesure est améliorée en augmentant le nombre de balayages pendant l'acquisition afin d'accroître le rapport signal sur bruit de fond. Elle est aussi fonction du nombre de spin qui contribue au signal ainsi que de la multiplicité de la résonance [27]. Par exemple pour la RMNq du ¹H, avec un appareil de 500 ou 600 MHz et un temps d'acquisition de 20 à 30 min avec une sonde conventionnelle de 5 mm, la limite de détection est de 5 à 10 µM pour un singulet ou un doublet d'un groupe méthyle, de 15 µM pour un triplet d'un groupe méthylène, et de 30 µM pour un doublet d'un groupe méthylène³². Avec l'utilisation de cryo-sonde, la limite de détection a pu être abaissée³⁰.

En ce qui concerne nos mesures, suivant les cations étudiés, 2 à 9 spins avec différentes multiplicités peuvent être utilisés afin de diminuer la limite de détection. Néanmoins, une bonne résolution entre les différents signaux est nécessaire. Pour nos mesures effectuées sur un appareil de 300MHz, avec une sonde QNP, la limite de détection est 1mM pour tous les cations des liquides ioniques.

Dans le cas de la RMNq du ¹⁹F, 6 spins des espèces à doser et 3 spins du standard permet d'augmenter le rapport signal sur bruit et de diminuer la limite de détection. Pour la concentration minimale en fluor, d'après le test de linéarité la plus petite valeur mesurée avec l'appareil de champ magnétique de 300 MHz avec la sonde QNP, est 1,85 mmol/L. Raisonnablement la valeur de 1 mM est retenue. Des valeurs similaires sont obtenues avec la RMNq du ¹⁹F²⁴, mais malheureusement seul le champ magnétique du spectromètre est indiqué sans aucune précision sur la sonde utilisée pour les mesures. De ce fait les comparaisons entre nos valeurs et celle de la littérature ne sont pas vraiment réalisables.

Les incertitudes de mesures sont estimées à partir des tests de linéarité en comparant les valeurs initiales de la concentration en sel et les valeurs calculées suite aux mesures. Les incertitudes de mesures sont estimées à 5 % sur la concentration en fluor et 10 % pour la concentration en cation du liquide ionique étudié.

1.3.3.4.3 Mesures dans l'eau pure

Les résultats de la solubilité de $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ dans l'eau pure mesurée par RMNq sont comparés avec des mesures de spectrophotométrie UV-visible. Avec $n = 4$, la concentration en anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ de $15,7 \pm 0,8$ mM et de 15 ± 2 mM pour le cation $[C_4\text{mim}^+]$ mesurées par RMNq tandis que des mesures spectrophotométriques donnent $16,43 \pm 0,008$ mM pour $[C_4\text{mim}^+]$ et $17,0$ mM pour $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ ³³. Par ailleurs, dans le cas de $n = 8$, les mesures de RMNq donnent une concentration de $1,2 \pm 0,1$ mM pour le cation $[C_8\text{mim}^+]$ et $1,9 \pm 0,1$ mM pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Les mesures spectrophotométriques indiquent $1,66 \pm 0,03$ pour $[C_8\text{mim}^+]$ et $1,86$ pour $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ ³³. Compte tenu des incertitudes de mesures, ces valeurs sont similaires et confirment la validité de la méthode de RMNq.

1.3.3.4.4 L'effet isotopique

En milieu acide chlorhydrique, $[C_4\text{mim}^+]$ peut être dosée par spectrophotométrie UV-vis à la longueur d'onde de 211 nm. Des essais comparatifs ont été réalisés avec $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ en concentration variable en acide chlorhydrique. La Fig 1.5 présente les résultats de la concentration en $[C_4\text{mim}^+]$ en mM en fonction de la concentration en HCl ou DCI.

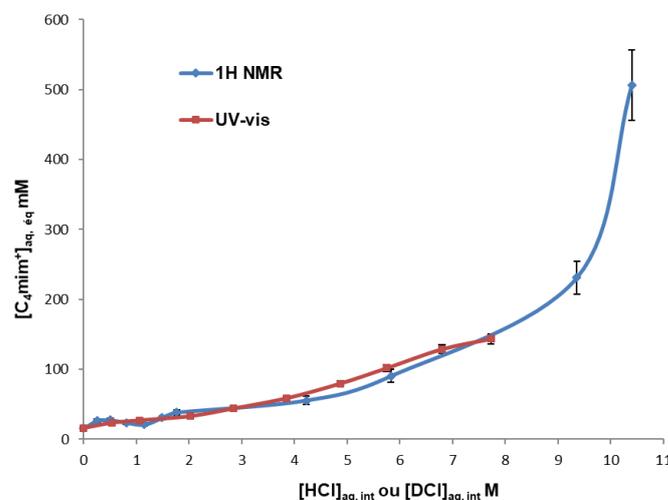


Fig 1.5 : comparaison des dosages de $[C_4\text{mim}^+]$ par RMNq ^1H et UV-vis

Compte tenu des incertitudes de mesures, l'effet isotopique n'influence pas la mesure de la concentration du cation $[C_4\text{mim}^+]$ par RMNq ^1H en milieu deutéré.

1.4 LES TECHNIQUES ANALYTIQUES USUELLES

1.4.1 Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fisher

L'eau contenue dans les liquides ioniques est dosée par la méthode de Karl Fisher avec un coulomètre de modèle Toledo 32 (Mettler Toledo). Une aliquote de liquide ionique est directement introduite dans le vase à réaction contenant les réactifs. Les performances de l'appareil sont testées avec des solutions standard Hydranal® à 1000 et 10 000 ppm (Fluka). L'incertitude de mesure est de 5%

1.4.2 Dosage des ions nitrates, chlorures, perchlorates et lithium

Différentes méthodes d'analyses chimiques sont décrites en particulier par Rodier *et al*³⁴. Les chlorures sont dosés avec la méthode de Mohr en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent. Les nitrates sont dosés par la méthode de spectrométrie d'absorption UV-visible avec l'acide sulfosalicylique, car en présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune à la longueur d'onde de 415 nm. Les perchlorates par oxydo réduction des ions ferreux puis dosage en retour de l'excès des ions ferreux¹⁷. Les incertitudes de mesures sont de 2 % en excès pour les chlorures, de ± 5 % pour le dosage des nitrates et de 5% pour les perchlorates¹⁷. Quant aux ions lithium, ils sont dosés par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ICP-AES avec un appareil Varian 720ES, avec une incertitude de mesure de 5%.

1.4.3 Dosages des ions H_3O^+ ou D_3O^+

La concentration des H_3O^+ est mesurée par dosage acide base avec une solution standard de soude (Carlo Erba) avec un appareil Titroline easy (SCHOTT) équipée d'une électrode combinée pH. Le dosage des ions D_3O^+ est réalisable avec cette électrode³⁵. Néanmoins le pKa de D_2O est de 14,951 au lieu de 13,995 à 25°C dans l'eau pure. De ce fait, le pH des points équivalents lors des titrages par NaOH de DNO_3 ou DCl sont décalés par rapport à ceux de HNO_3 et HCl ^{36,37}. Les dosages sont réalisés sur les échantillons sans convertir la concentration mesurée de D_3O^+ en H_3O^+ et les résultats sont exprimés en concentration en D^+ avec une incertitude de mesure de 0,5%.

Points à retenir

- ✓ **La démarche de la méthode de RMNq, technique utilisée pour le dosage d'impuretés dans les formulations pharmaceutiques a été adaptée avec succès pour la détermination de la concentration des ions des LI dans des solutions aqueuses acides**
- ✓ **Le choix du standard interne, les mesures de T_1 , les paramètres d'acquisition, les incertitudes de mesures et les limites de détections ont été définis**
- ✓ **Cette technique d'analyse est testée et validée avec des solutions de concentrations connues en cation du LI et anion [Tf₂N]**
- ✓ **Les techniques simples de dosage des anions des acides minéraux sont adaptées aux différentes concentrations ainsi qu'à la titration de l'eau absorbée par les LI**

➡ **Ces méthodes analytiques sont appliquées en situation « réelle » à l'étude des échanges de matières entre les solutions acides et les LI des systèmes biphasiques aqueux//LI lors de l'ELL de cations métalliques**

1.5 RESULTATS ET INTERPRETATION

J'ai rassemblé les résultats de plusieurs études portant sur les systèmes biphasiques aqueux//LI avec quatre acides H[Tf₂N], HClO₄, DNO₃, et DCl qui ont déjà fait l'objet de publications ^{17,38,39}. L'objectif est de regrouper le volume important des données expérimentales puis de proposer ma propre analyse, modélisation et interprétation de tous ces résultats afin de comprendre les échanges entre les solutions acides et les LI.

1.5.1 Solubilité des liquides ioniques dans l'eau pure

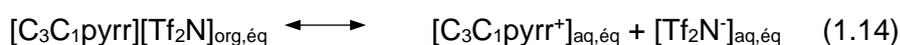
La solubilité des liquides ioniques de la série [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2, 4, 6, 8 et 10, [C₃C₁pyrr][Tf₂N] et [Me₃Bu][Tf₂N] est étudiée dans l'eau pure avec les mesures des concentrations en cations et anions dans la phase aqueuse et de l'eau dans la phase liquide ionique. Le Tableau 1.13 indique les différentes valeurs ainsi que le produit de solubilité K_s à une température de 20 ± 2°C. C⁺ représente le cation du liquide ionique étudié.

Liquide ionique	$[C^+]_{aq, \acute{e}q}$ mM	$[Tf_2N^-]_{aq, \acute{e}q}$ mM	K_s M ²	Eau % massique
$[C_2mim][Tf_2N]$	47 ± 5	48 ± 2	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \pm 0,09$
$[C_4mim][Tf_2N]$	15 ± 2	$15,7 \pm 0,8$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \pm 0,07$
$[C_6mim][Tf_2N]$	$5,3 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,3$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \pm 0,05$
$[C_8mim][Tf_2N]$	$1,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$0,83 \pm 0,04$
$[C_{10}mim][Tf_2N]$	< LD	< LD	/	$0,71 \pm 0,04$
$[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$	25 ± 3	27 ± 1	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \pm 0,07$
$[Me_3Bu][Tf_2N]$	22 ± 2	26 ± 1	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \pm 0,06$

Tableau 1.13 : concentration en cations, anion dans l'eau pure, produit de solubilité et teneur en eau dans les phases liquides ioniques

Pour la série des liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ la solubilité dans l'eau augmente lorsque n décroît. Effectivement plus la longueur de la chaîne carbonée augmente plus l'hydrophobicité de $[C_nmim][Tf_2N]$ augmente. Ceci est corrélé à la quantité d'eau extraite dans la phase organique. Ces tendances ont été observées par Freire *et al*^{40,41}. La solubilité de $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$ et $[Me_3Bu][Tf_2N]$ se situe entre $[C_2mim][Tf_2N]$ et $[C_4mim][Tf_2N]$. Néanmoins les produits de solubilité sont très faibles. Pour $[C_4mim][Tf_2N]$ et $[C_6mim][Tf_2N]$, des K_s de $2,70 \cdot 10^{-4}$ et $2,76 \cdot 10^{-6}$ respectivement ont été mesurés par Katsuta *et al* par spectrophotométrie UV-visible [33].

Les équilibres de solubilité s'écrivent :



$$K_s = [C^+]_{aq, \acute{e}q} [Tf_2N^-]_{aq, \acute{e}q} \quad (1.16)$$

Ces liquides ioniques $[C^+][Tf_2N^-]$ restent donc principalement très peu solubles dans l'eau pure.

1.5.2 Les liquides ioniques [C_nmim][Tf₂N] avec n = 4, 8 et l'acide N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide H[Tf₂N]

L'acide N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide H[Tf₂N] est un solide blanc très hygroscopique qui dégage des fumées au contact de l'air. Sa dissolution dans l'eau est exothermique et ses solutions sont stables ⁴².



avec la constante d'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]}{[\text{HTf}_2\text{N}]} \quad (1.18)$$

Plusieurs valeurs de la constante de dissociation de H[Tf₂N] ont été publiées : 0,02 ⁴² (1984), 0,7 ± 0,04 ⁴³ (2016) et 1.10⁴ ^{44,45} (2006 et 2012). Le pH d'une solution aqueuse de 0,1 M de H[Tf₂N] est proche de 1,0 ⁴⁶, ce qui confirme l'entière dissolution de l'acide. Tous les spins du fluor sont dosés par la RMNq ¹⁹F, il n'y a pas de distinction entre la forme protonée et déprotonée de l'anion [Tf₂N⁻] car les échanges sont très rapides et un seul pic est visible sur les spectres à -80 ppm. Les deux formes seront notées [6F]. L'acide H[Tf₂N] n'existe pas sous forme deutérée D[Tf₂N]. Il est dissout dans D₂O afin de minimiser la quantité de spins ¹H car ceux-ci perturbent les mesures de RMN par la présence d'un important signal entre 4 et 5 ppm.

Pour une concentration en H[Tf₂N]_{aq, init} de 2 M une variation d'environ 15% sur le volume de la phase organique est constatée à l'œil nu. Les concentrations des espèces à l'équilibre seront corrigées d'un facteur de 0.85. La Fig 1.6 (a) montre la teneur en eau dans la phase organique, Fig 1.6 (b) la concentration en H₃O⁺ dans la phase aqueuse en fonction de la teneur en H[Tf₂N]_{aq, init} ; et la Fig1.7 (a) indique les concentrations en cations et Fig 1.7 (b) en fluor dans les phases aqueuses en fonction de la concentration initiale de H[Tf₂N]_{aq, init} pour les liquides ioniques [C₄mim][Tf₂N] et [C₈mim][Tf₂N].

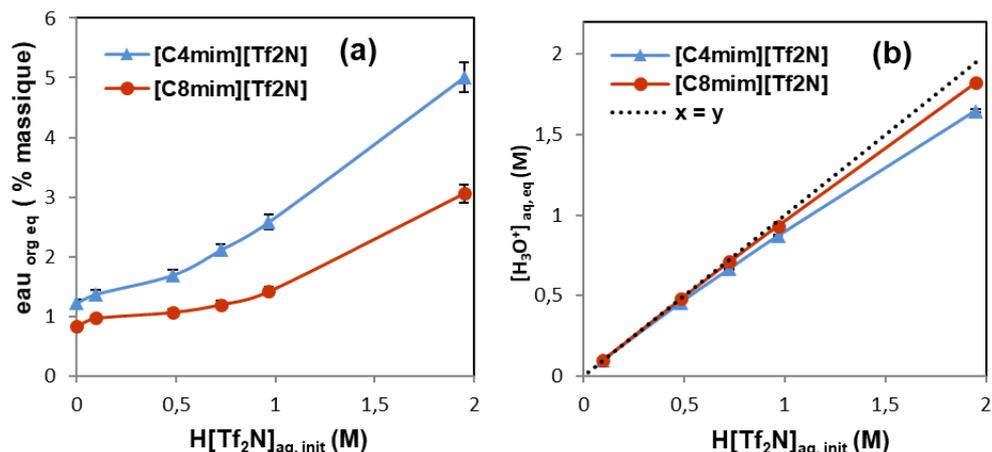


Fig 1.6 : teneur en eau dans [C₄mim][Tf₂N] et [C₈mim][Tf₂N] (a) et concentration en H₃O⁺ dans la phase aqueuse (b) en fonction de la concentration en H[Tf₂N] initiale

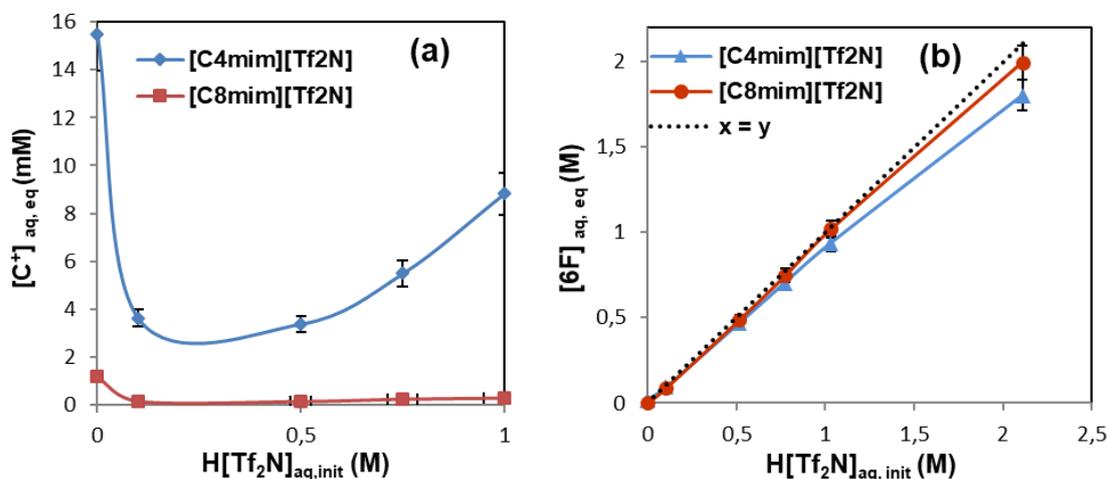


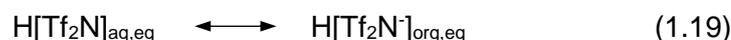
Fig 1.7 : concentration en C⁺ dans la phase aqueuse (a) et [6F] (b) en fonction de la concentration en H[Tf₂N] initiale

La quantité d'eau dans la phase organique augmente doucement puis pour $H[Tf_2N]_{aq,init} > 1$ M très fortement pour les deux liquides ioniques (Fig 1.5 (a)). Lorsque que $H[Tf_2N]_{aq,init} < 1$ M, les concentrations à l'équilibre des ions H₃O⁺ et des espèces fluorées sont équivalentes aux valeurs initiales. Dès que $H[Tf_2N]_{aq,init} > 1$ M, les concentrations à l'équilibre sont inférieures à celles initiales (Fig 1.6 (b) et Fig 1.6 (b)). Néanmoins, une différence apparaît entre [C₄mim][Tf₂N] et [C₈mim][Tf₂N], les tendances sont plus prononcées avec [C₄mim][Tf₂N]. La quantité de [C₄mim⁺] et surtout [C₈mim⁺] dans la phase aqueuse est négligeable pour une concentration en H[Tf₂N] inférieure à 1 M mais augmente fortement à 2 M (64 ± 6 mM pour [C₄mim⁺] et $4,4 \pm 0,4$ mM pour [C₈mim⁺] (Fig 1.7 (a)).

H[Tf ₂ N] _{aq,init} (M)	[C ₄ mim][Tf ₂ N]		[C ₈ mim][Tf ₂ N]	
	[H ₃ O ⁺] _{aq, init} - [H ₃ O ⁺] _{aq, eq} (mM)	[6F] _{aq, init} - [6F] _{aq, eq} (mM)	[H ₃ O ⁺] _{aq, init} - [H ₃ O ⁺] _{aq, eq} (mM)	[6F] _{aq, init} - [6F] _{aq, eq} (mM)
0,0	0,0	-16,0	0,0	-2,0 ± 0,1
0,10	pas significatif	10,0 ± 0,7	pas significatif	13,0 ± 0,9
0,52	26,0 ± 0,7	48 ± 3	5,0 ± 0,1	27,0 ± 1,9
0,77	59,0 ± 1,6	69 ± 5	15,0 ± 0,4	26,0 ± 1,8
1,03	96,0 ± 2,7	94 ± 7	33,0 ± 0,9	12,0 ± 0,8
2,11	301 ± 9	532 ± 15	127 ± 4	113 ± 8

Tableau 1.14 : Influence de la concentration en H[Tf₂N]_{aq,init} sur les différences de concentrations en H₃O⁺ et [6F]

Le Tableau 1.14 montre que la différence entre la concentration initiale et à l'équilibre des ions H₃O⁺ est équivalente à celle des espèces fluorées. Ce qui démontre l'extraction de H[Tf₂N] par les liquides ioniques [C₄mim][Tf₂N] et [C₈mim][Tf₂N]. L'augmentation de la teneur en eau dans la phase organique lorsque H[Tf₂N]_{aq,init} croît (Fig 1.5(a)), est corrélée avec l'extraction de H[Tf₂N]⁴⁷. Une fraction des espèces fluorées [6F] est re-extraite par la phase organique sous forme de H[Tf₂N] :



avec la constante d'équilibre :

$$K_{\text{exHA}} = \text{H[Tf}_2\text{N]}_{\text{org,eq}} / \text{H[Tf}_2\text{N]}_{\text{aq,eq}} \quad (1.20)$$

1.5.3 Le liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] et l'acide perchlorique

Le système biphasique HClO₄/[C₄mim][Tf₂N] est étudiée en fonction de la concentration initiale en acide. Les teneurs des différents ions, après mise en contact des phases acides et LI sont exprimées en fonction de la concentration de [HClO₄]_{aq,int}. Les résultats sont décrits avec la Fig 1.8 et rassemblent ceux obtenus par dosage de l'eau dans le LI (a), H₃O⁺ et les perchlorates ClO₄⁻ (b), par dosage UV-vis du cation [C₄mim]⁺ (c),¹⁷ et compléter du dosage des espèces en fluor par RMNq¹⁹F (c).

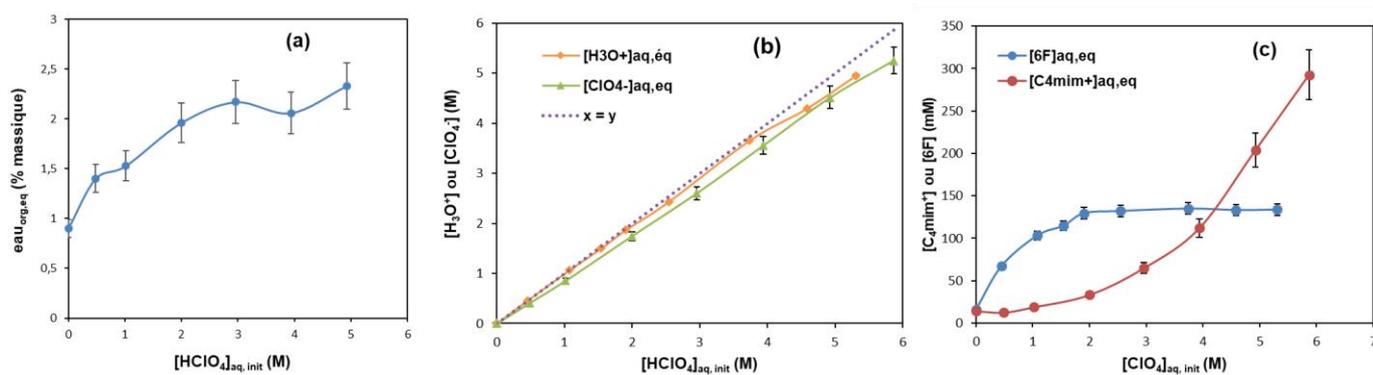


Fig 1.8 : teneur en eau dans le LI (a), concentration en H_3O^+ et ClO_4^- (b), concentration de $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ et $[\text{6F}]$ (c) en phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en HClO_4

Le pKa de l'acide perchlorique HClO_4 est de -10 ⁴⁸ ou $-15,2 \pm 2,0$ ⁴⁹. Cet acide est entièrement dissocié en phase aqueuse quelle que soit sa concentration. La teneur en eau dans la phase organique augmente lorsque la concentration en HClO_4 initiale croît (Fig 1.8(a)). Les concentrations à l'équilibre en H_3O^+ et ClO_4^- sont inférieures aux valeurs initiales, une extraction partielle des ions H_3O^+ et ClO_4^- par $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{Tf}_2\text{N}]$ est fonction de la concentration initiale en HClO_4 (Fig 1.8 (b)). Les courbes des concentrations en $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ et espèces fluorées sont plus étonnantes : la concentration en $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ augmente régulièrement (Fig 1.8 (c)) tandis que celle des $[\text{6F}]$ augmente jusqu'à $[\text{HClO}_4]_{\text{aq,init}} = 2 \text{ M}$ puis se stabilise pour $[\text{HClO}_4]_{\text{aq,init}} > 2 \text{ M}$ à $\approx 130 \text{ mM}$ (Fig 1.8 (c)).

1.5.4 Les liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}^+][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 4, 10$, $[\text{Me}_3\text{Bu}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et l'acide nitrique

La spéciation de l'acide nitrique en solution est étudiée du fait de son utilisation pour le retraitement des déchets nucléaires. Sa dissociation en solution aqueuse suit un polynôme de degré 4 en fonction de la concentration en HNO_3 ⁵⁰. Pour une concentration inférieure à $\approx 2 \text{ M}$ HNO_3 est entièrement dissocié, pour une concentration supérieure les espèces HNO_3 et NO_3^- coexistent en solution⁵¹.

Les systèmes biphasiques $\text{DNO}_3//[\text{C}_n\text{mim}^+][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 4, 10$ et $\text{DNO}_3//[\text{Me}_3\text{Bu}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sont étudiés en fonction de la concentration initiale en acide nitrique. Les teneurs des différents ions, après mise en contact des phases acides et LI sont exprimées en fonction de la concentration en $[\text{DNO}_3]_{\text{aq,init}}$ comme indiqué par les Fig.1.9 (a) pour la teneur en eau dans la phase organique, Fig 1.9 (b) pour la concentration en cations et Fig 1.9 (c) pour la teneur des espèces fluorées dans la phase aqueuse. La Fig.1.10 (a) indiquent les concentrations à l'équilibre en D_3O^+ et la Fig 1.10 (b) en ions nitrates dans les phases aqueuses en fonction de la concentration initiale de $[\text{DNO}_3]_{\text{aq,init}}$.

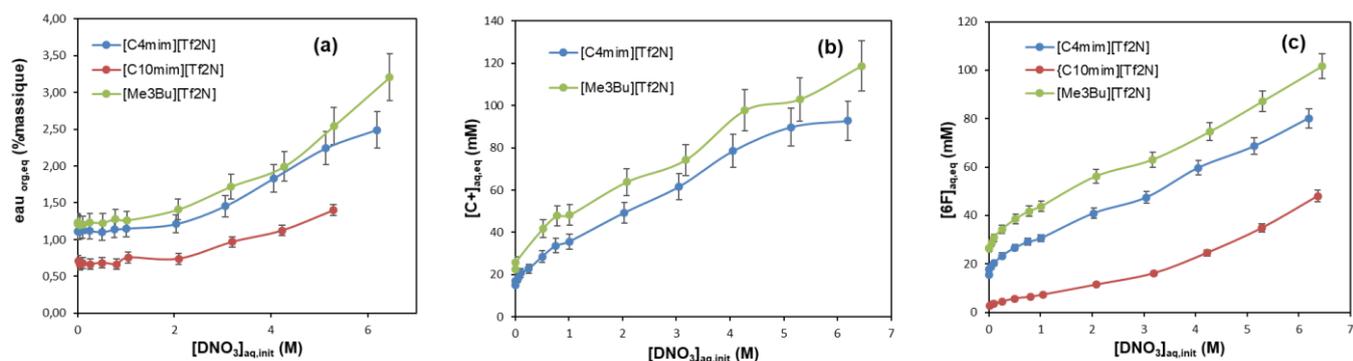


Fig 1.9 : teneur en eau dans le LI (a), concentration en C^+ (b) et $[6F]$ (c), dans la phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en DNO_3

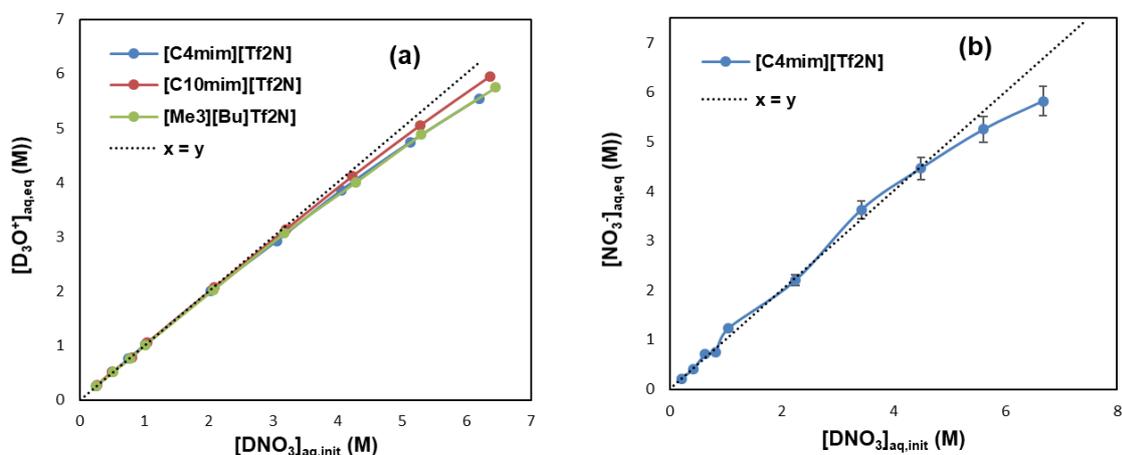


Fig 1.10 : concentration en D_3O^+ (a) et NO_3^- pour $[C_4mim][Tf_2N]$ (b) dans la phase aqueuse en fonction de la concentration initiale en DNO_3

La teneur en eau dans la phase liquide ionique augmente en fonction de la concentration initiale en acide nitrique (Fig 1.9 (a)). Dans le cas de $[C_{10}mim][Tf_2N]$, les valeurs sont de l'ordre de la limite de détection pour le cation, seule la concentration en anion a pu être mesurée. Les teneurs en cation et anion dans la phase aqueuse acide de $[C_4mim][Tf_2N]$ et $[Me_3Bu][Tf_2N]$ s'accroissent lorsque la concentration initiales en acide nitrique augmente (Fig 1.9 (b) et (c)). La concentration en $[C^+]$ est fonction de la longueur de chaîne et de la nature du cation du liquide ionique et suit la tendance $[Me_3Bu][Tf_2N] > [C_4mim][Tf_2N] > [C_{10}mim][Tf_2N]$.

Les concentrations en ions D_3O^+ à l'équilibre sont légèrement inférieures à celles initiales. Les ions D_3O^+ sont très peu extrait par les trois liquides ioniques et seulement à partir d'une concentration supérieure à 3 M en DNO_3 cf Fig 1.10 (a). Pour $[C_4mim][Tf_2N]$, le transfert d'ion NO_3^- dans la phase liquide ionique est très faible et est fonction de la concentration en DNO_3 dans la phase aqueuse cf Fig 1.10 (b).

Les résultats et leurs interprétations sont publiés dans RSC Advances : Experimental connections between aqueous/aqueous and aqueous/ionic liquid biphasic systems. RSC Advances, 2014, 4, 13371-13384 dont l'abstract est présenté ci-dessous ³⁹:

Experimental connections between aqueous–aqueous and aqueous–ionic liquid biphasic systems†

Valérie Mazan,^{ab} Isabelle Billard^{*ab} and Nicolas Papaiconomou^c

Aqueous–ionic liquid (A–IL) biphasic systems containing deuterated water, deuterated nitric acid (10^{-2} M to 7 M) and either $[C_1C_4im^+][Tf_2N^-]$, $[C_1C_{10}im^+][Tf_2N^-]$ or $[Me_3BuN^+][Tf_2N^-]$ have been examined in terms of water and acid solubilities in the IL-rich phase and in terms of IL cation and anion solubilities in the water-rich phase. Other experiments focused on the IL cation and anion solubility in the water-rich phase upon addition of either $[C_1C_4im^+][Cl^-]$ or $[Li^+][Tf_2N^-]$. The results evidence a complex interplay between all negatively and positively charged ions of the samples that could be described following the usual approach used for aqueous–aqueous (A–A) biphasic systems. Other examples from the literature are discussed and demonstrate that the frontier between A–A and A–IL systems is questionable. Predictions are made for the extraction of metallic ions by use of biphasic systems in this work that are successfully compared to literature data.

1.5.5 Les liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n=2, 4, 6, 8$, $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$ et l'acide chlorhydrique

Les systèmes biphasiques $DCl/[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n=2, 4, 6, 8$ et $DCl/[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$ sont étudiés en fonction de la concentration initiale en acide chlorhydrique. Les teneurs des différents ions, après mise en contact des phases acides et LI sont exprimées en fonction de la concentration en $[DCl]_{aq,init}$ comme indiqué par les Fig 1.11 et 1.12 qui rassemblent les résultats des dosages de l'eau dans les LI Fig 1.11 (a), des cations C^+ du LI Fig 1.11 (b), des espèces fluorées $[6F]$ Fig 1.11 (c), de la teneur en D_3O^+ Fig 1.12 (a) et Cl^- Fig 1.12 (b) dans la phase aqueuse. Ces résultats regroupent ceux obtenus avec des travaux précédents pour les liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n=4$ et 8 ^{17,52} ainsi que les nouvelles mesures.

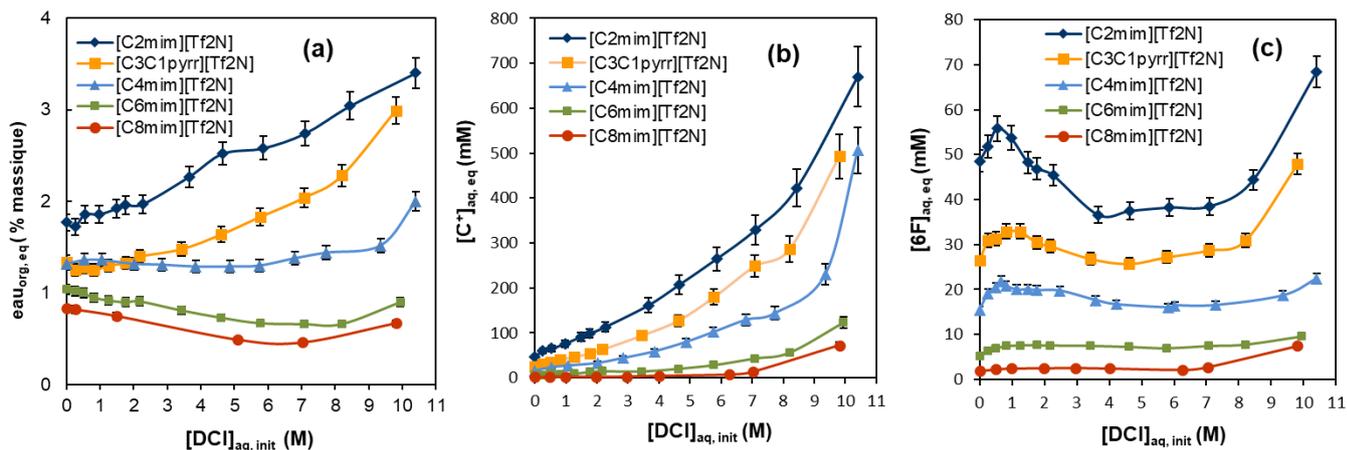


Fig 1.11 : effet de la concentration en DCI sur la teneur en eau dans les LI (a), de la concentration en phase aqueuse en C^+ (b) et $[6F]$ (c).

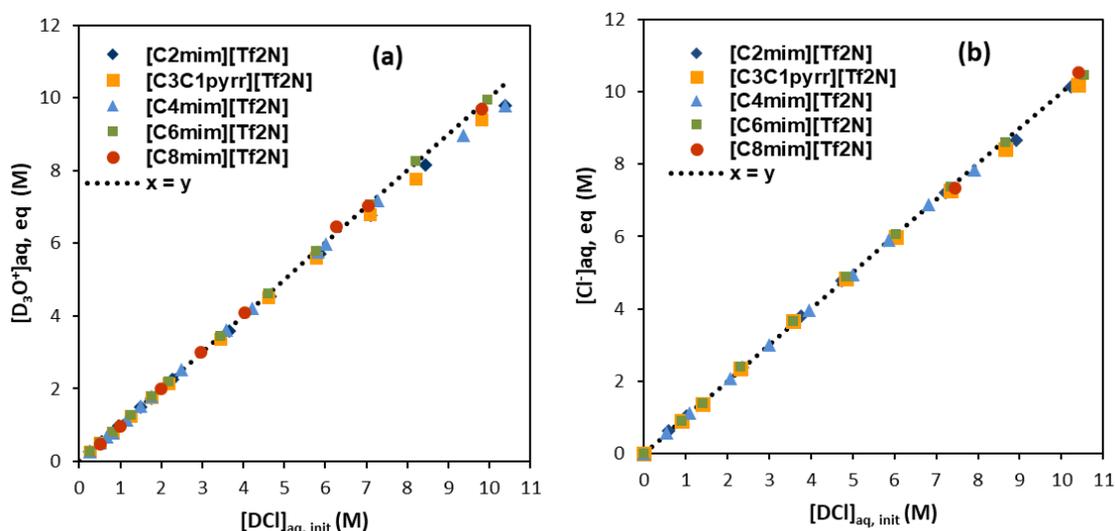


Fig 1.12 : effet de la concentration en DCI sur la teneur en D_3O^+ (a) et Cl^- (b) dans la phase aqueuse

Le pKa de l'acide chlorhydrique est $= -5,9 \pm 0,4$ ⁴⁹. Cet acide est entièrement dissocié quelle que soit la concentration en H_3O^+ ou D_3O^+ . Toutes les concentrations des espèces dosées sont fonction de la concentration initiale en DCI et augmentent lorsque la concentration en DCI croit. La quantité d'eau extraite par la série $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ est fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Plus la longueur de la chaîne carbonée augmente plus l'hydrophobicité de $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ est mise en évidence. Néanmoins la teneur en eau dans les liquides ioniques évolue sensiblement différemment selon la valeur de n. Pour $n = 2$, la teneur en eau augmente régulièrement, $n = 4$ elle est constante jusqu'à $[DCI]_{aq,init} = 6$ M puis augmente tandis qu'avec $n = 6$ et 8 elle diminue légèrement pour augmenter ensuite dès que $[DCI]_{aq,init}$ est supérieure à 7M (Fig 1.11 (a)). Dans le cas de $[C_4\text{mim}][Tf_2N]$ une tendance similaire a été observée pour

des concentrations en HCl variant de 0,10 à 1,5 M¹³. La concentration du cation [C_nmim⁺] dans la phase aqueuse diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente ainsi que celle de l'anion [Tf₂N⁻] (Fig 1.11 (b) et (c)). Néanmoins la concentration en cation est nettement supérieure à celle des espèces fluorées en phase aqueuse. Les concentrations à l'équilibre en D₃O⁺ sont égales aux valeurs initiales lorsque [DCI]_{aq,init} ≤ 7 M, puis elles sont légèrement inférieures pour une concentration supérieures (Fig 1.11 (a)). Les ions D₃O⁺ sont très peu extraits par le LI. Les teneurs initiales en ions chlorures sont équivalentes à celle à l'équilibre (Fig 1.12 (b)), ils ne sont quasiment pas extraits par les LI. Le comportement de [C₃C₁pyrr][Tf₂N] se situe entre [C₂mim][Tf₂N] et [C₄mim][Tf₂N].

La forme des courbes de la Fig 1.11(c) peut être expliquée à l'aide de la constante de dissociation de H[Tf₂N], en effet la valeur de K_a est de 0,7. Pour des concentrations inférieures à 1 M en DCI la forme déprotonée est prédominante alors que pour des concentrations en D₃O⁺ supérieures, la quantité de H[Tf₂N] augmente.

Les résultats et leurs interprétations sont publiés dans RSC Advances : Mutual Solubility of Water and Hydrophobic Ionic Liquids in the Presence of Hydrochloric Acid. RSC Advances, 2016, 6, 56260-56270 dont l'abstract est présenté ci-dessous³⁸.

Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid†

Valérie Mazan,^{ab} Maria Yu. Boltoeva,^{*ab} Evgeny E. Tereshatov^c and Charles M. Folden III^c

Previous studies have shown that the presence of nitric acid, the principal solute in various hydrometallurgical processes, and perchloric acid in the aqueous phase is an important factor for increased aqueous solubility of hydrophobic ionic liquids. In this study, the effect of hydrochloric acid in the aqueous phase on the mutual solubility of water and hydrophobic 1,3-dialkylimidazolium- and *N,N*-dialkylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids, [C_{*n*}mim][Tf₂N] (*n* = 2, 4, 6, and 8) and [C₃C₁pyrr][Tf₂N], is examined at room temperature and atmospheric pressure. Hydrochloric acid caused a considerable increase in the aqueous solubility of all the studied ionic liquids. The amount of water transferred into the organic phase increases with increasing hydrochloric acid concentration for short alkyl chain ILs, and the opposite trend was observed for long alkyl chain ILs. The effect of the N–H acid bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, H[Tf₂N], and the salts lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Li[Tf₂N], and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [C₄mim]Cl, dissolved in hydrochloric acid solutions on the mutual solubility of water and the [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid were also investigated. The salting-out effect is observed and it was shown to be dependent on the nature of the salt, its concentration and the hydrochloric acid concentration in the aqueous phase. A mathematical model has been developed to describe the dependence of the ionic liquid cation and anion concentration on the common ion salt concentration in the aqueous hydrochloric acid phase. This model describes the basic character of ionic liquid dissolution in the aqueous phase and allows for estimation of solubility product values.

1.5.6 Modélisation des échanges entre les LI et les phases aqueuses acides

Toutes ces données expérimentales sont rassemblées et homogénéisées afin d'en sortir des tendances. Dans un premier temps, les variables $[\text{Cation du LI}]_{\text{aq,eq}}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}}$ et $[\text{X}^-]_{\text{aq,eq}}$ sont exprimées en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}$. Les constantes d'extraction, l'électroneutralité de la solution acide et les bilans matières des différentes espèces sont définis. Puis avec différentes hypothèses et résolutions des équations, les constantes d'extraction des espèces sont calculées et des tendances sont mises en exergue. Dans un souci de clarification le terme H_3O^+ sera utilisé quelle que soit la nature des solutions aqueuses deutérées ou non.

C^+ représente le cation des liquides ioniques étudiés. A première vue, les formes des courbes de la concentration à l'équilibre en cation du LI dans les solutions acides Fig 1.8 (c), Fig 1.9 (b) et Fig 1.11 (b) ont des formes similaires quelle que soit la nature du cation du LI et de l'acide minéral. Les courbes $[\text{C}^+]_{\text{aq,eq}}$ en fonction de $[\text{HX}]_{\text{aq,init}}$ s'expriment en fonction d'un polynôme de degré deux en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}$ soit l'équation (1.21).

$$[\text{C}^+]_{\text{aq,eq}} = a[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}^2 + b[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}} + c \quad (1.21)$$

En considérant les Fig 1.8 (b), Fig 1.10 (a) et Fig 1.12 (a), quelle que soit la nature de l'acide minérale, les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}}$ varient linéairement en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}$ selon l'équation (1.22).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}} = a'[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}} \quad (1.22)$$

X^- représente l'anion de l'acide minéral. Les Fig 1.8 (b), Fig 1.10 (b) et (b) et Fig 1.12 (b) indiquent que $[\text{X}^-]_{\text{aq,eq}}$ évoluent de manière linéaire en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}$ suivant l'équation (1.23)

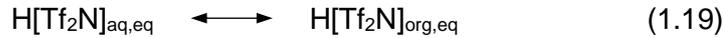
$$[\text{X}^-]_{\text{aq,eq}} = a''[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}} \quad (1.23)$$

Les valeurs des coefficients a , b , c , a' et a'' sont indiqués dans le Tableau 1.15. Le coefficient de détermination R^2 est supérieur à 0,95 pour les trois fonctions décrites par les équations (1.21), (1.22) et (1.23). Toutes les concentrations sont exprimées en mol/L.

Espèces chimiques en phases aqueuses	Liquide ionique	HClO ₄	HNO ₃	HCl
[C ⁺] d'après équation (1.21)	[C ₂ mim][Tf ₂ N]	/	/	a = 0,0048 b = 0,0063 c = 0,0635
	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	a = 0,0106 b = -0,0154 c = 0,0181	a = 0,001 b = 0,0186 c = 0,0176	a = 0,0014 b = 0,0059 c = 0,0173
	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	/	/	a = 0,0016 b = -0,0063 c = 0,0127
	[C ₈ mim][Tf ₂ N]	/	/	a = 0,0014 b = -0,0076 c = 0,0073
	[C ₃ C ₁ pyrr][Tf ₂ N]	/	/	a = 0,0035 b = 0,0054 c = 0,033
	[Me ₃ Bu][Tf ₂ N]	/	a = -0,0008 b = 0,0189 c = 0,028	/
	[C ₂ mim][Tf ₂ N]	/	/	a' = 0,96
	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	a' = 0,95	a' = 0,92	a' = 0,97
	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	/	/	a' = 1,00
	[C ₈ mim][Tf ₂ N]	/	/	a' = 1,00
[C ₃ C ₁ pyrr][Tf ₂ N]	/	/	a' = 0,96	
[Me ₃ Bu][Tf ₂ N]	/	a' = 0,92	/	
X ⁻ d'après équation (1.23)	[C ₂ mim][Tf ₂ N]	/	/	a'' = 0,99
	[C ₄ mim][Tf ₂ N]	a'' = 0,90	a'' = 0,94	a'' = 0,99
	[C ₆ mim][Tf ₂ N]	/	/	a'' = 1,00
	[C ₈ mim][Tf ₂ N]	/	/	non mesuré
	[C ₃ C ₁ pyrr][Tf ₂ N]	/	/	a'' = 0,98
	[Me ₃ Bu][Tf ₂ N]	/	non mesuré	/

Tableau 1.15 : valeurs des coefficients de régression

La mesure par RMNq ^{19}F ne permet pas de différencier la forme protonée ou non de l'ion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$, $[6\text{F}]$ représente la concentration en atome de fluor des ions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ en phase aqueuse. Une fraction des $[6\text{F}]$ est ré-extraite par la phase organique sous forme de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$:



avec la constante d'équilibre :

$$K_{\text{exHA}} = \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{org,eq}} / \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} \quad (1.20)$$

Les ions X^- des acide minéraux sont extraits par la phase organique suivant l'équilibre :



$$K_{\text{exX}^-} = [\text{X}^-]_{\text{org,eq}} / [\text{X}^-]_{\text{aq,eq}} \quad (1.25)$$

La ré-extraction des C^+ par la phase organique peut être interprétée en considérant qu'une fraction des C^+ dissous dans la phase aqueuse est ré-extraite par la phase organique avec une quantité équivalente d'ion X^- . D'autres échanges co-existent car la concentration en $[\text{C}^+]_{\text{aq,eq}}$ ne suit pas la tendance linéaire comme $[\text{X}^-]_{\text{aq,eq}}$. Néanmoins, quelle que soit la nature du cation (imidazolium avec une longueur de chaîne variable, ammonium quaternaire ou pyrrolidinium), les concentrations en C^+ dans les phases aqueuses acides suivent la même tendance en fonction de la concentration en H_3O^+ avec un polynôme de degré 2.



Avec

$$K_{\text{exCX}} = \frac{[\text{C}^+]_{\text{org,eq}} \times [\text{X}^-]_{\text{org,eq}}}{[\text{C}^+]_{\text{aq,eq}} \times [\text{X}^-]_{\text{aq,eq}}} \quad (1.27)$$

L'électroneutralité de la phase aqueuse s'écrit :

$$[\text{C}^+]_{\text{aq,eq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}} = [\text{X}^-]_{\text{aq,eq}} + [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,eq}} \quad (1.28)$$

Et trois bilans matières avec les espèces suivantes :

$$[6\text{F}] = \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} + [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,eq}} \quad (1.29)$$

$$[\text{X}^-]_{\text{aq,init}} = [\text{X}^-]_{\text{aq,eq}} + [\text{X}^-]_{\text{org,eq}} \quad (1.30)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{org,eq}} \quad (1.31)$$

A partir de ces différentes équations les constantes d'équilibre peuvent être calculée. L'extraction des X^- par la phase organique s'écrit en combinant les équations (1.25) et (1.30) :

$$[X^-]_{aq,init} = [X^-]_{aq,eq} + K_{exX^-} [X^-]_{aq,eq} \quad (1.32)$$

$$\text{Soit } K_{exX^-} = ([X^-]_{aq,init} - [X^-]_{aq,eq}) / [X^-]_{aq,eq} \quad (1.33)$$

$[X^-]_{aq,eq}$ s'exprime en fonction de $[H_3O^+]_{aq,int}$ (1.23) et $[X^-]_{aq,init} = [H_3O^+]_{aq,int}$

$$\text{Soit } K_{exX^-} = (1-a'')/a'' \quad (1.34)$$

Avec le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$, les constantes d'extraction des anions des acides minéraux sont : $K_{exClO_4^-} = 0,111$; $K_{exNO_3^-} = 0,064$ et $K_{exCl^-} = 0,010$. Cette affinité pour la phase LI suit la série de Hofmeister ⁸. Avec $[C_2mim][Tf_2N]$ et $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$ les constantes d'extraction des chlorures sont $K_{exCl^-} = 0,010$ et $0,020$ respectivement.

Avec l'hypothèse que tous les anions X^- ré-extraient par la phase organique sont associés avec les cations C^+ . Donc la fraction de C^+ extraite est équivalente à la concentration en X^- extraite.

$$[C^+]_{org,eq} = [X^-]_{org,eq} = [X^-]_{aq,init} - [X^-]_{aq,eq} \quad (1.35)$$

Puis en combinant avec l'équation (1.23) avec la concentration initiale de l'anion de l'acide est identique à celle des H_3O^+ , l'équation (1.35) s'écrit :

$$[C^+]_{org,eq} = [H_3O^+]_{aq,int} (1-a'') \quad (1.36)$$

Par ailleurs la concentration en X^- extraite s'exprime d'après l'équilibre (1.24), en combinant (1.25) et (1.23) :

$$[X^-]_{org,eq} = K_{exX^-} [X^-]_{aq,eq} = K_{exX^-} a'' [H_3O^+]_{aq,int} \quad (1.37)$$

K_{exCX} décrit par (1.27) s'écrit en remplaçant $[C^+]_{org,eq}$ par $[H_3O^+]_{aq,int} (1-a'')$ (1.36), $[X^-]_{org,eq}$ par $K_{exX^-} a'' [H_3O^+]_{aq,int}$ (1.37), $[C^+]_{aq,eq}$ par $a[H_3O^+]_{aq,init}^2 + b[H_3O^+]_{aq,int} + c$ (1.21) et $[X^-]_{aq,eq}$ par $a''[H_3O^+]_{aq,init}$ (1.23) :

$$K_{exCX} = \frac{[H_3O^+]_{aq,int} (1-a'') \times K_{exX^-} a'' [H_3O^+]_{aq,int}}{(a[H_3O^+]_{aq,init}^2 + b[H_3O^+]_{aq,int} + c) \times a''[H_3O^+]_{aq,init}} \quad (1.38)$$

Soit

$$K_{exCX} = \frac{K_{exX^-} [H_3O^+]_{aq,int} (1-a'')}{a[H_3O^+]_{aq,init}^2 + b[H_3O^+]_{aq,int} + c} \quad (1.39)$$

La ré-extraction des anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ par la phase organique peut être interprétée en considérant qu'une fraction des anions dissous dans la phase aqueuse est ré-extraite par la phase organique avec une quantité équivalente d'ion H_3O^+ . En fait, c'est l'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ qui est ré-extrait par la phase organique comme il est démontré au chapitre 1.6. Donc la fraction de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ est équivalente à la fraction de H_3O^+ extraite par la phase organique. Cette hypothèse est valable dans le cas de l'acide chlorhydrique mais avec HClO_4 et DNO_3 une fraction de ces acides peut être co-extraite avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$. Néanmoins pour simplifier les calculs, je suppose que seul $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ est ré-extrait pas le liquide ionique. Il faut aussi tenir compte de la dissociation de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dans la phase aqueuse :



avec la constante d'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]}{[\text{HTf}_2\text{N}]} \quad (1.18)$$

$$[\text{HTf}_2\text{N}]_{\text{org,eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{org,int}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}} (1-a') \quad (1.40)$$

Par ailleurs l'équation (1.29) s'écrit en combinant la constante d'équilibre k_a (1.18) et (1.22)

$$[6\text{F}] = k_a (\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,eq}}) + \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} = \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} (1 + k_a / a'[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}}) \quad (1.41)$$

$$\text{Donc } \text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} = [6\text{F}] / (1 + k_a / a'[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}}) \quad (1.42)$$

La constante d'extraction K_{exHA} (1.20) s'écrit en remplaçant chacun des termes :

$$K_{\text{exHA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}} (1-a')}{[6\text{F}] / (1 + k_a / a'[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,int}})} \quad (1.43)$$

Pour le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ $a' = a'' = 1,00$, les K_{exHA} (1.43) et K_{exCX} (1.39) ne peuvent pas être calculées car les coefficients $(1-a')$ et $(1-a'')$ sont nuls. Pour les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Me}_3\text{Bu}][\text{Tf}_2\text{N}]$, les dosages des anions des acides minéraux n'ont pas été réalisés. Néanmoins, K_{exHA} peut être calculée pour $[\text{Me}_3\text{Bu}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les résultats des constantes K_{exCX} et K_{exHA} en fonction de la concentration initiale en acide sont présentés dans les Fig 1.13, 1.14 et 1.15.

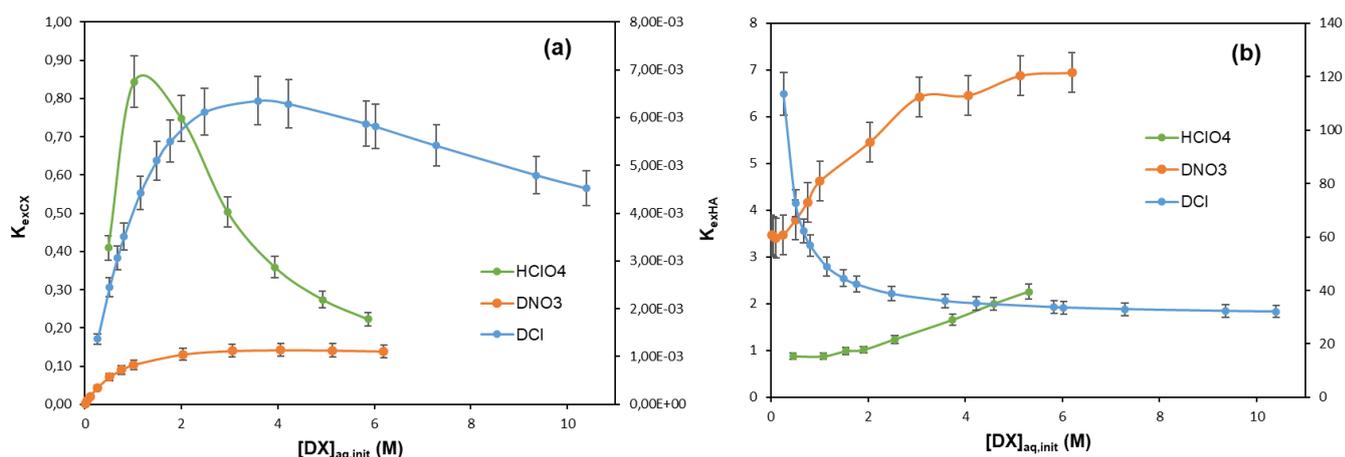


Figure 1.13 : K_{exCX} (a) et K_{exHA} (b) en fonction de la nature de l'acide minéral pour le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$. L'échelle des courbes pour DCI (bleu) est représentée sur l'axe de droite.

Avec l'acide chlorhydrique deutéré, l'extraction de $H[Tf_2N]$ par $[C_4mim][Tf_2N]$ décroît jusqu'à une valeur de ≈ 33 et reste constante pour $[DCI]_{aq,init} > 3$ M. Tandis que celle de $[C_4mim]Cl$ est très faible pour atteindre un pseudo palier pour $[DCI]_{aq,init} > 3$ M.

Dans le cas de l'acide nitrique, K_{exCX} augmente avec $[DNO_3]_{aq,init}$ jusqu'à atteindre une valeur de $\approx 0,14$ pour $[DNO_3]_{aq,init} > 2$ M. Contrairement à K_{exHA} qui augmente constamment lorsque la concentration en DNO₃ croît sans vraiment marquer un palier. $[C_4mim]NO_3$ est, quant à lui très peu extrait par $[C_4mim][Tf_2N]$ tandis que l'extraction de $H[Tf_2N]$ augmente lorsque la concentration en acide nitrique deutéré croît et devient significative dès que $DNO_3 > 2$ M. L'extraction de $H[Tf_2N]$ par les deux LI $[C_4mim][Tf_2N]$ et $[Me_3Bu][Tf_2N]$ croît en fonction de la concentration initiale en DNO₃ dans la phase aqueuse (cf Fig 1.14). De plus elle est fonction de la nature du cation du LI.

Avec HClO₄ à une concentration initiale $< \approx 2$ M, $[C_4mim]ClO_4$ et $H[Tf_2N]$ sont extraits de façon concomitante, puis lorsque que $[HClO_4]_{aq,init} > \approx 2$ M, l'extraction de $[C_4mim]ClO_4$ décroît tandis que celle de $H[Tf_2N]$ augmente légèrement.

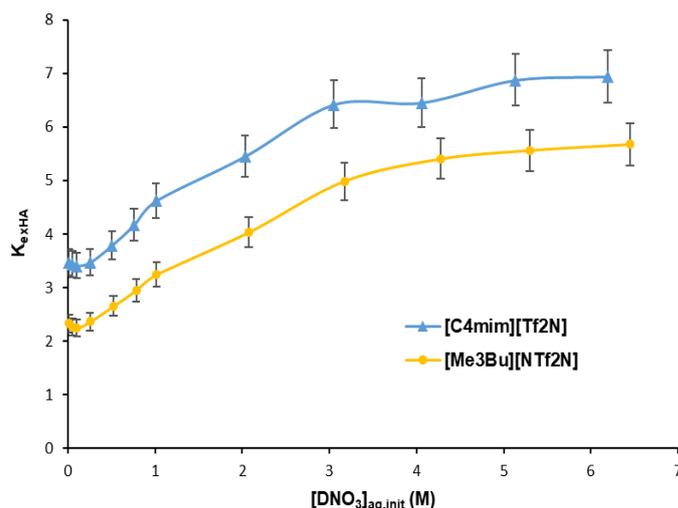


Figure 1.14 : effet de la concentration initiale en DNO_3 sur K_{exHA} pour $[C_4mim][Tf_2N]$ et $[Me_3Bu][Tf_2N]$

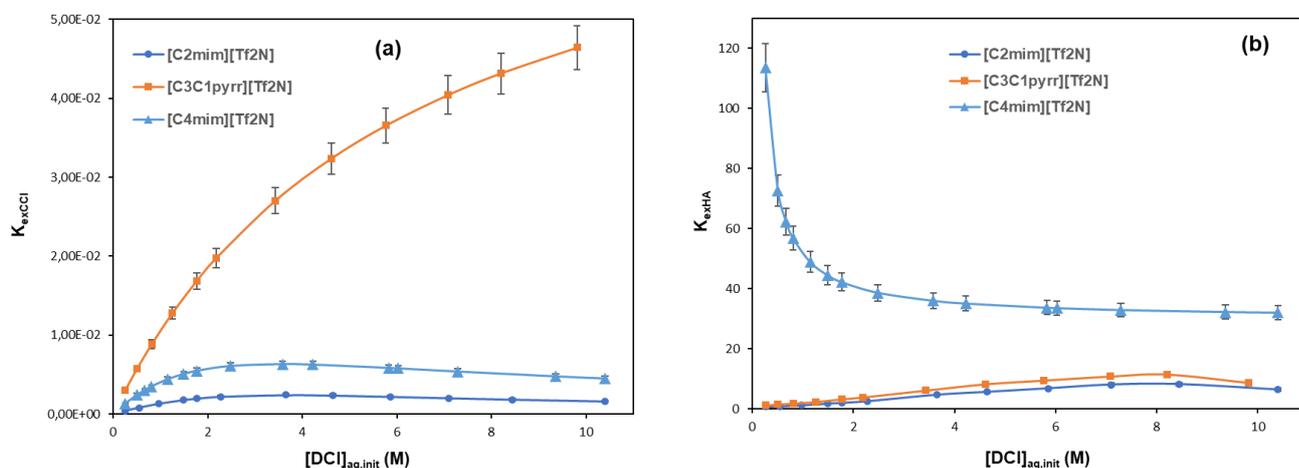


Figure 1.15 : effet de la concentration initiale en DCI sur K_{exCX} (a) et K_{exHA} (b) pour $[C_2mim][Tf_2N]$, $[C_4mim][Tf_2N]$ et $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$

Avec ces trois LI, K_{exCX} décroît dans l'ordre $[C_3C_1pyrr][Tf_2N] > [C_4mim][Tf_2N] > [C_2mim][Tf_2N]$. K_{exCX} de $[C_3C_1pyrr]Cl$ est nettement supérieure à K_{exCX} de $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n = 2, 4$. K_{exHA} décroît dans l'ordre $[C_4mim][Tf_2N] > [C_2mim][Tf_2N] \approx [C_3C_1pyrr][Tf_2N]$.

Malgré une modélisation qui comporte des hypothèses, les résultats avec le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ peuvent être schématisés avec la Fig 1.16 pour l'état initial et la Fig 1.17 pour l'état d'équilibre après mélange, séparation des phases et dosages des espèces en solutions. Celle-ci décrit les échanges possibles entre le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ et les acides DCI , DNO_3 et $HClO_4$.

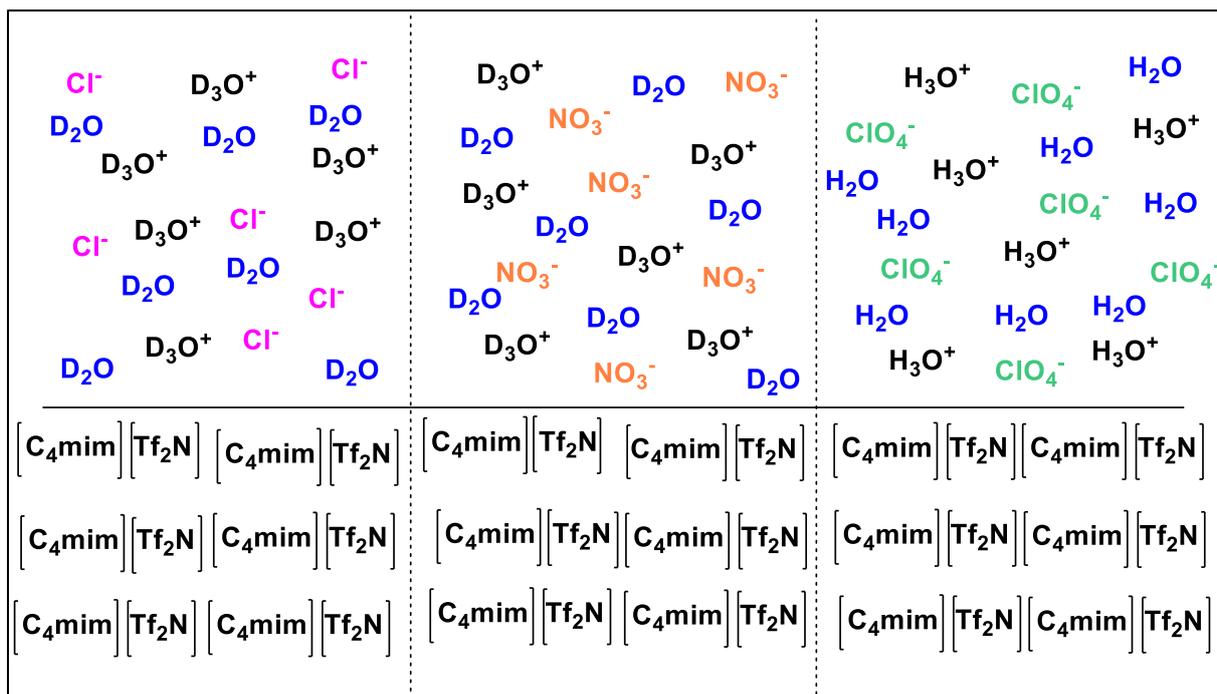


Fig 1.16 : systèmes d'ELL composés des trois acides DCl , DNO₃ et HClO₄ et [C₄mim][Tf₂N] à l'état initial

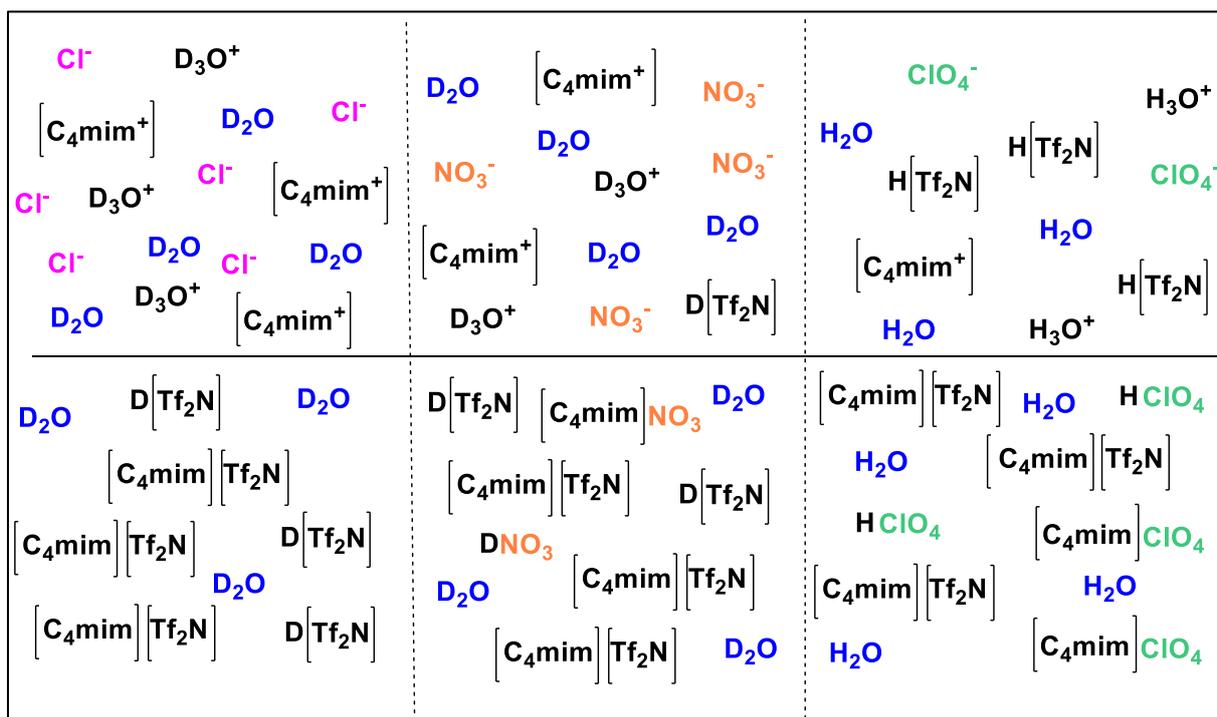


Fig 1.17 : systèmes d'ELL composés des trois acides DCl , DNO₃ et HClO₄ et [C₄mim][Tf₂N] à l'équilibre

La nature de l'acide est déterminante pour les échanges entre le liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] et la phase aqueuse acide. Les constantes d'extraction des anions des acides minéraux par [C₄mim][Tf₂N] sont : $K_{\text{exClO}_4^-} = 0,111$, $K_{\text{exNO}_3^-} = 0,064$ et $K_{\text{exCl}^-} = 0,010$. En d'autres termes, l'affinité des anions des acides minéraux pour la phase aqueuse est $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. L'anion Cl^- est le plus hydrophile des trois anions et reste dans la phase aqueuse ou il est mieux hydraté par l'eau. L'anion ClO_4^- plus hydrophobe dû à une plus faible densité de charge migre vers la phase liquide ionique et l'anion NO_3^- a un comportement intermédiaire. Cet effet de « salting out » pour les ions chlorures puis nitrate et de « salting in » pour les ions perchlorates suit la série de Hofmeister⁸. Ces échanges peuvent se rapprocher de ceux décrits avec la Fig 1.2 où les solutions acides sont remplacées par des sels de sodium NaX avec X = Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- . Néanmoins le remplacement du sodium par l'ion hydronium apporte une complication supplémentaire car autant le sodium n'est pas transféré dans les liquides ioniques autant l'ion hydronium l'est. Des compétitions entre les ions s'engagent en fonction de la nature de l'acide. Le fait que les ions Cl^- ne soient pas extraits par [C₄mim][Tf₂N] sous forme HCl ou [C₄mim]Cl, facilite l'extraction de H[Tf₂N]. Avec les ions nitrates plusieurs équilibres entrent en jeu avec l'extraction de HNO₃, qui est de moins en moins dissocié au fur et à mesure que sa concentration initiale augmente⁵⁰. Les nitrates libres lorsque $\text{DNO}_3 < 2 \text{ M}$ favorisent l'extraction de [C₄mim]NO₃ jusqu'à atteindre un palier dès que $\text{DNO}_3 > 2 \text{ M}$. Quant à l'extraction de H[Tf₂N] celle-ci est favorisée dès que $\text{DNO}_3 > 2 \text{ M}$. Les perchlorates sont extraits sous forme HClO₄ et [C₄mim]ClO₄ tout en concurrençant l'extraction de H[Tf₂N] par [C₄mim][Tf₂N] lorsque la concentration initiale en HClO₄ est inférieure à 2 M. L'extraction de H[Tf₂N] est prépondérante par rapport à celle de [C₄mim]ClO₄ dès que $\text{HClO}_4 > 2 \text{ M}$.

Les cations [C₂mim⁺], [C₃C₁pyrr⁺] sont plus solubles dans les solutions d'acides chlorhydrique deutéré que [C₄mim⁺] comme le montre la Fig 1.15 (b). En considérant la Fig 1.15 (b), l'extraction de H[Tf₂N] par [C₂mim][Tf₂N] et [C₃C₁pyrr][Tf₂N] est moins importante qu'avec [C₄mim][Tf₂N]. Par contre, l'extraction de [C₃C₁pyrr]Cl est plus prononcée par rapport à [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2 et 4, tout en restant faible cf Fig 1.15 (a). La charge positive est moins délocalisée sur le cation pyrrolidinium que sur le cycle imidazolium, ce qui influe sur les équilibres d'échanges.

La quantité d'eau dans la phase [C₄mim][Tf₂N] pour une concentration de $\approx 0,5 \text{ M}$ en acide est représentée dans le Tableau 1.16. Ces variations de la teneur en eau montrent la compétition entre les espèces extraites par [C₄mim][Tf₂N] suivant l'acide utilisé. Les espèces [C₄mim]X avec X = Cl^- , NO_3^- et ClO_4^- possèdent des sphères d'hydratation différentes ainsi que NO_3^- et ClO_4^- . L'ion [Tf₂N⁻] est hydrophobe, il est ré-extrait sous forme H[Tf₂N] par les phases organiques comme [C₄mim][Tf₂N]. L'augmentation significative de la teneur en eau dans la phase [C₄mim][Tf₂N] est due à la sphère d'hydratation de H[Tf₂N]⁴.

Nature de l'acide	Concentration initiale (M)	Teneur en eau (% massique)
H[Tf ₂ N]	0,48	1,69
HClO ₄	0,48	1,4
HNO ₃	0,57	1,11
HCl	0,51	1,21

Tableau 1.16 : teneur en eau dans [C₄mim][Tf₂N] en fonction des acides pour une concentration de $\approx 0,5$ M

1.5.7 Effet d'ions communs sur les systèmes biphasiques aqueux//[C₄mim][Tf₂N]

Les systèmes biphasiques aqueux//LI : DX/Sels//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻ ou Cl⁻ et de sels de [Bumim]Cl et Li[Tf₂N] sont étudiés afin de confirmer les résultats et les interprétations des échanges du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] avec les solutions acides décrits dans les paragraphes précédents. Les sels sont ici dissous avec des concentrations variables dans les solutions acides à molarité fixe.

1.5.7.1 Préparation des solutions et échantillons

Des solutions de [C₄mim]Cl et Li[Tf₂N] sont préparées dans de l'acide chlorhydrique deutéré à 1 et 5 M. Une solution mère est préparée à une concentration d'environ 1 M puis est successivement diluée. Les concentrations initiales en [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻] de la solution mère sont dosées, puis pour chaque solution fille les D₃O⁺ sont titrés par NaOH. Dans le cas de l'acide nitrique deutéré, les préparations sont identiques avec des concentrations en acide de 0,30 et 2,22 M. Ces solutions sont mises en contact avec le liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] pendant 3 heures, les échantillons sont ensuite centrifugés et les phases séparées pour les analyses. Le système biphasique est constitué de DX/[Bumim]Cl//[C₄mim][Tf₂N] et de DX/Li[Tf₂N]//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻ ou Cl⁻.

Lors de la préparation des solutions de sels, la teneur initiale en D₃O⁺ diminue lorsque la concentration initiale en [C₄mim]Cl ou Li[Tf₂N] augmente. Les ions lithium sont dosés par ICP-AES avec la série des essais en milieu acide chlorhydrique deutéré. La concentration initiale en ions lithium est de 10% supérieur à celle des ions [Tf₂N⁻]. La neutralité de la solution impose le bilan matière suivant :

$$[\text{Li}^+]_{\text{aq,init}} + [\text{D}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}} = [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{aq,init}} + [\text{Cl}^-]_{\text{aq,init}}$$

Les Tableaux 1.17 et 1.18 rassemblent les valeurs des concentrations initiales des solutions de sels de Li[Tf₂N] dans DCI 1 et 5 M.

Concentrations initiales des solutions de sels Li[Tf₂N] dans DCI 1 M					
Li⁺	D₃O⁺	Somme des espèces positives	[Tf₂N⁻]	Cl⁻	Somme des espèces négatives
0	1,15	1,15	0	1,15	1,15
0,026	1,15	1,18	0,023	1,15	1,17
0,052	1,15	1,20	0,047	1,15	1,20
0,078	1,14	1,22	0,071	1,15	1,22
0,104	1,12	1,22	0,094	1,15	1,24
0,208	1,10	1,31	0,189	1,15	1,34
0,416	1,07	1,49	0,377	1,15	1,53
0,624	1,05	1,67	0,566	1,15	1,72
0,831	1,00	1,83	0,754	1,15	1,90
1,039	0,97	2,01	0,943	1,15	2,10

Tableau 1.17 : bilan matière des solutions de Li[Tf₂N] dans DCI 1 M

Concentrations initiales des solutions de sels Li[Tf₂N] dans DCI 5 M					
Li⁺	D₃O⁺	Somme des espèces positives	[Tf₂N⁻]	Cl⁻	Somme des espèces négatives
0	5,83	5,83	0	5,83	5,83
0,026	5,83	5,86	0,024	5,83	5,85
0,053	5,81	5,86	0,048	5,83	5,88
0,079	5,78	5,86	0,072	5,83	5,90
0,105	5,75	5,86	0,095	5,83	5,93
0,210	5,67	5,88	0,191	5,83	6,02
0,420	5,48	5,90	0,382	5,83	6,21
0,630	5,33	5,96	0,572	5,83	6,40
0,840	5,15	5,99	0,763	5,83	6,59
1,05	5,00	6,05	0,954	5,83	6,78

Tableau 1.18 : bilan matière des solutions de Li[Tf₂N] dans DCI 5 M

Avec les solutions dans DCI 1 M, la somme des cations correspond à celle des anions avec 5 % d'erreur, le bilan matière est respecté. Par contre avec DCI 5 M, une dérive supérieure à 5 % entre les deux sommes est observée dès que $[Li^+]_{aq,init} > 0,63$ M. Dans le cas des solutions

des sels de $[C_4mim]Cl$, une tendance identique est observée, malheureusement les ions chlorures n'ont pas été dosés. Une impureté consommatrice des ions D_3O^+ est présente dans les deux sels à une teneur d'environ 15%. Néanmoins les sels sont vendus avec des puretés de 95%.

1.5.7.2 Sels de $[C_4mim]Cl$ et $Li[Tf_2N]$ en milieu acide chlorhydrique deutéré

En milieu acide chlorhydrique deutéré, l'effet d'ions communs de $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ sur les concentrations en phases aqueuses des différents ions et de la teneur en eau dans la phase liquide ionique sont présentés dans les Fig 1.18 à 1.23.

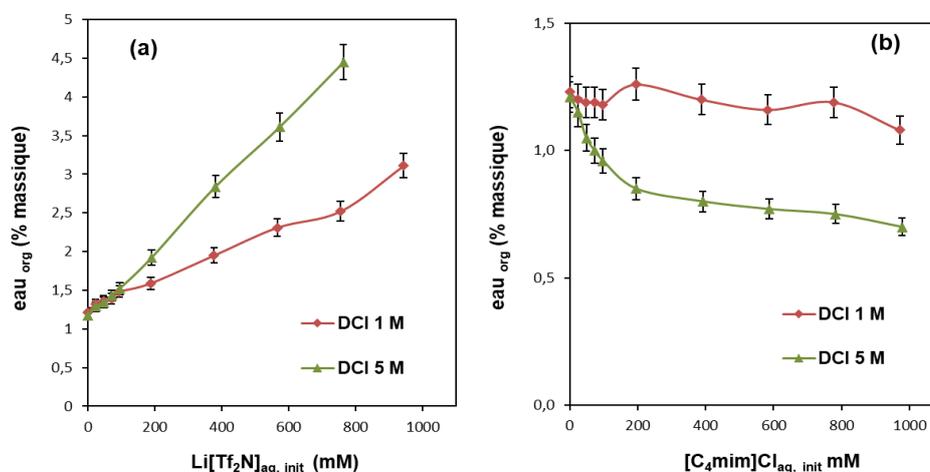


Fig 1.18 : effet de la concentration en $Li[Tf_2N]$ (a) et $[C_4mim]Cl$ (b) sur la teneur en eau dans $[C_4mim][Tf_2N]$

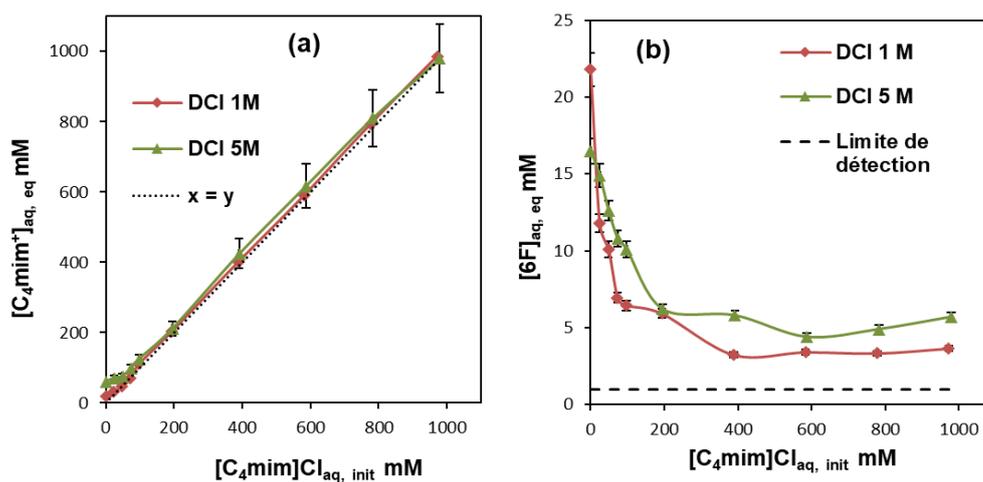


Fig 1.19 : effet de la concentration en $[C_4mim]Cl$ sur la teneur en $[C_4mim^+]$ (a) et $[6F]$ (b) avec une concentration initiale en DCI de 1 et 5 M.

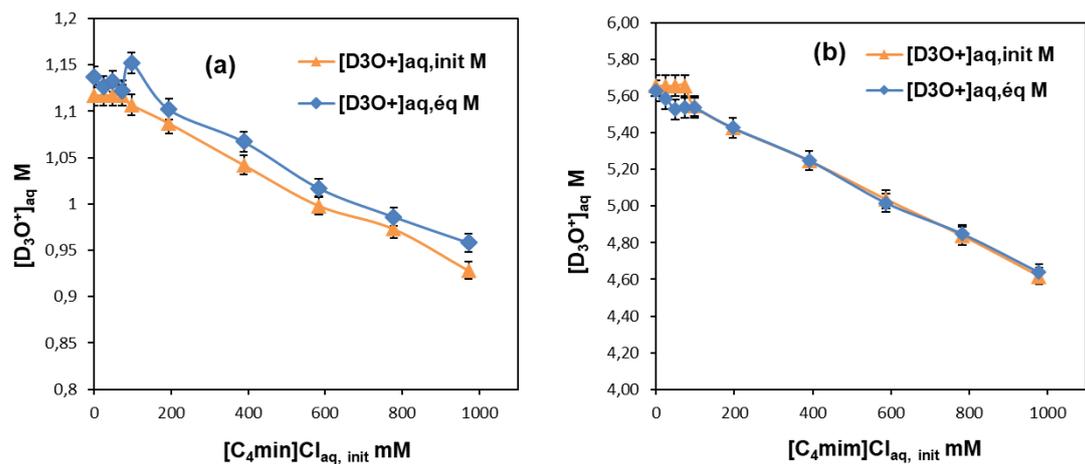


Fig 1.20 : effet de la concentration en $[C_4mim]Cl$ sur la teneur en D_3O^+ avec une concentration initiale en DCI de 1 M (a) et 5 M (b).

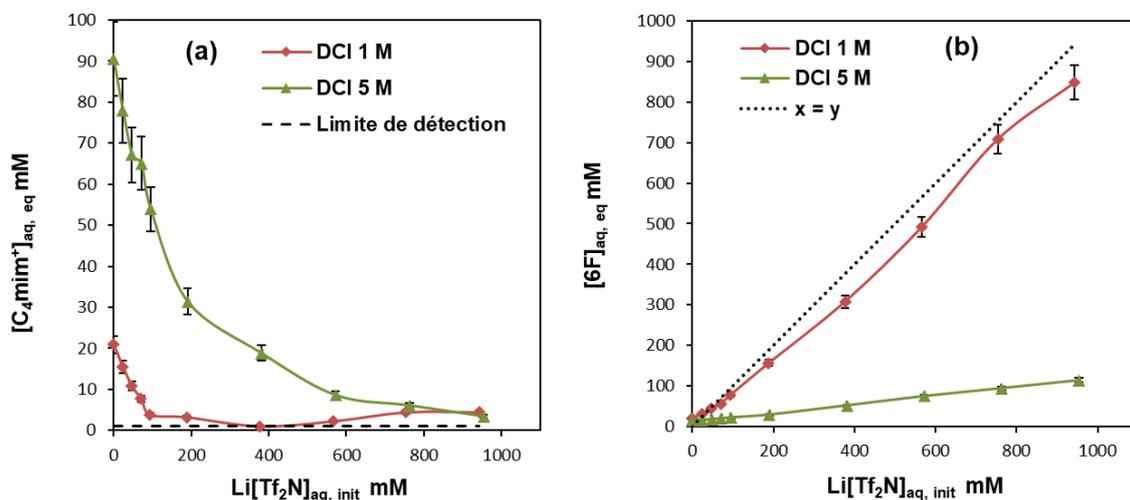


Fig 1.21 : effet de la concentration en $Li[Tf_2N]$ sur la teneur en $[C_4mim^+]$ (a) et $[6F]$ (b) avec une concentration initiale en DCI de 1 et 5 M.

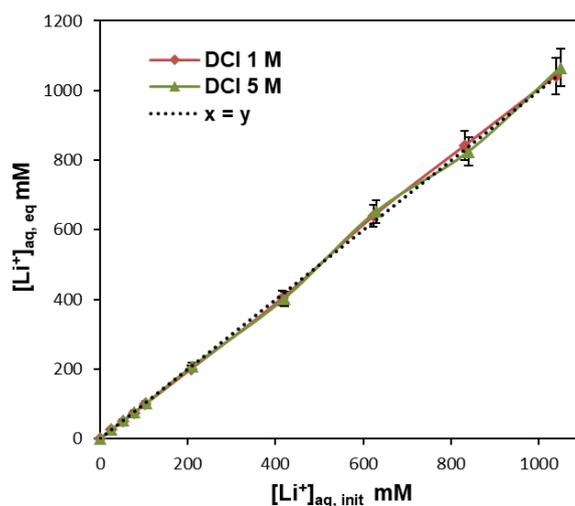


Fig 1.22 : effet de la concentration en $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ sur la teneur en Li^+

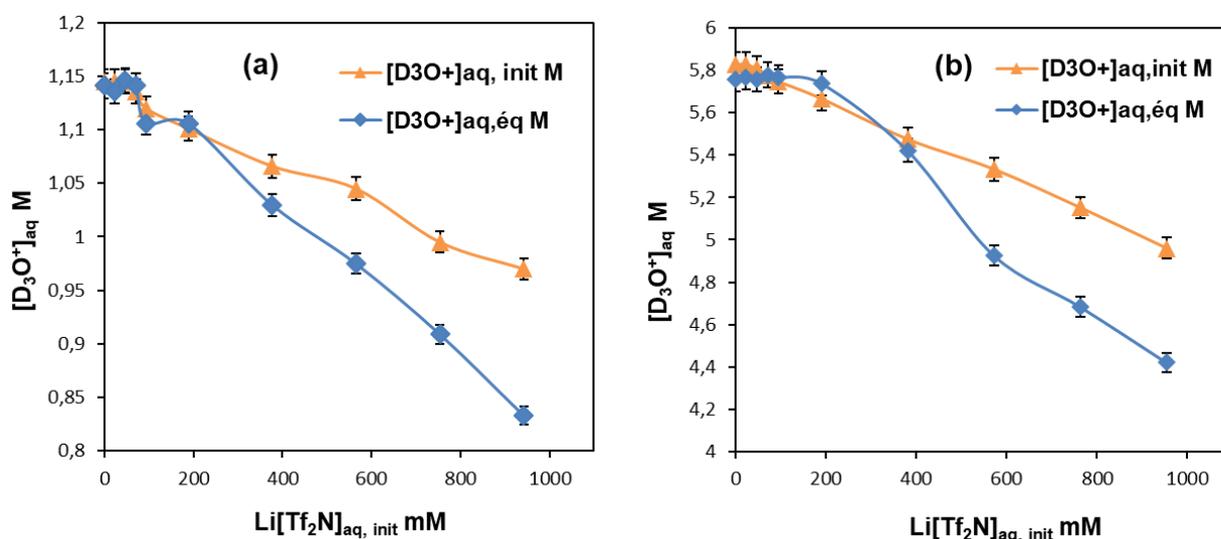


Fig 1.23 : effet de la concentration en $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ sur la teneur en D_3O^+ pour une concentration initiale en DCI de 1 M (a) et 5 M (b).

La teneur en eau dans $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ augmente lorsque la teneur en $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ augmente en solution aqueuse. L'effet est plus prononcé avec une concentration en DCI à 5 M cf Fig 1.18 (a). Avec $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$, elle reste constante pour DCI 1 M. Avec DCI 5 M, lorsque la concentration en $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ augmente de 0 jusqu'à 200 mM la quantité d'eau extraite décroît linéairement puis se stabilise à $\approx 0,75\%$ pour des concentrations supérieures cf Fig 1.18 (b).

Quelle que soit la concentration en $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$, $[\text{C}_4\text{mim}^+]_{\text{aq, éq}} = [\text{C}_4\text{mim}^+]_{\text{aq, init}}$ cf Fig 1.19 (a). En revanche la teneur des espèces fluorées dans la phase aqueuse décroît fortement lorsque la concentration en $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ augmente de 0 à 200 mM puis se stabilise à $\approx 5\text{ mM}$ pour une concentration supérieure. L'effet des deux concentrations en DCI est relativement modéré compte tenu des incertitudes de mesures cf Fig 1.19 (b).

La concentration initiale en D_3O^+ reste égale à celle à l'équilibre, l'effet de la concentration en $[C_4mim]Cl$ n'a pas vraiment d'impact sur l'extraction des ions D_3O^+ par $[C_4mim][Tf_2N]$ compte tenu des incertitudes de mesures cf Fig 1.20 (a) et (b).

Lorsque la concentration en $Li[Tf_2N]$ initiale augmente, la teneur des cations $[C_4mim^+]$ dans la phase aqueuse décroît et est fonction de l'acidité, jusqu'à atteindre la limite de détection. La concentration des espèces fluorées, après équilibre, est toujours inférieure à celle de $Li[Tf_2N]_{aq,init}$, l'effet est plus prononcé pour DCI 5 M cf Fig 1.21 (a) et (b).

Quelle que soit la concentration en $Li[Tf_2N]$ et DCI, la concentration en Li^+ à l'équilibre est identique à celle initiale, les ions lithium ne sont pas extraits pas par $[C_4mim][Tf_2N]$ cf Fig 1.22.

La concentration $[D_3O^+]_{aq,éq}$ est équivalente à celle initiale tant que $Li[Tf_2N]_{aq,init} < 200$ mM. Puis, dès que $Li[Tf_2N]_{aq,init} > 200$ mM, $[D_3O^+]_{aq,éq}$ est inférieure à $[D_3O^+]_{aq,init}$. Les ions D_3O^+ sont extraits par $[C_4mim][Tf_2N]$ lorsque la concentration initiale en $Li[Tf_2N]$ augmente et l'effet est plus prononcé pour DCI 5 M cf Fig 1.22 (a) et (b).

La teneur en eau dans $[C_4mim][Tf_2N]$, la concentration des espèces fluorées et du lithium dans la phase aqueuse augmente linéairement avec $Li[Tf_2N]_{aq,init}$. La concentration en D_3O^+ en solution aqueuse décroît linéairement en fonction de $[C_4mim]Cl_{aq,init}$ et $Li[Tf_2N]_{aq,init}$ quelle que soit la teneur initiale en DCI. Néanmoins, pour $Li[Tf_2N]_{aq,init} \leq 200$ mM, les concentration en D_3O^+ à l'équilibre sont identiques aux initiales ; puis dès que $Li[Tf_2N]_{aq,init} > 200$ mM, la teneur en D_3O^+ à l'équilibre est inférieure à celle initiale. La teneur en espèces fluorées en fonction de $[C_4mim]Cl_{aq,init}$ décroît linéairement jusqu'à $[C_4mim]Cl_{aq,init} = 200$ mM puis un palier à environ 5 mM est observé pour des concentrations supérieures que ce soit pour DCI = 1 ou 5 M. La même tendance est observée pour $[C_4mim^+]_{aq,éq}$ en fonction de $Li[Tf_2N]_{aq,init}$ avec DCI 1 M mais moins prononcée avec DCI 5 M. La tendance inverse est observée pour la teneur en eau dans $[C_4mim][Tf_2N]$ en fonction de $[C_4mim]Cl_{aq,init}$. L'extraction des espèces fluorées par $[C_4mim][Tf_2N]$ s'accompagne d'un transfert partiel des D_3O^+ et d'une importante quantité d'eau.

1.5.7.3 Sels de $[C_4mim]Cl$ et $Li[Tf_2N]$ en milieu acide nitrique deutéré

En milieu acide nitrique deutéré, l'effet d'ions communs de $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ sur les concentrations en phases aqueuses des différents ions et de la teneur en eau dans la phase liquide ionique sont présentés dans les Fig 1.24 à 1.27. Les teneurs en eau des phases liquides ioniques n'ont pas été mesurées.

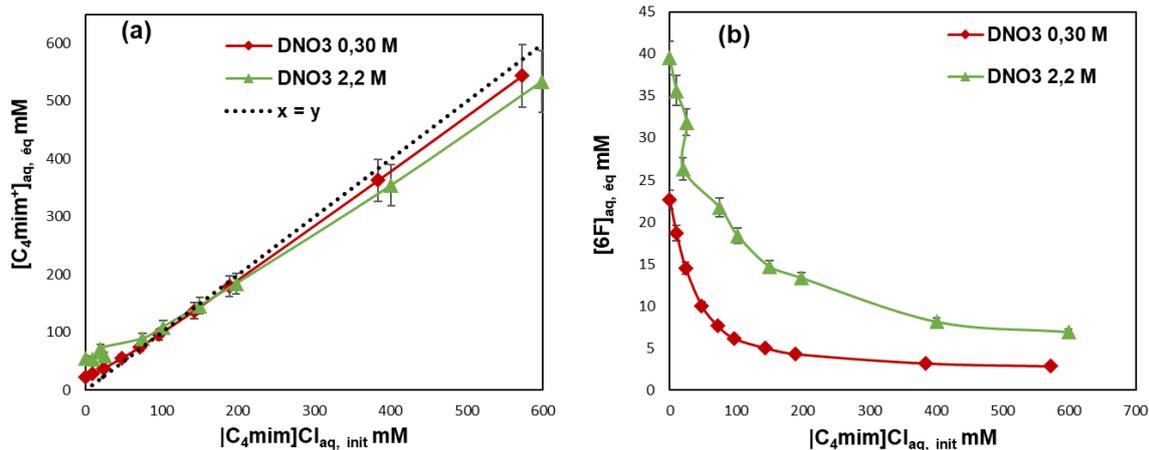


Fig 1.24 : effet de la concentration en $[C_4mim]Cl$ sur la teneur en $[C_4mim^+]$ (a) et $[6F]$ (b) avec une concentration initiale en DNO_3 0,30 et 2,22 M

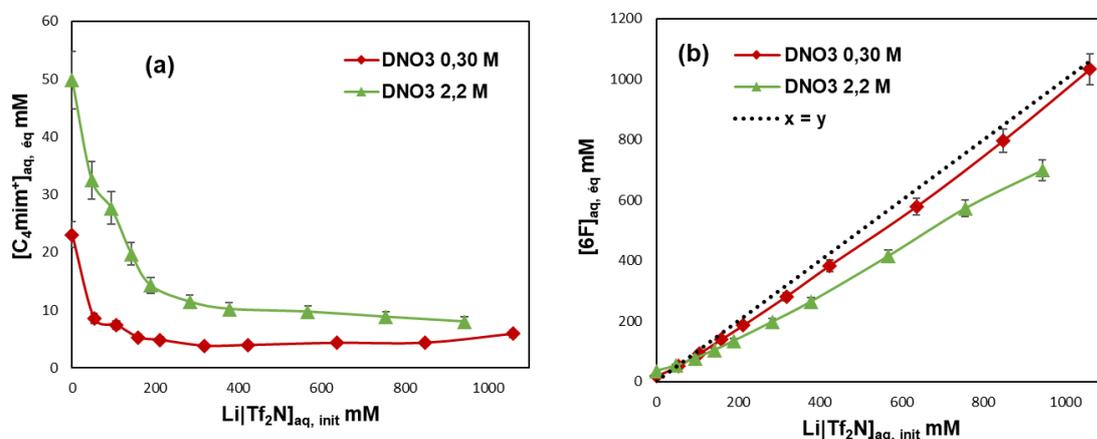


Fig 1.25 : effet de la concentration en $Li[Tf_2N]$ sur la teneur en $[C_4mim^+]$ (a) et $[6F]$ (b) avec une concentration initiale en DNO_3 0,30 et 2,22 M

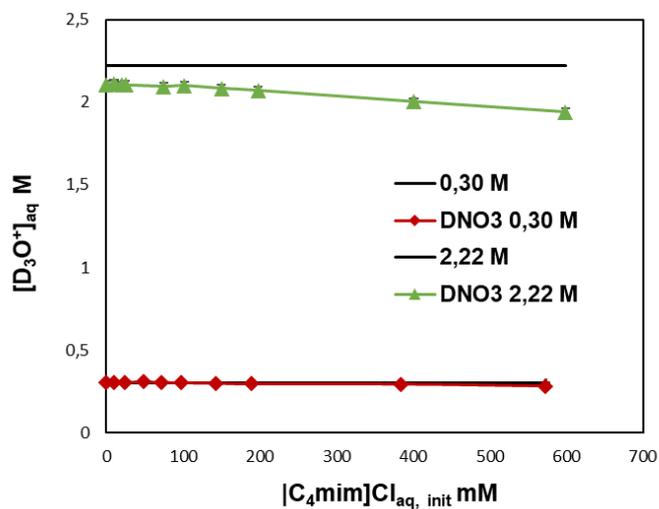


Fig1.26 : effet de la concentration en $[C_4mim]Cl$ sur la teneur en D_3O^+ avec une concentration initiale en DNO_3 0,30 et 2,22 M

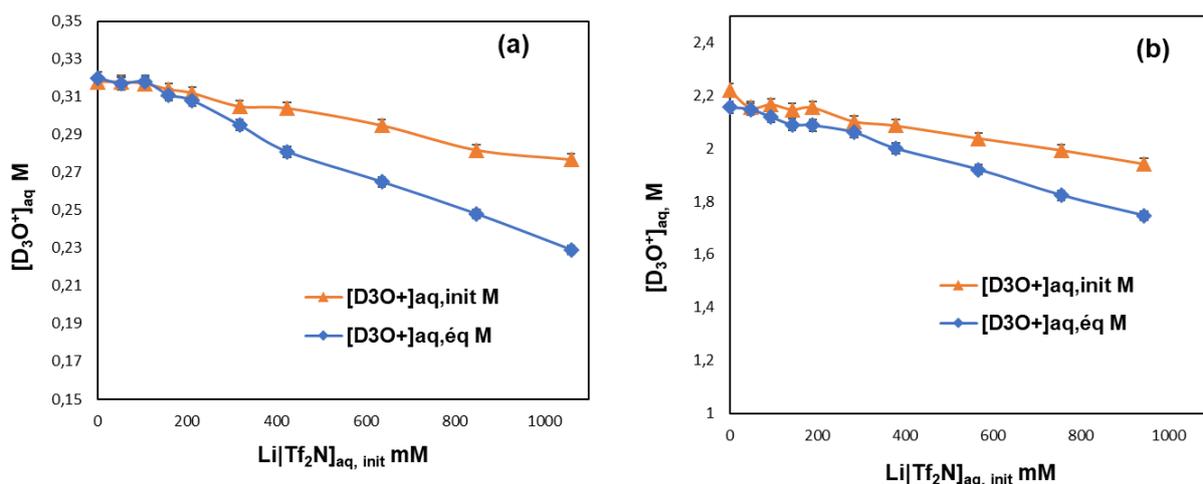


Fig 1.27 : effet de la concentration en $Li[Tf_2N]$ sur la teneur en D_3O^+ avec une concentration initiale en DNO_3 0,30 M (a) et 2,22 M (b)

Compte tenu des incertitudes de mesures, $[C_4mim^+]_{aq, éq} = [C_4mim^+]_{aq, init}$, à 0,30 M en DNO_3 quelle que soit la teneur initiale en $[C_4mim]Cl$. Néanmoins dès que $[C_4mim]Cl_{aq, init} > 200$ mM à 2,2 M en DNO_3 , $[C_4mim^+]_{aq, éq}$ est légèrement inférieure à $[C_4mim^+]_{aq, init}$, les cations sont très peu extraits par le liquide ionique. La quantité des espèces fluorées dans la phase aqueuse diminue lorsque la concentration initiale en $[C_4mim]Cl$ augmente cf Fig 1.24 (a) et (b).

La teneur en cations $[C_4mim^+]$ dans la phase aqueuse diminue lorsque la concentration initiale en $Li[Tf_2N]$ augmente quelle que soit la teneur en acide. $[6F]_{aq, éq} < Li[Tf_2N]_{aq, init}$ quelle que soit l'acidité, néanmoins l'effet est plus prononcé pour DNO_3 2,2 M cf Fig 1.25 (a) et (b).

Avec la concentration en $DNO_3 = 0,30$ M, la concentration en D_3O^+ n'évolue pas. Par contre avec $DNO_3 = 2,22$ M, elle diminue lorsque $[C_4mim]Cl_{aq, init}$ augmente cf Fig 1.26.

Lorsque $Li[Tf_2N]_{aq, init} \leq 300$ mM, compte tenu des incertitudes de mesures, les concentrations initiales et à l'équilibre des D_3O^+ peuvent être considérées comme similaires quelle que soit l'acidité initiale. La teneur en D_3O^+ à l'équilibre diminue lorsque la concentration en $Li[Tf_2N]_{aq, init} > 300$ mM pour les deux concentrations en DNO_3 cf Fig 1.27 (a) et (b).

Les teneurs en cations $[C_4mim^+]$ et D_3O^+ dans les phases aqueuses, varient linéairement en fonction de $[C_4mim]Cl_{aq, init}$ ainsi que la concentration en espèces fluorées et D_3O^+ en fonction de $Li[Tf_2N]_{aq, init}$. De façon similaire avec DCl , la teneur en espèces fluorées diminue linéairement lorsque $[C_4mim]Cl_{aq, init}$ augmente jusqu'à la valeur de 100 mM pour atteindre un palier avec des concentrations en $[C_4mim]Cl_{aq, init}$ supérieures. La teneur en $[C_4mim^+]$ en solution diminue de façon linéaire lorsque $Li[Tf_2N]_{aq, init}$ augmente jusqu'à 200 mM pour atteindre un palier pour des concentrations en $Li[Tf_2N]_{aq, init}$ supérieures. Les espèces fluorées sont partiellement extraites sous forme $H[Tf_2N]$ et les cations $[C_4mim^+]$ sont très peu extraits (sous forme de $[C_4mim]NO_3$) par le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$.

En d'autres termes, l'ajout de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ dans les phases aqueuses déplace l'équilibre (1.13) vers la gauche et (1.26) vers la droite. Dans le cas de DCl , comme $[\text{C}_4\text{mim}^+]_{\text{aq,éq}} = [\text{C}_4\text{mim}^+]_{\text{aq,init}}$ aucun effet est constaté expérimentalement sur l'équilibre (1.26), ce qui confirme que $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ n'est pas extrait par $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ quelle que soit l'acidité et la concentration initiale en $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$. En revanche avec DNO_3 , dès que $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}_{\text{aq,init}} > 200 \text{ mM}$ les concentrations en $[\text{C}_4\text{mim}^+]_{\text{aq,éq}} < [\text{C}_4\text{mim}^+]_{\text{aq,init}}$, et l'équilibre (1.26) est légèrement déplacé vers la droite ce qui prouve l'extraction de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NO}_3$ par le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Avec l'ajout de $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dans les phases aqueuses, dans tous les cas $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,éq}} < \text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ ainsi que $[\text{D}_3\text{O}^+]_{\text{aq,éq}} < [\text{D}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}$, l'extraction des espèces fluorées s'accompagne de celle des ions hydroniums, ce qui confirme l'extraction de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et déplace l'équilibre (1.19) vers la droite.

Points à retenir

- ✓ **La RMN quantitative a été appliquée avec succès au dosage des cations des LI et de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ dans les solutions aqueuses acides des systèmes biphasiques aqueux//LI**
- ✓ **Les résultats sont complétés par ceux obtenus avec les techniques analytiques usuelles pour les dosages des ions chlorures, nitrates, perchlorate et de l'eau**
- ✓ **Des échanges entre les solutions acides et les LI $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{Me}_3\text{Bu}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ont été mis en évidence**

➡ **La RMNq est appliquée aux systèmes biphasiques aqueux//LI utilisés pour l'extraction de l'ion uranyle par un ligand en milieu acide nitrique et le Thallium en milieu acide chlorhydrique**

1.6 DOSAGES DES CATIONS ET ANIONS DES LIQUIDES IONIQUES PAR RMNq POUR LA COMPREHENSION DE L'ELL DES IONS METALLIQUES

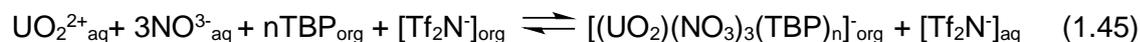
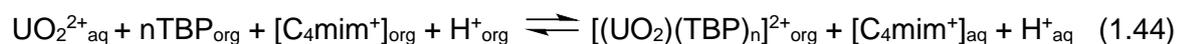
Ces données complètent les études réalisées précédemment sur l'ELL de l'ion uranyle en milieu acide nitrique ainsi que celle du thallium en milieu acide chlorhydrique. Je décris ici, les nouveaux résultats obtenus par RMNq des dosages des cations et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ des LI et leurs implications dans la compréhension des mécanismes d'ELL des ions uranyle et thallium.

1.6.1 ELL de l'uranium (VI) en milieu acide nitrique avec le [C₄mim][Tf₂N]

Dans l'introduction générale, les méthodes d'extraction de l'ion uranyle avec différents systèmes biphasiques aqueux//solvant moléculaire et aqueux//LI ont été décrites. En résumé, UO₂²⁺ n'est pas extrait par le liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] pur⁵²⁻⁵⁴. Différents ligands sont ajoutés à la phase organique afin de favoriser l'extraction de UO₂²⁺. L'efficacité de deux d'entre eux a été étudiée. Le Tri-*n*-Butyle Phosphate (TBP)^{52,53,55} et Le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutylmalonamide (DMDBMA)⁵⁶. Il manquait des données sur l'influence de ces ligands vis-à-vis des échanges entre la phase organique et les solutions acides. La RMNq a été appliquée aux systèmes biphasiques DNO₃//[C₄mim][Tf₂N] en ajoutant le ligand TBP ou DMDBMA dans le LI.

1.6.1.1 Le ligand TBP

Le tri-*n*-butyl Phosphate (TBP) dissous dans le [C₄mim][Tf₂N] a montré son efficacité pour l'extraction de l'uranium (VI) en milieu acide nitrique⁵³. Les études précédentes⁵⁵ ont défini les mécanismes d'extraction suivants pour HNO_{3aq,init} < 1 M équation (1.44) et HNO_{3aq,init} > 1 M équation (1.45) :



Néanmoins, le manque de données concernant le comportement de [C₄mim][Tf₂N] en présence de TPB nous a amené à réaliser des essais complémentaires. L'influence du TBP dissous dans [C₄mim][Tf₂N] sur les échanges avec les phases acide nitrique a été étudiée. Les Fig 1.28 et 1.29 montrent l'effet du TBP sur la solubilité des ions [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻] dans la phase acide nitrique.

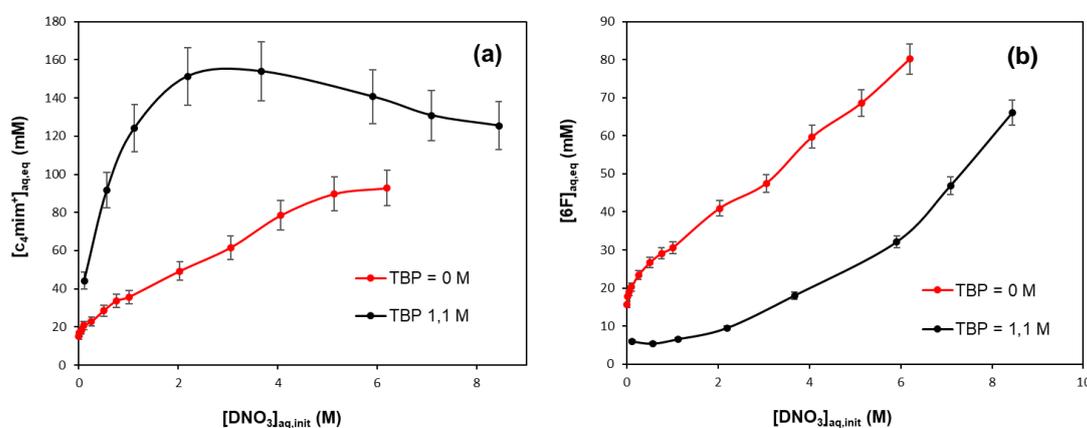


Fig 1.28 : effet du TBP sur la concentration en phase aqueuse de [C₄mim⁺] (a) et [Tf₂N⁻] (b) en fonction [DNO₃]_{aq,init}

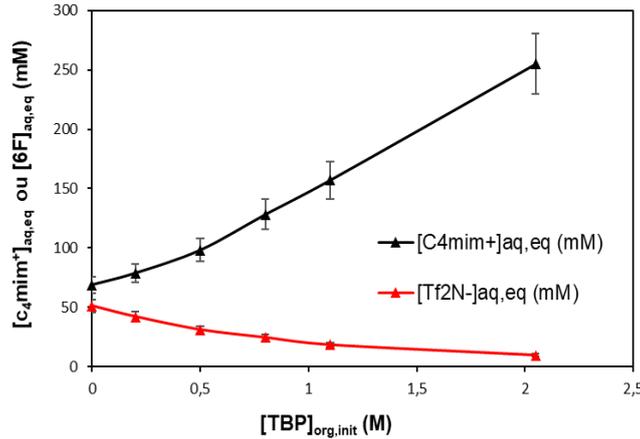
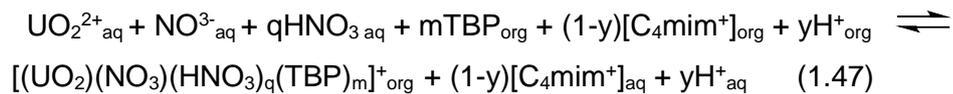
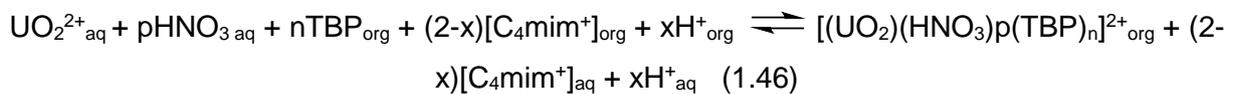


Fig 1.29 : concentration en $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ en fonction de la concentration en TBP pour une concentration en $DNO_3 = 3,67 M$ (mesures CR Maria Boltoeva)

La teneur en $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ dans la phase aqueuse est fonction de la concentration initiale en acide nitrique. L'influence de la présence du TBP dans le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ sur la concentration des ions $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ est mise en évidence. La teneur en $[C_4mim^+]$ dans la phase aqueuse est nettement plus importante en présence de TBP, a contrario celle de $[Tf_2N^-]$ diminue cf Fig 1.28 (a) et (b).

D'après la Fig 1.29, la teneur en ions $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ dans la phase aqueuse à $DNO_3 = 3,67 M$ est fonction de la concentration en TBP dans $[C_4mim][Tf_2N]$. La concentration en $[C_4mim^+]$ dans la phase aqueuse augmente lorsque la teneur en TBP dans la phase organique croît tandis que la teneur en $[6F]$ diminue.

Des mesures de diffraction aux rayons X : Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ont permises d'affiner la structure du complexe uranium/TBP extrait par la phase organique (mesures et interprétation réalisées par le Dr Chlotilde Gaillard). De nouveaux mécanismes réactionnels sont proposés pour une concentration en $HNO_{3aq,init} < 1 M$ équation (1.46) et $HNO_{3aq,init} > 1 M$ équation (1.47) ainsi que la nature des espèces extraites.



Tous les résultats sont détaillés dans la publication « Insights into the Mechanism of Extraction of Uranium (VI) from Nitric Acid Solution into an Ionic Liquid by using Tri n-butylphosphate » parue en 2015 dans la revue CHEMPHYSICHEM ⁵⁷ dont l'abstract est présenté ci-dessous.

Insights into the Mechanism of Extraction of Uranium (VI) from Nitric Acid Solution into an Ionic Liquid by using Tri-*n*-butyl phosphate

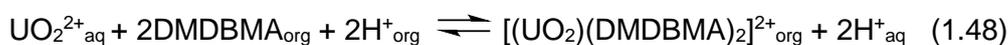
Dr Clotilde Gaillard,^{*[a]} Maria Boltoeva,^[b, c] Isabelle Billard,^[b, c, d, e] Sylvia Georg,^[b, c] Valérie Mazan,^[b, c] Ali Ouadi,^[b, c] Dariia Ternova,^[b, c, f] and Christoph Hennig^[g]

We present **new results** on the liquid–liquid extraction of uranium (VI) from a nitric acid aqueous phase into a tri-*n*-butyl phosphate/1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TBP/[C₄mim][Tf₂N]) phase. The individual solubilities of the ionic-liquid ions in the upper part of the biphasic system are measured over the whole acidic range and as a function of the TBP concentration. New insights into the extraction mechanism are obtained through the in situ characterization of the extracted uranyl complexes by coupling UV/Vis and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. We propose a chemical model to explain uranium (VI) extraction that describes the data through a fit of the uranyl dis-

tribution ratio D_U . In this model, at low acid concentrations uranium (VI) is extracted as the cationic complex $[\text{UO}_2(\text{TBP})_2]^{2+}$, by an exchange with one proton and one C₄mim⁺. At high acid concentrations, the extraction proceeds through a cationic exchange between $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{HNO}_3)(\text{TBP})_2]^+$ and one C₄mim⁺. As a consequence of this mechanism, the variation of D_U as a function of TBP concentration depends on the C₄mim⁺ concentration in the aqueous phase. This explains why noninteger values are often derived by analysis of D_U versus [TBP] plots to determine the number of TBP molecules involved in the extraction of uranyl in an ionic-liquid phase.

1.6.1.2 Le ligand DMDBMA

Le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutylmalonamide DMDBMA est utilisé pour l'extraction de UO_2^{2+} en milieu acide nitrique. Malgré son faible pouvoir extractant ⁵⁶, les mécanismes d'extraction et les espèces extraites ont été définis pour $\text{HNO}_{3\text{aq,init}} < 2 \text{ M}$ équation (1.48) et $\text{HNO}_{3\text{aq,init}} > 2 \text{ M}$ équation (1.49) :



L'influence de la présence du DMDBMA dans le liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] sur les échanges entre la phase organique et la phase acide ont été étudiés. Les résultats sont présentés avec les figures 1.30 et 1.31.

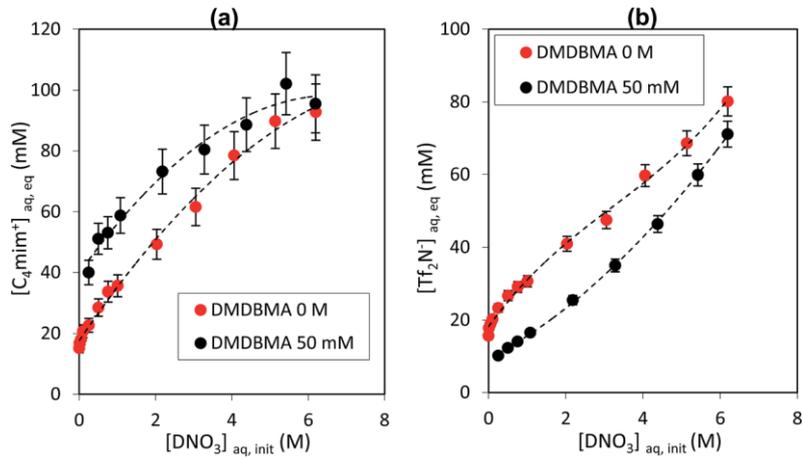


Fig 1.30 : effet du DMBMA sur la teneur en $[C_4mim^+]$ (a) et $[Tf_2N^-]$ (b) en fonction de la concentration en DNO_3 initiale

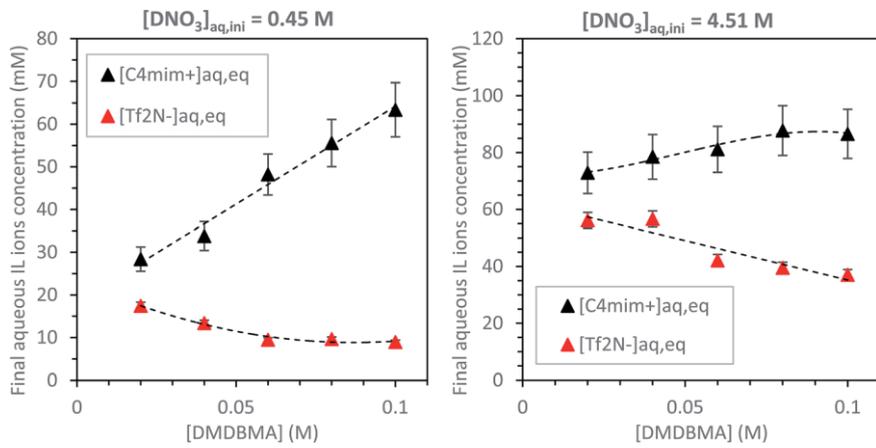


Fig 1.31 : teneur en $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ en fonction de la concentration en DMBMA pour une concentration en DNO_3 à 0,45 M et 4,51 M

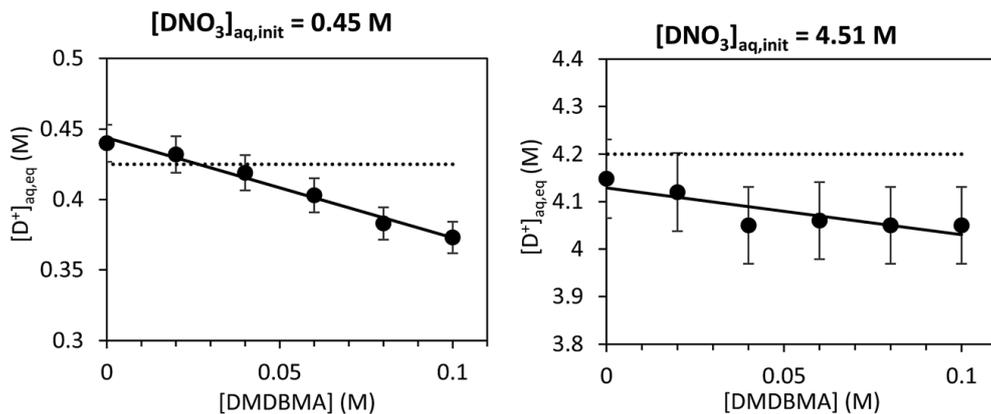
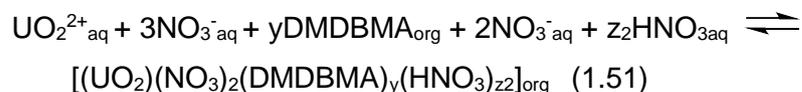
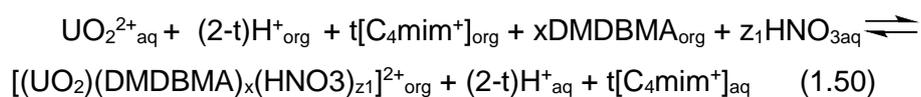


Fig 1.32 : évolution de la concentration de D_3O^+ en fonction de la concentration en DMBMA pour une concentration initiale en DNO_3 à 0,45 M et 4,51 M.

Des tendances similaires obtenues avec le TBP, sont observées avec le ligand DMDBMA. Le cation [C₄mim⁺] est plus soluble en phase aqueuse en présence de ligand, a contrario, l'anion [Tf₂N⁻] l'est moins cf Fig 1.30(a) et (b).

Les concentrations en [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻] en phase aqueuse à des concentrations de 0,45 et 4,51 M en acide nitrique est dépendante de la teneur en ligand dans la phase liquide ionique. Plus celle-ci augmente, plus celle du cation [C₄mim⁺] croit et celle de l'anion [Tf₂N⁻] décroissent cf Fig 1.31(a) et (b). De plus le dosage des ions D₃O⁺ en phase aqueuse a mis en évidence une diminution de la concentration en D₃O⁺ en fonction de la concentration initiale du ligand dans la phase organique, comme le montre la Fig 1.32 (a) et (b). La ligne pointillée indique la valeur en D₃O⁺ sans ligand. Une protonation partielle du ligand sur les atomes d'azote est possible. Néanmoins, la re-extraction de H[Tf₂N] consomme des ions D₃O⁺. Les deux mécanismes se concurrencent.

A nouveau, des mesures de diffraction aux rayons X (EXAFS) ont permises d'affiner la structure du complexe uranium/DMDBMA extrait par la phase organique. De nouveaux mécanismes réactionnels sont proposés pour une concentration en HNO_{3aq,init} < 2 M équation (1.50) et HNO_{3aq,init} > 2 M équation (1.51) ainsi que la nature des espèces extraites.



Tous les résultats sont détaillés dans la publication « Ionic liquid-based uranium(VI) extraction with malonamide extractant: cation exchange vs. neutral extraction » parue en 2016 dans la revue RSC advances ⁵⁸ dont l'abstract est présenté ci-dessous.

Ionic liquid-based uranium(VI) extraction with malonamide extractant: cation exchange vs. neutral extraction†

Clotilde Gaillard,^{*a} Maria Boltoeva,^{bc} Isabelle Billard,^{de} Sylvia Georg,^{bc} Valérie Mazan^{bc} and Ali Ouadi^{bc}

We present **new insights** into the extraction of uranium(VI) from a nitric acid aqueous phase into 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid ([C₄mim][Tf₂N]) using a malonamide extractant, namely *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutylmalonamide (DMDBMA). UV-vis absorption spectrophotometry and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) experiments have been carried out on the extracted phases and new extraction data were used in order to model the mechanism lying behind the U(VI) extraction. We show that two different uranyl species are involved, as a function of the aqueous nitric acid concentration: the cation UO₂(DMDBMA)_x²⁺ (2 ≤ x ≤ 3) at low acid concentration, and the neutral UO₂(NO₃)₂(DMDBMA) at high acid concentration. The former is extracted by exchange with 2 protons, while the latter is co-extracted with a HNO₃ molecule. We show that the uranium extraction is performed without the direct help of IL ions, although the latter pollute noticeably the aqueous phase.

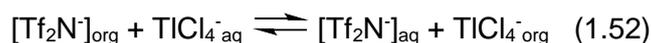
1.6.2 ELL du thallium (III) en milieu acide chlorhydrique avec le [C_nmim][Tf₂N] et [C₃C₁pyrr][Tf₂N]

Les différentes données de solubilité des liquides ioniques [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2, 4, 6, 8 et [C₃C₁pyrr][Tf₂N] en phase acide chlorhydrique ont permis d'affiner les mécanismes d'extraction du Thallium(III) par ces liquides ioniques.

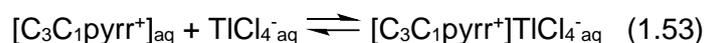
Dans l'eau, l'ion hydraté Tl³⁺ est coordonné avec six molécules d'eau. Le thallium(III) existe sous plusieurs formes en milieu acide chlorhydrique, l'espèce TlCl₄⁻ est prédominante aux faibles concentrations en HCl avec une constante de stabilité logβ₄ = 17,0. A des acidités élevées, TlCl₅²⁻ et TlCl₆³⁻ coexistent en solution^{59,60}.

Deux mécanismes d'extraction du thallium(III) en phase acide chlorhydrique par le liquide ionique [C₃C₁pyrr][Tf₂N] sont possible⁶¹:

- ✓ un mécanisme d'échange d'anion entre [Tf₂N]⁻ et TlCl₄⁻



- ✓ un mécanisme de formation de paire d'ion avec le cation [C₃C₁pyrr⁺] solubilisé en phase aqueuse acide, suivi de l'extraction de la paire d'ion formée



Le mécanisme de formation de paire d'ion a été étendu pour les liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ ⁶².

Effect of hydrophobic ionic liquids aqueous solubility on metal extraction from hydrochloric acid media: Mathematical modelling and trivalent thallium behaviour

Evgeny E. Tereshatov*, Valerie Mazan, Maria Boltoeva, Charles M. Folden III

ABSTRACT

A mathematical model to explain cations' solubility of both protic and aprotic ionic liquids in a wide range of hydrochloric acid solutions has been developed. The concept of this model is based on an assumption of the mineral acid extraction into the organic phase, formation of a salt there between an ionic liquid cation and chloride-anion due to ions recombination and partial salt back-extraction. The proposed approach allows estimating corresponding extraction constants. Comparison of calculated and experimentally measured solubility product constants shows that they are in good agreement. It has been determined also that the more the hydrophilicity of the ionic liquids' cation the more hydrochloric acid is extracted. This model has been utilized to facilitate analysis of thallium transfer into hydrophobic ionic liquids providing insights into the mechanism of metal extraction.

1.7 CONCLUSION

Les systèmes biphasiques composés de solutions acides et de liquides ioniques hydrophobes ont été étudiés afin de quantifier les échanges entre ces deux phases immiscibles. Les dosages d'un maximum d'espèces en solutions acides et l'eau extraite par le LI sont incontournables pour quantifier ces échanges et étudier les mécanismes d'extraction des ions lors de l'ELL. La détermination des teneurs en ions hydroniums et anions de l'acide minéral était couramment réalisée au laboratoire. Néanmoins les dosages des espèces fluorées et du cation du LI n'étaient pas réalisés de façon optimale après mise en contact des deux phases.

La méthode de Résonance magnétique nucléaire quantitative utilisée dans le secteur pharmaceutique pour le dosage des impuretés, des résidus de solvants etc, a été adaptée avec succès aux dosages de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et son acide conjugué ainsi qu'aux cations $[C_n\text{mim}^+]$ avec $n = 2$ à 10 , $[\text{Me}_3\text{BuN}^+]$ et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ des systèmes biphasiques aqueux//liquide ioniques. Les temps de relaxation longitudinaux T_1 du standard et du ^1H ou ^{19}F , les données d'acquisition, la limite de détection et l'incertitude ont été mesurées. Elle a permis la détermination des concentrations en espèces fluorées et du cation du LI en fonction de la teneur en acide et de solutions chargées en sels de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ et $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$.

Les liquides ioniques étudiés sont très peu solubles dans l'eau pure. Avec la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cycle imidazolium augmente. En revanche, avec les acides HCl , HNO_3 , HClO_4 et $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, les dosages des chlorures, nitrates, perchlorates et des espèces fluorées ainsi que des protons

et l'eau absorbée par le LI ont démontré des échanges ioniques entre les deux phases immiscibles. L'extraction des anions des acides minéraux par $[C_4mim][Tf_2N]$ s'effectue dans l'ordre $Cl^- < NO_3^- < ClO_4^- < [Tf_2N]^-$ sous forme HX et/ou $[C_4mim]X$. Les échanges sont similaires avec les liquides ioniques $[Me_3BuN][Tf_2N]$ et $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$. Ces tendances suivent la série des anions décrite par F. Hofmeister.

La RMNq a ensuite été appliquée au dosage des cations et anion de $[C_4mim][Tf_2N]$ des systèmes biphasiques aqueux//LI utilisés avec les procédés de l'ELL de l'ion uranyle en milieu acide nitrique avec un ligand et du thallium en milieu acide chlorhydrique. Les nouvelles données expérimentales ont permis d'affiner les modèles d'ELL de ces ions métalliques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Deng, Y.; Chen, J.; Zhang, D. Phase Diagram Data for Several Salt + Salt Aqueous Biphasic Systems at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (4), 1332–1335. <https://doi.org/10.1021/je7000478>.
- (2) Shahriari, S.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Role of the Hofmeister Series in the Formation of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (24), 7252–7258. <https://doi.org/10.1021/jp300874u>.
- (3) Hofmeister, F. Zur Lehre von Der Wirkung Der Salze. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, *24* (4), 247–260. <https://doi.org/10.1007/BF01918191>.
- (4) Dupont, D.; Depuydt, D.; Binnemans, K. Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (22), 6747–6757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b02980>.
- (5) Lo Nostro, P.; Ninham, B. W. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2286–2322. <https://doi.org/10.1021/cr200271j>.
- (6) Okur, H. I.; Hladílková, J.; Rembert, K. B.; Cho, Y.; Heyda, J.; Dzubiella, J.; Cremer, P. S.; Jungwirth, P. Beyond the Hofmeister Series: Ion-Specific Effects on Proteins and Their Biological Functions. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (9), 1997–2014. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b10797>.
- (7) Grover, P. K.; Ryall, R. L. Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1021/cr030454p>.
- (8) Kunz, W.; Henle, J.; Ninham, B. W. 'Zur Lehre von Der Wirkung Der Salze' (about the Science of the Effect of Salts): Franz Hofmeister's Historical Papers. *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* **2004**, *9* (1), 19–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.05.005>.
- (9) Pegram, L. M.; Record, M. T. Thermodynamic Origin of Hofmeister Ion Effects. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (31), 9428–9436. <https://doi.org/10.1021/jp800816a>.
- (10) Smith, D. W. Ionic Hydration Enthalpies. *Journal of Chemical Education* **1997**, *54* (9), 540–542.
- (11) Burgess, J. *Ions in Solution. Basic Principles of Chemical Interactions*, 2nd ed.; Woodhead Publishing, 1999.
- (12) Housecroft, C. E.; Brooke Jenkins, H. D. Absolute Ion Hydration Enthalpies and the Role of Volume within Hydration Thermodynamics. *RSC Adv.* **2017**, *7* (45), 27881–27894. <https://doi.org/10.1039/C6RA25804B>.
- (13) Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P. Ion Specific Effects on the Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (1), 202–211. <https://doi.org/10.1021/jp8080035>.

- (14) Naert, P.; Rabaey, K.; Stevens, C. V. Ionic Liquid Ion Exchange: Exclusion from Strong Interactions Condemns Cations to the Most Weakly Interacting Anions and Dictates Reaction Equilibrium. *Green Chem.* **2018**, *20* (18), 4277–4286. <https://doi.org/10.1039/C8GC01869C>.
- (15) Vicent-Luna, J. M.; Dubbeldam, D.; Gómez-Álvarez, P.; Calero, S. Aqueous Solutions of Ionic Liquids: Microscopic Assembly. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (3), 380–386. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.201501022>.
- (16) General, I. J.; Ascianto, E. K.; Madura, J. D. Structure of Aqueous Sodium Perchlorate Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (48), 15417–15425. <https://doi.org/10.1021/jp806269w>.
- (17) Gaillard, C.; Mazan, V.; Georg, S.; Klimchuk, O.; Sypula, M.; Billard, I.; Schurhammer, R.; Wipff, G. Acid Extraction to a Hydrophobic Ionic Liquid: The Role of Added Tributylphosphate Investigated by Experiments and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (15), 5187–5199. <https://doi.org/10.1039/C2CP40129K>.
- (18) King, B. The Practical Realization of the Traceability of Chemical Measurements Standards. *Accreditation and Quality Assurance* **2000**, *5* (10), 429–436. <https://doi.org/10.1007/s007690000207>.
- (19) Malz, F.; Jancke, H. Validation of Quantitative NMR. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, *38* (5), 813–823. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.01.043>.
- (20) Holzgrabe, U. Quantitative NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2010**, *57* (2), 229–240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2010.05.001>.
- (21) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral de Menezes, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P. NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (11), 1795–1818.
- (22) Holzgrabe, U.; Deubner, R.; Schollmayer, C.; Waibel, B. Quantitative NMR Spectroscopy—Applications in Drug Analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, *38* (5), 806–812. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.01.050>.
- (23) Mutlib, A.; Espina, R.; Atherton, J.; Wang, J.; Talaat, R.; Scatina, J.; Chandrasekaran, A. Alternate Strategies to Obtain Mass Balance without the Use of Radiolabeled Compounds: Application of Quantitative Fluorine (¹⁹F) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy in Metabolism Studies. *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25* (3), 572–583. <https://doi.org/10.1021/tx2005629>.
- (24) He, W.; Du, F.; Wu, Y.; Wang, Y.; Liu, X.; Liu, H.; Zhao, X. Quantitative ¹⁹F NMR Method Validation and Application to the Quantitative Analysis of a Fluoro-Polyphosphates Mixture. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127* (6), 809–815. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2006.02.018>.
- (25) Rabenstein, D. L. Sensitivity Enhancement by Signal Averaging in Pulsed/Fourier Transform NMR Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **1984**, *61* (10), 909. <https://doi.org/10.1021/ed061p909>.

- (26) Milton Silverstein, R.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identification Spectrometrique de Composés Organiques*; De Boeck supérieur, 2007.
- (27) Pauli, G. F.; Jaki, B. U.; Lankin, D. C. Quantitative ¹H NMR: Development and Potential of a Method for Natural Products Analysis. *J. Nat. Prod.* **2005**, *68* (1), 133–149. <https://doi.org/10.1021/np0497301>.
- (28) Bharti, S. K.; Roy, R. Quantitative ¹H NMR Spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2012**, *35*, 5–26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.02.007>.
- (29) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 4 th.; Oxford University Press, 1990.
- (30) Malet-Martino, M.; Holzgrabe, U. NMR Techniques in Biomedical and Pharmaceutical Analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2011**, *55* (1), 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.12.023>.
- (31) Pauli, G. F.; Jaki, B. U.; Lankin, D. C. A Routine Experimental Protocol for QHNMR Illustrated with Taxol. *J. Nat. Prod.* **2007**, *70* (4), 589–595. <https://doi.org/10.1021/np060535r>.
- (32) Wevers, R. A.; Engelke, U. F.; Moolenaar, S. H.; Bräutigam, C.; de Jong, J. G.; Duran, R.; de Abreu, R. A.; van Gennip, A. H. ¹H-NMR Spectroscopy of Body Fluids: Inborn Errors of Purine and Pyrimidine Metabolism. *Clinical Chemistry* **1999**, *45* (4), 539–548. <https://doi.org/10.1093/clinchem/45.4.539>.
- (33) Katsuta, S.; Nakamura, K.; Kudo, Y.; Takeda, Y. Mechanisms and Rules of Anion Partition into Ionic Liquids: Phenolate Ions in Ionic Liquid/Water Biphasic Systems. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (2), 852–859. <https://doi.org/10.1021/jp210444n>.
- (34) Rodier, J.; Legube, B.; Merlet, N. *L'analyse de l'eau*; Dunod, 2016.
- (35) Glasoe, P. K.; Long, F. A. Use of Glass Electrodes to Measure Acidities in Deuterium Oxide. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (1), 188–190. <https://doi.org/10.1021/j100830a521>.
- (36) Krężel, A.; Bal, W. A Formula for Correlating PKa Values Determined in D₂O and H₂O. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98* (1), 161–166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2003.10.001>.
- (37) McConnell, R. M.; Godwin, W. E.; Brant, S.; Green, M. S. Acidity Studies of Deuterated Acids and Bases Commonly Used as Buffers in NMR Studies. *J. Ark. Acad. Sci.* **1997**, *51*, 135–140.
- (38) Mazan, V.; Boltoeva, M. Y.; Tereshatov, E. E.; Folden III, C. M. Mutual Solubility of Water and Hydrophobic Ionic Liquids in the Presence of Hydrochloric Acid. *RSC Adv.* **2016**, *6* (61), 56260–56270. <https://doi.org/10.1039/C6RA06791C>.
- (39) Mazan, V.; Billard, I.; Papaiconomou, N. Experimental Connections between Aqueous–Aqueous and Aqueous–Ionic Liquid Biphasic Systems. *RSC Adv.* **2014**, *4* (26), 13371–13384. <https://doi.org/10.1039/C4RA00645C>.
- (40) Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Gardas, R. L.; Marrucho, I. M.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Mutual Solubilities of Water and the [Cnmim][Tf₂N] Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (6), 1604–1610. <https://doi.org/10.1021/jp7097203>.

- (41) Kurnia, K. A.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Comprehensive Study on the Impact of the Cation Alkyl Side Chain Length on the Solubility of Water in Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.040>.
- (42) Foropoulos, J.; DesMarteau, D. D. Synthesis, Properties, and Reactions of Bis((Trifluoromethyl)Sulfonyl) Imide, (CF₃SO₂)₂NH. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (23), 3720–3723. <https://doi.org/10.1021/ic00191a011>.
- (43) Katsuta, S.; Watanabe, Y.; Araki, Y.; Kudo, Y. Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid into Various Ionic Liquids: Relationship between Extraction Efficiency and Aqueous Solubility of Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (2), 564–571. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00976>.
- (44) MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. Lewis Base Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2006**, No. 18, 1905–1917. <https://doi.org/10.1039/B516961P>.
- (45) Barhdadi, R.; Troupel, M.; Comminges, C.; Laurent, M.; Doherty, A. Electrochemical Determination of PK_a of N-Bases in Ionic Liquid Media. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (1), 277–282. <https://doi.org/10.1021/jp204949a>.
- (46) Yu, L.; Pizio, B. S.; Vaden, T. D. Conductivity and Spectroscopic Investigation of Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide Solution in Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (22), 6553–6560. <https://doi.org/10.1021/jp301883e>.
- (47) Katase, T.; Imashuku, S.; Murase, K.; Hirato, T.; Yasuhiro, A. Water Content and Related Physical Properties of Aliphatic Quaternary Ammonium Imide-Type Ionic Liquid Containing Metal Ions. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7* (6), 502–510. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.02.017>.
- (48) Zhang, J.; Sun, Y.; Mao, C.; Gao, H.; Zhou, W.; Zhou, Z. Theoretical Study of PK_a for Perchloric Acid. *J. Mol. Struct.* **2009**, *906* (1), 46–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.03.029>.
- (49) Trummal, A.; Lipping, L.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Leito, I. Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (20), 3663–3669. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02253>.
- (50) McKenzie, H.; MacDonald-Taylor, J.; McLachlan, F.; Orr, R.; Woodhead, D. Modelling of Nitric and Nitrous Acid Chemistry for Solvent Extraction Purposes. *Procedia Chem.* **2016**, *21*, 481–486. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.067>.
- (51) Hlushak, S.; Simonin, J. P.; De Sio, S.; Bernard, O.; Ruas, A.; Pochon, P.; Jan, S.; Moisy, P. Speciation in Aqueous Solutions of Nitric Acid. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (8), 2853–2860. <https://doi.org/10.1039/C2DT32256K>.
- (52) Ansari, S. A.; Mohapatra, P. K.; Mazan, V.; Billard, I. Extraction of Actinides by Tertiary Amines in Room Temperature Ionic Liquids: Evidence for Anion Exchange as a Major Process at High Acidity and Impact of Acid Nature. *RSC Adv.* **2015**, *5* (45), 35821–35829. <https://doi.org/10.1039/C5RA04882F>.

- (53) Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of Uranium (VI) by 1.1M Tri-n-Butylphosphate/Ionic Liquid and the Feasibility of Recovery by Direct Electrodeposition from Organic Phase. *J. Alloys. Compd.* **2008**, *448* (1), 104–108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.115>.
- (54) Rout, A.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. [Vasudeva. Extraction Behavior of Actinides and Fission Products in Amide Functionalized Ionic Liquid. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *97*, 164–171. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.020>.
- (55) Billard, I.; Ouadi, A.; Jobin, E.; Champion, J.; Gaillard, C.; Georg, S. Understanding the Extraction Mechanism in Ionic Liquids: UO₂²⁺/HNO₃/TBP/C₄-MimTf₂N as a Case Study. *Solvent Extr. Ion. Exch.* **2011**, *29* (4), 577–601. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.566494>.
- (56) Bonnaffé-Moity, M.; Ouadi, A.; Mazan, V.; Miroshnichenko, S.; Ternova, D.; Georg, S.; Sypula, M.; Gaillard, C.; Billard, I. Comparison of Uranyl Extraction Mechanisms in an Ionic Liquid by Use of Malonamide or Malonamide-Functionalized Ionic Liquid. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (25), 7526–7536. <https://doi.org/10.1039/C2DT12421A>.
- (57) Gaillard, D. C.; Boltoeva, M.; Billard, I.; Georg, S.; Mazan, V.; Ouadi, A.; Ternova, D.; 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* **2015**, *16* (12), 2653–2662. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500283>.
- (58) Gaillard, C.; Boltoeva, M.; Billard, I.; Georg, S.; Mazan, V.; Ouadi, A. Ionic Liquid-Based Uranium(VI) Extraction with Malonamide Extractant: Cation Exchange vs. Neutral Extraction. *RSC Adv.* **2016**, *6* (74), 70141–70151. <https://doi.org/10.1039/C6RA11345A>.
- (59) Blixt, J.; Glaser, J.; Mink, J.; Persson, I.; Persson, P.; Sandstroem, M. Structure of Thallium(III) Chloride, Bromide, and Cyanide Complexes in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (18), 5089–5104. <https://doi.org/10.1021/ja00123a011>.
- (60) Tereshatov, E. E.; Boltoeva, M. Y.; Mazan, V.; Volia, M. F.; Folden, C. M. Thallium Transfer from Hydrochloric Acid Media into Pure Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (9), 2311–2322. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08924>.
- (61) Tereshatov, E. E.; Boltoeva, M.; Mazan, V.; Baley, C.; Folden, C. M. Hydrophobic Polymerized Ionic Liquids for Trace Metal Solid Phase Extraction: Thallium Transfer from Hydrochloric Acid Media. *New J. Chem.* **2019**, *43* (23), 8958–8969. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00689C>.
- (62) Tereshatov, E. E.; Mazan, V.; Boltoeva, M.; Folden, C. M. Effect of Hydrophobic Ionic Liquids Aqueous Solubility on Metal Extraction from Hydrochloric Acid Media: Mathematical Modelling and Trivalent Thallium Behavior. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *255*, 117650. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117650>.

CHAPITRE II :

LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE UNE ET DEUX DIMENSIONS APPLIQUEE A L'ETUDE DES LIQUIDES IONIQUES PURS ET DES SYSTEMES BIPHASIQUES AQUEUX//LIQUIDES IONIQUES

1.1 INTRODUCTION

La connaissance de la structure des liquides ioniques ainsi que leurs interactions avec les espèces extraites, est un atout supplémentaire pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent les transferts de matières lors de l'extraction liquide/liquide. Lors du chapitre précédent, j'ai mis en évidence les transferts de matière entre les liquides ioniques et les solutions aqueuses acides. Dans ce chapitre, j'ai cherché comprendre l'impact de l'eau, les ions H_3O^+/D_3O^+ et l'anion de l'acide minéral extraits sur les interactions entre les ions constitutifs du LI et sur la structure de son réseau.

La structure d'un LI peut être vue avec différentes échelles de l'angström à plusieurs centaines de nanomètre. Je résumerai les différentes méthodes qui permettent de sonder ces structures ainsi que leurs relations avec les propriétés physico-chimiques des LI. Puis, je décrirai les méthodes de RMN une et deux dimensions que j'ai développé en concertation avec le service de la Fédération de Chimie « Le Bel » FR2010 et appliqué aux LI. Dans un premier temps avec des systèmes monophasiques sur des LI purs et secs de la série $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$, $[C_3C_1\text{pyrr}][Tf_2N]$ et dans un deuxième temps avec des systèmes biphasiques aqueux// $[C_4\text{mim}][Tf_2N]$ avec les acides chlorhydrique, nitrique et bis(trifluorométhylsulfonyl)amide sur la phase $[C_4\text{mim}][Tf_2N]$.

1.1.1. Les liaisons intermoléculaires

Les liaisons de van der Waals sont des interactions électriques de faible intensité entre les molécules. Elles résultent des interactions attractives entre les molécules électriquement neutres et sont présentes dans les trois états physiques de la matière: solide, liquide, gazeux. Elles sont faibles devant les autres liaisons chimiques (covalente, ionique). Elles mettent en jeu trois types d'interactions :

- ✓ interaction dipôle-dipôle entre deux molécules polaires (Keesom)
- ✓ interaction entre une molécule polaire et une molécule non polaire (Debye)
- ✓ interaction entre deux molécules non polaires son origine est quantique et met en jeu les orbitales moléculaires des électrons (London)

La liaison hydrogène est une force intermoléculaire qui implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. Son intensité est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals. Les liaisons hydrogène existent à cause des différences d'électronégativité entre les atomes qui constituent les molécules. Le potentiel d'interaction dépend de la distance r entre les deux ions et de leurs orientations angulaires ¹.

La force de Coulomb, également appelée force électrostatique ou interaction de Coulomb, est l'attraction ou la répulsion de particules ou d'objets en raison de leur charge électrique. Deux charges électriques semblables, toutes deux positives ou toutes deux négatives, se repoussent le long d'une ligne droite entre leurs centres. Deux charges différentes, l'une positive, l'autre négative, s'attirent mutuellement le long d'une ligne droite joignant leurs centres. La force électrique est active entre les charges jusqu'à des distances d'au moins 10^{-16} m, soit environ un dixième du diamètre des noyaux atomiques. La liaison ionique intervient plus spécifiquement avec des ions de signes contraire par attraction électrostatiques ^{2,3}. Le potentiel d'interaction est modifié en ajoutant les contributions de ces forces ¹.

Le Tableau 2.1 présente les différentes caractéristiques des forces intermoléculaires. La liaison ionique est énergétiquement prépondérante par rapport aux liaisons hydrogène puis de Van der Waals.

Type d'interaction	Variation du potentiel d'énergie	Energie kJmol ⁻¹	Commentaires
Ion-dipôle	$1/r^2$	15	
dipôle-dipôle	$1/r^3$	2	
	$1/r^6$	0,3	
London	$1/r^6$	2	Entre tous types de molécules
Hydrogène	$1/r^3$	1 à 40*	Avec les atomes N, O, ou F
Ion-Ion	$1/r^2$	250	Seulement entre ions

Tableau 2.1 : les différentes interactions intermoléculaires ², * d'après ³

1.1.2. Relation entre les propriétés physico-chimiques et la nature des ions des liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité et la conductivité sont étroitement liées à la nature des ions qui composent le liquide ionique ⁴. La diversité des cations (imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium, quinilinium, piperidinium, ammonium ou phosphonium quaternaire) et des anions (halogénures, nitrates, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyl)amide) permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques. Dans cette étude je me limiterai au cation imidazolium avec une longueur

variable de chaîne alkyle greffée sur le cycle, ainsi qu'aux anions chlorure, tétrafluoroborate, hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyl)amide. Ils sont dénommés $[C_n\text{mim}]X$, avec $X = \text{Cl}^-$, BF_4^- , PF_6^- et $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Leurs structures sont décrites avec la Fig 2.1.

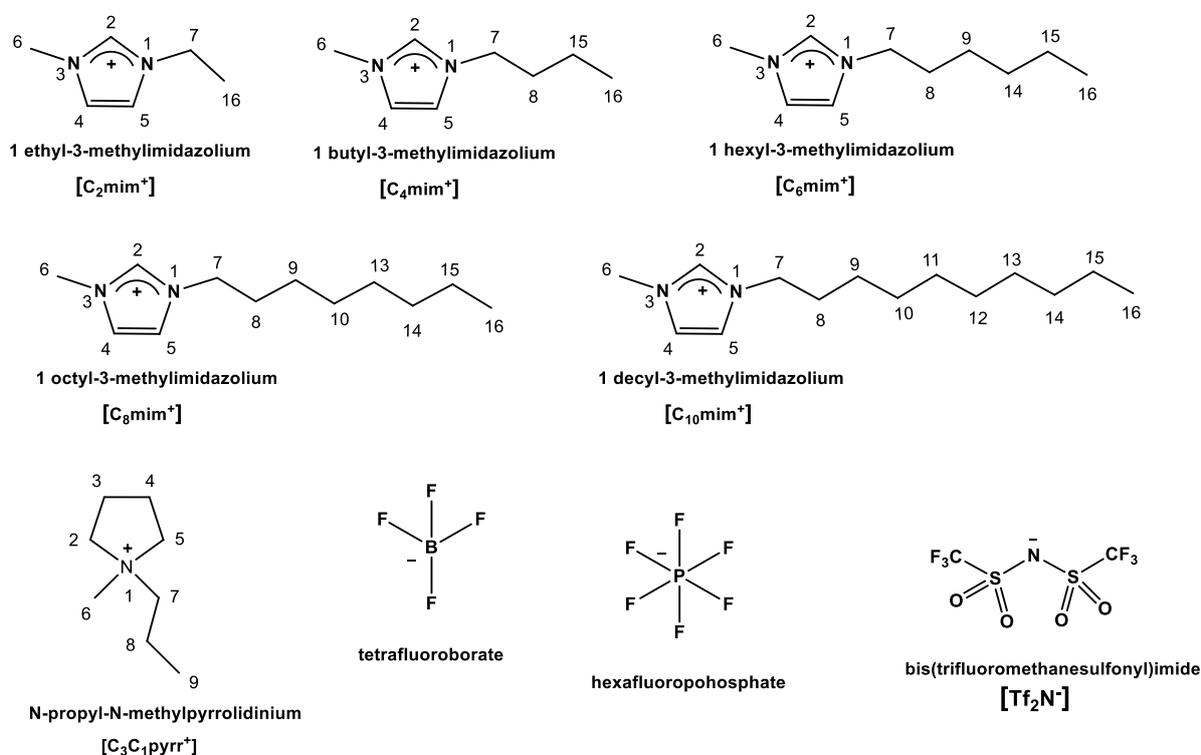


Fig 2.1 : structure des cations et anion des liquides ioniques étudiés ainsi que la numérotation des atomes de carbone

Des mesures de viscosité et densités à 25°C ont été réalisées sur les séries $[C_n\text{mim}]X$ avec $X = \text{BF}_4^-$, PF_6^- et $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ⁴⁻⁶, la Fig 2.2 rassemble les données de viscosité (a) et densité (b). La série $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ est solide, les autres séries sont liquides à température ambiante, mais la nature de l'anion influence la viscosité et la densité. La viscosité diminue dans l'ordre $\text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ et augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Tandis que la densité diminue pour $[\text{Tf}_2\text{N}]^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ et lorsque n augmente. Les propriétés physico-chimiques comme la viscosité, la densité sont corrélées avec la structure et les interactions intermoléculaire des ions du liquide ionique.

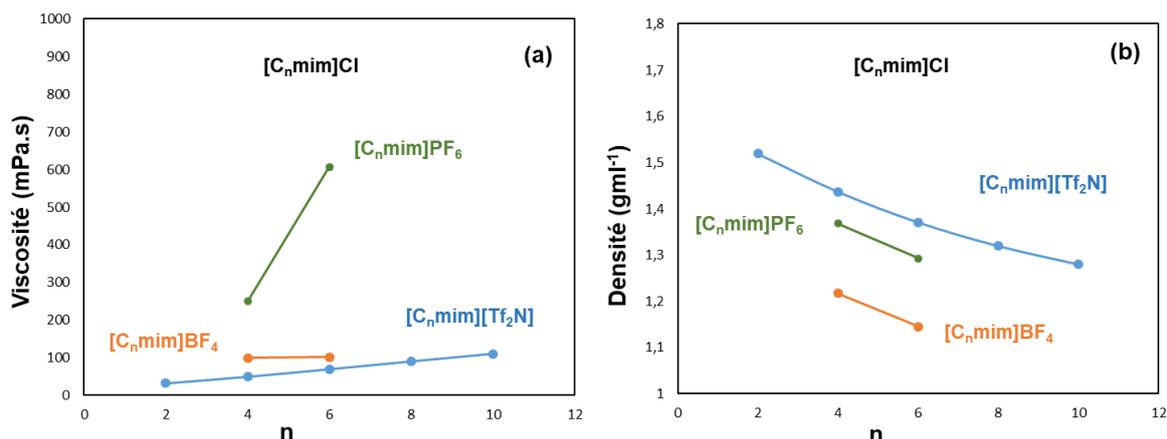


Figure 2.2 : viscosité (a) et densité (b) en fonction de la longueur des chaînes alkyles des séries $[C_n\text{mim}]X$ avec $X = Cl, PF_6^-, BF_4^-$ et $[Tf_2N]$ à 25°C.

1.1.3. Organisation structurale des liquides ioniques $[C_n\text{mim}]X$

Dès l'utilisation des liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}]X$, il a été mis en évidence un « ordre » au sein même du liquide ionique qui a été comparé à un réseau polymérique⁷. Les techniques de diffraction des rayons X complétées avec des spectroscopies Raman, Infra rouge, RMN une et deux dimensions permettent de sonder la structure interne des liquides ioniques auxquels s'ajoutent les calculs obtenus par simulation moléculaire. La structure des liquides ioniques peut être analysée à différentes échelles⁸.

1.1.3.1 Echelle moléculaire

Les différentes interactions intermoléculaires sont fonction de la nature de l'anion des LI de type $[C_n\text{mim}]X$ et la longueur de la chaîne alkyle qui leurs confèrent des propriétés physico-chimiques différentes. A l'échelle moléculaire les volumes occupés par les différents ions sont rassemblés dans le Tableau 2.2⁹ ainsi que la géométrie de l'anion¹⁰.

Cations	$V_{\text{ion}} \text{ (nm}^3\text{)}$	Anions	$V_{\text{ion}} \text{ (nm}^3\text{)}$	Géométrie
$[C_2\text{mim}^+]$	$0,156 \pm 0,018$	Cl^-	$0,047 \pm 0,013$	Sphérique
$[C_4\text{mim}^+]$	$0,196 \pm 0,021$	BF_4^-	$0,073 \pm 0,009$	Tétraédrique
$[C_6\text{mim}^+]$	$0,242 \pm 0,015$	PF_6^-	$0,109 \pm 0,008$	Octaédrique
$[C_8\text{mim}^+]$	$0,288 \pm 0,015$	$[Tf_2N^-]$	$0,232 \pm 0,015$	Cis-trans conformation
$[C_{10}\text{mim}^+]$	0,311			

Tableau 2.2 : volume des ions des séries $[C_n\text{mim}]X$

Des valeurs plus récentes des volumes de 0,041, 0,079, 0,111 et 0,233 nm³ pour les anions Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ et [Tf₂N⁻] avec la conformation trans sont donnés par l'équipe de Beichel ¹⁰. La valeur du cation [C₁₀mim⁺] est calculée en ajoutant 0,023 nm³ au volume de [C₈mim⁺] ⁹.

Selon la théorie des volumes libre, le volume total d'un liquide est composé d'un volume « occupé » V_{occ} incompressible et d'un volume « libre » V_f compressible. La fraction de volume libre F_{fv} est donnée par l'équation 2.1 avec V_m le volume molaire.

$$F_{fv} = V_f / V_m \quad (2.1)$$

Le volume molaire est calculé en divisant la masse molaire par la densité. Le volume libre est calculé avec l'équation 2.2 suite à la compilation de plusieurs données de la littérature pour aboutir à une relation entre le volume libre V_f et le volume molaire V_m ¹¹ :

$$V_f = 110,8 \left(e^{-\frac{572,9}{V_m}} \right) + 7,33 \quad (2.2)$$

Le Tableau 2.3 indique les masses molaires et les densités de différents liquides ioniques ainsi que V_m le volume molaire et V_f le volume libre calculé à 40°C.

Liquide ionique	Masse molaire g mol ⁻¹	Densité g cm ⁻³	V_m cm ³ mol ⁻¹	V_f cm ³ mol ⁻¹ Calculé
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	391,31	1,506	259,8	19,5
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	419,36	1,424	294,5	23,2
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	447,42	1,356	330,0	26,9
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	475,47	1,304	364,6	30,4
[C ₁₀ mim][Tf ₂ N]	503,3	/	397,9*	33,6
[C ₄ mim][BF ₄]	226,02	1,191	189,8	12,7
[C ₄ mim][PF ₆]	284,19	1,355	209,7	14,5

Tableau 2.3 : masse molaire, densité ⁴, volume molaire et libre de la série [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2, 4, 6, 8 et 10 ainsi que [C₄mim][BF₄] et [C₄mim][PF₆], * donnée d'après ¹¹ à 40°C

La Fig 2.3 montre l'évolution de la fraction de volume libre F_{fv} en fonction de n pour la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ et $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$.

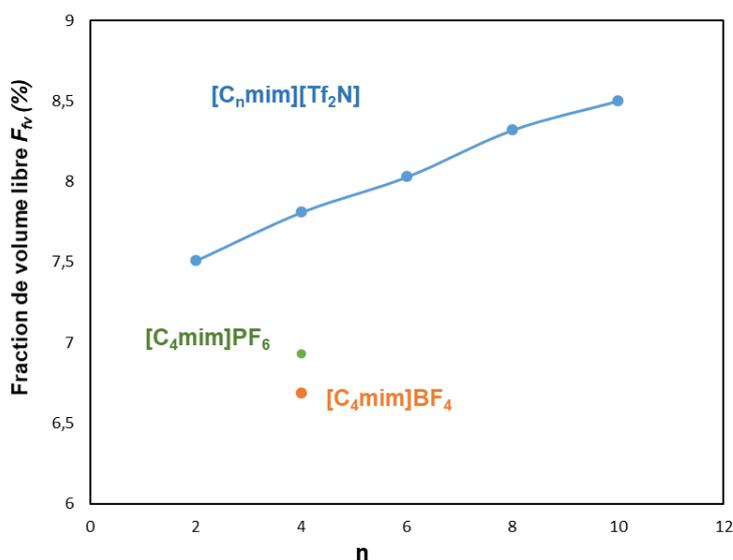


Fig 2.3 : fraction de volume libre en fonction de n pour la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ainsi que $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ et $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$

La fraction de volume libre augmente lorsque n augmente pour la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Tandis que celles de $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ et $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ restent inférieure à celle de $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Les forces de cohésion de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $2 \leq n \leq 8$ ont été mesurées par une technique de microcalorimétrie et des calculs de dynamique moléculaire. Chaque ajout d'une unité $-\text{CH}_2$ correspond une enthalpie de vaporisation de $8,9 \text{ kJmol}^{-1}$ qui correspond à la même valeur dans la série des alcanes. La contribution énergétique des forces de van der Waals augmente lorsque n croit tandis que la contribution des forces coulombiennes reste inchangée. Au fur et à mesure que les chaînes latérales alkyles deviennent plus longues, les domaines non polaires augmentent en taille mais le réseau ionique reste intact ¹².

1.1.3.2. Nanostructures mésoscopiques

La première étude expérimentale de la morphologie des liquides ioniques a été réalisée par diffraction aux rayons X par A. Triolo et ses collaborateurs ¹³. Les mesures sur la série $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ pour $n = 3, 4, 6, 8$ et 10 à 25°C montrent un pic de diffraction dont l'intensité dépend de la longueur de la chaîne alkyl. Cette tendance est vérifiée avec la série $[C_n\text{mim}]\text{X}$ avec $\text{X} = \text{BF}_4^-$ et PF_6^- pour $n = 4, 6$ et 8 . Ces liquides ioniques sont caractérisés par l'existence d'hétérogénéités structurales qui dépendent de la longueur de la chaîne alkyl. Les chaînes alkyls s'agrègent en nano domaines qui forment des agrégats apolaires entourés des charges des ions ^{13,14}. Ces expériences confirment les calculs de simulation moléculaire avec la série $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ et 12) ¹⁵. La Fig 2.5 montre l'agencement des domaines

mésoscopiques en fonction de la longueur de la chaîne alkyl. Les hétérogénéités apparaissent pour $n \geq 4$.

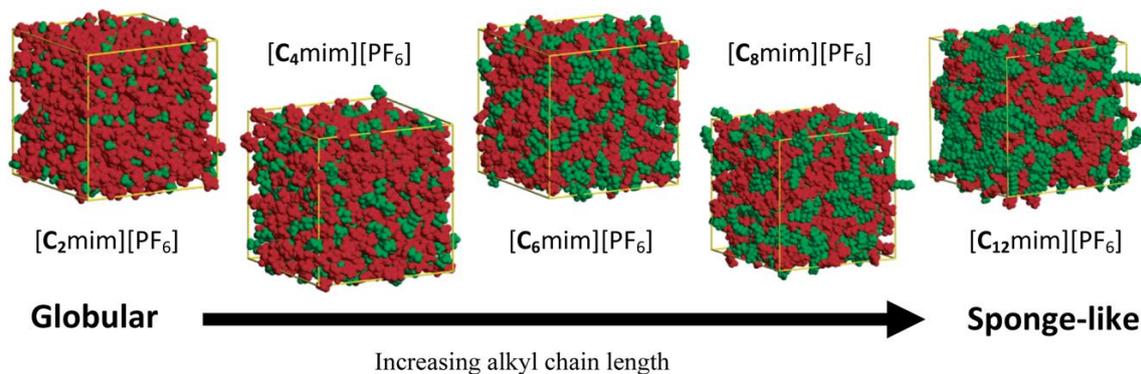


Fig 2.4 : images des boîtes de simulation pour $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, les domaines polaires sont représentés en rouge et les apolaires en vert. La figure est extraite de ¹⁶ copyright ACS publications

La structure des liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $1 \leq n \leq 10$ a été étudiée avec la technique diffusion des rayons X en particulier « small - wide angle xray scattering » (SWAXS) par O. Russina *et al* ^{17,18}. Cette technique permet de mesurer les fluctuations des densités électroniques dans un espace de quelques angstroms à plusieurs nanomètres. Les spectres sont présentés avec la Fig. 2.5 (a) et les simulations avec la Fig 2.5 (b). Les vignettes à droite de la Fig 2.5 montrent une image de la structure de $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ lorsque n augmente, en bleu sont représentés le cation, en rouge l'anion et en gris la partie apolaire des chaînes alkyles.

Trois pics sont observés sur la Fig 2.5 (a) :

- ✓ le premier à $\approx 13 \text{ nm}^{-1}$ décrit la paire d'ions formée par le cation et l'anion du LI
- ✓ le deuxième à $\approx 9 \text{ nm}^{-1}$ montre le rapprochement des cations et anions dans la région polaire
- ✓ le troisième à $\approx 2 \text{ nm}^{-1}$ indique la ségrégation des chaînes alkyl dans le domaine apolaire.

Le pic à $\approx 13 \text{ nm}^{-1}$ n'est pas modifié par la longueur de la chaîne alkyl, la paire d'ion formée par les ions de $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ne semble pas être affectée. Par contre les pics à $\approx 9 \text{ nm}^{-1}$ et à $\approx 2 \text{ nm}^{-1}$ sont impactés par la longueur de la chaîne alkyle. A $\approx 9 \text{ nm}^{-1}$ l'intensité du pic décroît quand n augmente et l'inverse est observé pour le pic à $\approx 2 \text{ nm}^{-1}$. Selon eux, des hétérogénéités dans le réseau mésoscopique apparaissent dès que n est supérieur à 3. Les chaînes alkyl forment des régions apolaires dans le réseau du liquide ionique au fur et à mesure qu'elles s'allongent comme le montre le pic à $\approx 2 \text{ nm}^{-1}$.

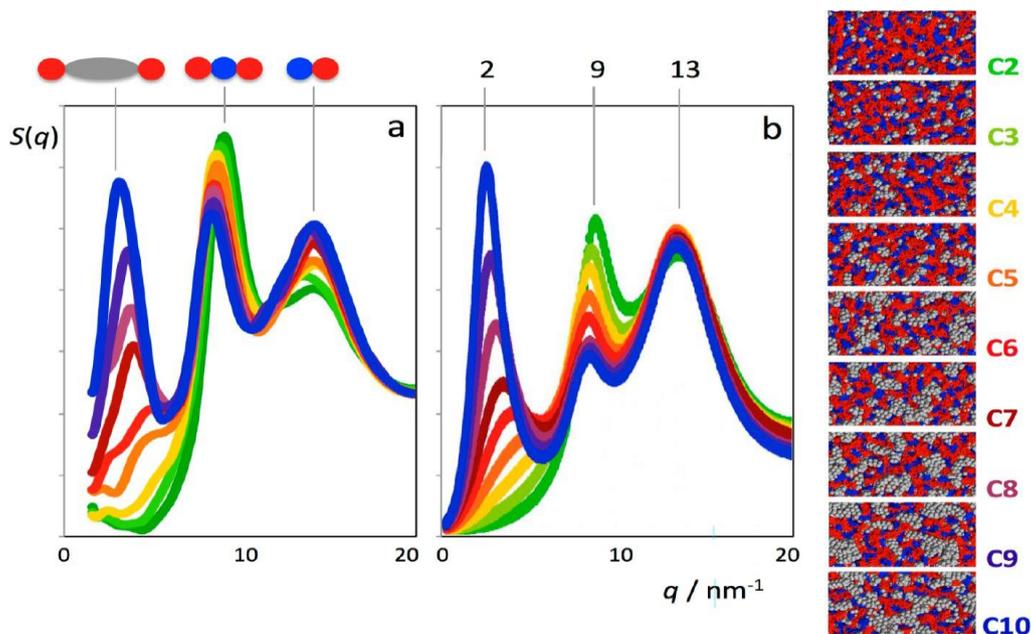


Fig 2.5 : facteurs de structures $S(q)$ en fonction de l'inverse de la longueur d'onde, (a) simulation de dynamique moléculaire (b) spectres de SWAXS pour la série de liquide ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $1 \leq n \leq 10$. Les données ont été collectées avec une ligne ID02 à température ambiante ¹⁷. La figure est extraite de ¹⁹ copyright ACS Publications

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées par l'équipe de Shimizu ¹⁹ sur la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $2 \leq n \leq 10$ et comparées aux résultats expérimentaux obtenus par SWAXS Fig 2.5 (a). Une tendance similaire est obtenue pour les pics à ≈ 2 et 9 nm^{-1} . Par contre le pic à $\approx 13 \text{ nm}^{-1}$ semble montrer une augmentation de l'intensité quand n augmente mais les auteurs ne sont pas convaincus et rejoignent les conclusions de l'équipe de Russina. Avec $n \leq 5$ le réseau est relativement homogène, à partir de $n = 6$ les chaînes alkyl commencent à s'agréger et des hétérogénéités commencent à apparaître au sein du réseau pour former une sorte « d'éponge ». Ce phénomène est aussi observé avec $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ comme l'indique la Fig 2.4.

D'autres simulations moléculaires ont montré que le cation $[C_n\text{mim}^+]$ est entouré par les anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ mais que ceux-ci sont absents de la zone apolaire formé par les chaînes alkyles, ce qui conduit à un environnement non uniforme autour du cation ^{20,21}. Les coefficients de diffusion calculés par simulation moléculaire indique la présence d'hétérogénéité au sein même du réseau du liquide ionique $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ²². Cette idée est affinée par l'étude des propriétés de transport de $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, le cation diffuse plus vite que l'anion ce qui révèle une anisotropie de déplacement du cation dans le liquide ionique ²¹.

1.1.3.3 Les liaisons hydrogène

Le concept de liaisons hydrogène communément établi entre les atomes d'hydrogène et des atomes électronégatifs n'est plus si aisément transposable aux liquides ioniques en particulier ceux de la série $[C_n\text{mim}]X$. La facilité des anions à se lier par des liaisons hydrogène avec le cycle imidazolium suit la tendance $\text{Cl}^- > \text{BF}_4^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^- > \text{PF}_6^-$ ²³.

L'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ possède un atome d'azote riche en électron et deux groupes contenant des atomes d'oxygène et de fluor capable de former des liaisons hydrogène. L'atome d'azote de l'anion peut former une liaison H avec le proton positionné sur le carbone 2 du cycle imidazolium et ses atomes d'oxygène sont liés aux atomes d'hydrogène en C6 et C7 (Fig 2.6 (a)) ou bien un atome d'oxygène forme des liaisons H avec l'hydrogène en C2 (Fig 2.6 (b)). Ceci dépend de la conformation cis-trans de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ²³.

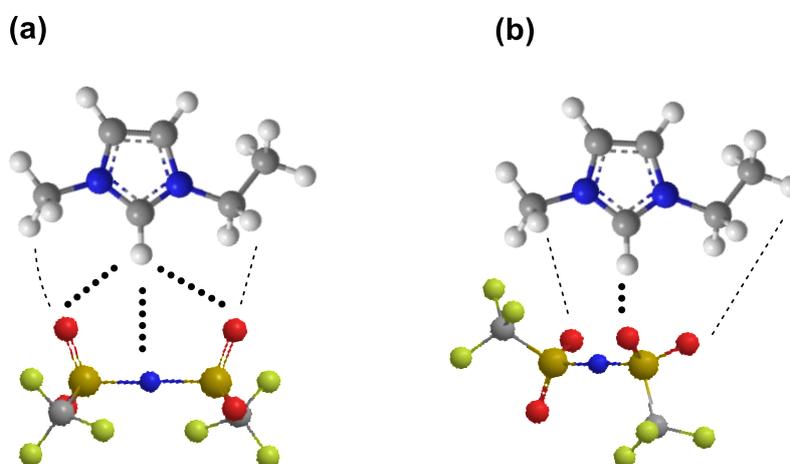


Fig 2.6 : possible liaisons hydrogène entre l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ et le cation $[\text{C}_2\text{mim}^+]$, en pointillé foncé liaisons hydrogène primaires et en clair les secondaires, figure adaptée de ²³.

1.1.3. L'influence de l'eau sur la structure des liquides ioniques $[C_n\text{mim}]X$

La nature de l'anion affecte leur comportement vis-à-vis de l'eau. Les liquides ioniques $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ sont solubles dans l'eau ²⁴, avec $[C_n\text{mim}]\text{PF}_6$ l'anion PF_6^- s'hydrolyse pour former HF, POF_3 entre autre ^{25,26}. Les LI de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sont hydrophobes et très peu soluble dans l'eau, néanmoins ils se chargent en eau dès qu'il sont mis en contact avec l'atmosphère ou une solution aqueuse. La quantité d'eau contenue dans le liquide ionique décroît lorsque la longueur de chaîne greffée sur le cycle imidazolium augmente ²⁷. La quantité d'eau est de 1,2 % en masse à saturation avec $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ²⁸. Les propriétés physico-chimiques sont modifiées telles que la viscosité et la densité ²⁹ comme indiqué dans le Tableau 2.4.

Liquide ionique	Viscosité cP pur ⁴	Viscosité cP ²⁹ saturé en eau	Densité g/ml ⁴ pure	Densité g/ml ²⁹ saturée en eau
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	32,6	18,973	1,519	1,501
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	49,9	31,313	1,437	1,428

Tableau 2.4 : propriétés physico-chimiques des liquides ioniques saturés en eau à 25°C

La densité de [C₂mim][Tf₂N] et [C₄mim][Tf₂N] n'est pas affectée par la saturation en eau, par contre la viscosité décroît fortement en fonction de la teneur en eau dans ces deux liquides ioniques ^{29,30}.

A l'échelle microscopique, la présence d'eau affecte localement la structure des liquides ioniques. Des études de spectroscopies infra-rouge par transmission et en atténuation totale ont montré que les interactions avec l'eau dans les liquides ioniques [C₄mim]X avec X = BF₄⁻, PF₆⁻ et [Tf₂N]⁻ augmente dans l'ordre PF₆⁻ < BF₄⁻ < [Tf₂N]⁻ ²⁶. Des calculs de simulation moléculaire ont montré qu'une molécule d'eau est liée par liaisons hydrogène avec ses deux atomes d'hydrogène à un atome de fluor pour les anions BF₄⁻ ou PF₆⁻ ^{31,32}. Puis avec le liquide ionique [C₄mim][BF₄] pur et ensuite avec l'addition de 1 à 11 molécules d'eau pour une molécule de LI, les calculs ont montré que la présence d'eau modifie la distribution de charge du cation et de l'anion, sans pour autant changer les distances entre eux ³³.

Dans le cas de l'anion [Tf₂N]⁻, les liaisons hydrogène peuvent se former via ses atomes d'oxygène entre deux anions et les deux atomes d'hydrogène d'une même molécule d'eau comme le montre la Fig 2.7 (a) ou par double liaison hydrogène à un seul anion Fig 2.7 (b) ou simple liaison hydrogène Fig 2.7 (c) ^{31,34,35}. Lorsque le nombre de molécules d'eau augmente dans [C₂mim][Tf₂N] et [C₄mim][Tf₂N] les liaisons hydrogène se créent entre les molécules d'eau et plusieurs anions [Tf₂N]⁻ jusqu'à former des agrégats ^{34,36}.

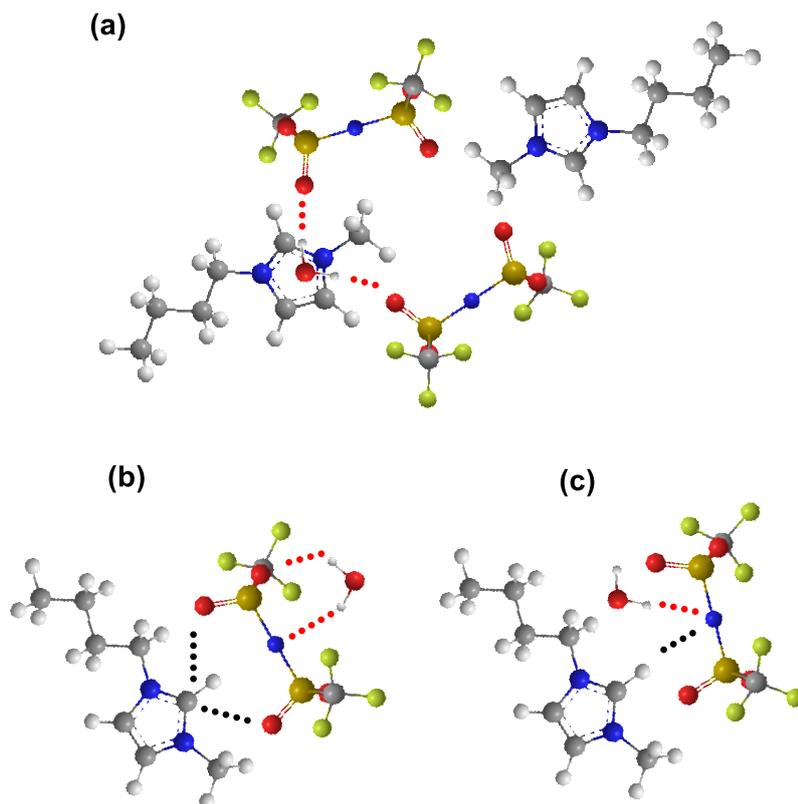


Fig 2.7 : possibles liaisons hydrogène entre (a) une molécule d'eau et deux anions $[Tf_2N^-]$, (b) et (c) une molécule d'eau et un anion $[Tf_2N^-]$ adaptée de ³⁴⁻³⁶.

Des calculs de simulation moléculaire combinés avec des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, sur le LI $[C_2mim][Tf_2N]$ saturé en eau, suggèrent qu'une partie des molécules d'eau forment une double (Fig 2.7 (b)) ou une simple liaison hydrogène (Fig 2.7 (c)) avec l'anion $[Tf_2N^-]$ et des liaisons hydrogène entre le cation et l'anion du LI (Fig 2.7 (a)) ³⁵. Une approche expérimentale et théorique de l'effet de l'eau sur le réseau des liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $2 \leq n \leq 12$ révèlent que l'eau solvate principalement l'anion $[Tf_2N^-]$ quand $n \leq 6$ et pour $n \geq 6$, l'eau interagit avec l'anion $[Tf_2N^-]$ et le cation imidazolium dans les régions polaires ^{37,38}. Ainsi, l'eau forme des micro hétérogénéités qui ont été observées par microscopie électronique à balayage ³⁹.

1.1.4. L'acide N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $H[Tf_2N]$ et $[C_4mim][Tf_2N]$

L'acide de Bronsted N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide est une source de proton qui est utilisé dans des électrolytes non aqueux ⁴⁰, matériaux conducteurs ⁴⁰ ou pile à combustible ^{41,42}. Ces piles à combustibles fournissent un courant électrique continu pour les appareils électroniques portables ou les applications domestiques ainsi que pour les voitures

ou avons ⁴². L'étude de la dissociation de $H[Tf_2N]$ et des mécanismes de solvatation des protons permet de comprendre les propriétés de transport et de conductivité des protons « libres ». Yu *et al* ont mesuré la conductivité et étudiée par spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier ainsi que par simulation moléculaire des solutions de $[C_4mim][Tf_2N]$ contenant le solide $H[Tf_2N]$ à plusieurs concentrations. Pour une concentration inférieure à 0,1M l'acide $H[Tf_2N]$ est entièrement dissocié et pour une concentration supérieure il est partiellement dissocié. Les ions H_3O^+ libres sont solvatés par les groupes sulfonyl de l'anion $[Tf_2N^-]$ puis pour des concentration supérieures, une fraction $H[Tf_2N]$ est protonée sur l'atome d'azote ⁴².

Fuji *et al* ont démontré par spectroscopie Raman et des calculs théoriques que l'anion $[Tf_2N^-]$ de $[C_2mim][Tf_2N]$ s'oriente en conformation *trans* ou *cis*. L'enthalpie du changement de conformation est évaluée à $3,5 \text{ kJmol}^{-1}$ ⁴³. Les deux conformations *cis* et *trans* cohabitent donc au sein du liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ mais la conformation *cis* prédomine lorsque $[Tf_2N^-]$ solvate les ions H_3O^+ ⁴².

1.2 ETUDE DES LIQUIDES IONIQUES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La résonance magnétique nucléaire apporte des informations complémentaires pour les études des interactions au sein des liquides ioniques et de leurs structures ^{44,45}. Les mesures des déplacements chimiques, l'effet Overhauser nucléaire (NOE), la mobilité des ions ou les temps de relaxation fournissent de nombreuses informations sur la structure et la dynamique des liquides ioniques ⁴⁶. Les différentes méthodes de RMN permettent l'investigation de l'environnement autour d'un noyau, de l'agencement spatial des ions à l'échelle moléculaire ainsi que des propriétés macroscopiques comme la mobilité des ions.

Les techniques précédemment décrites ainsi que les calculs de simulation moléculaire ont été appliqués à la description de la structure des LI purs ou saturés en eau. Cependant, aucune de ces techniques n'a été utilisées pour les phases LI des systèmes biphasiques aqueux//LI que nous avons choisi d'étudier. Dans le chapitre précédent, il a été démontré qu'une fraction de l'eau, des ions hydroniums et de l'anion de l'acide minéral est transféré dans le LI lors des procédés de l'ELL. Ces espèces extraites ont-elles un impact sur la structure des LI ? Différentes méthodes de RMN une et deux dimensions ont été conduites avec les liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 , $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$ purs ; le TODGA dissous dans $[C_4mim][Tf_2N]$, ainsi que la phase LI des systèmes biphasiques $HX//[C_4mim][Tf_2N]$ avec $X = NO_3^-, Cl^-$ et $[Tf_2N^-]$ à l'équilibre afin d'apporter des informations sur l'évolution de la structure des LI lors des procédés de l'ELL.

1.2.1 La RMN une dimension

Les spins sont très sensibles à leur environnement, à la variation de la structure et des interactions des molécules ce qui induit des variations de déplacements chimiques. Leurs mesures constituent une source d'information très sensible et fiable sur les caractéristiques et les changements de structure des échantillons étudiés^{47,48}. Les mesures des déplacements chimiques des ^1H et ^{19}F des liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$ avec $\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ apportent des informations sur leur environnement proche et en particulier sur le rôle joué par les liaisons hydrogène et les protons impliqués.

Les liaisons hydrogène des liquides ioniques de type $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$ sont principalement induites par le proton se situant sur le carbone entre les deux atomes d'azote du cycle imidazolium. Le déplacement chimique de ce proton est mesuré en RMN ^1H . Garaga *et al* ont mesuré les δ (ppm) de ce proton en fonction de la longueur de chaîne alkyl⁴⁹. Ils ont montré l'influence de la longueur de la chaîne sur le déplacement chimique du proton en C(2)-H mais aussi en C(4)-H et C(5)-H.

McCune *et al* ont étudié plusieurs acides de Brønsted dont $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dissous dans le liquide ionique $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ils ont mesuré des spectres ^1H RMN sur des échantillons contenant des fractions molaires croissantes du solide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dans $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ces échantillons ne contiennent pas de molécules d'eau. Les déplacements chimiques des protons du cycle imidazolium ne varient pas en fonction de la teneur en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$. Par contre le δ du proton de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ est situé entre 8,5 et 10 ppm et est fonction de la teneur en acide. D'après eux, $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dissous dans le liquide ionique $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ne s'agrège pas avec les ions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ mais est solubilisé sous forme moléculaire⁴⁰.

1.2.2 L'effet Overhauser nucléaire

L'effet Overhauser nucléaire *NOE* (sigle totalement adopté en français et venant de l'anglais *Nuclear Overhauser Effect*) décrit une interaction entre deux spins à travers l'espace et non pas à travers les liaisons chimiques comme le couplage scalaire. Considérons deux spins A et S suffisamment proches dans l'espace pour qu'une interaction dipolaire entre eux puisse se manifester. Cette distance doit être typiquement inférieure à 5 Å car l'interaction, qui varie en $1/r^6$, s'amortit rapidement avec l'éloignement. L'interaction dipolaire ne se traduit pas par un éclatement des raies d'absorption en milieu isotrope (comme c'est le cas avec le couplage scalaire) car la valeur moyenne de l'énergie d'interaction, qui dépend de la direction des spins, est globalement nulle. En revanche, si l'on soumet le spin A à une irradiation à sa fréquence de résonance jusqu'à ce qu'il y ait saturation, cela a pour effet de faire disparaître

le signal relatif à A. Mais, si les spins A et S sont couplés, un phénomène de *relaxation croisée* va pouvoir transférer de l'aimantation, du spin saturé A au spin S couplé avec lui ^{47,50}.

Cet outil d'investigation puissant fournit des informations sur les sites moléculaires impliqués. Les spectres obtenus par Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (NOESY) peuvent être homonucléaire ¹H, ¹H NOESY ou hétéronucléaire ¹H, ¹⁹F HOESY par exemple, permet d'étudier les interactions intermoléculaires entre cation et cation ou cation et anion d'un liquide ionique de type [C_nmim]X avec X = BF₄⁻, PF₆⁻ et [Tf₂N].

Mele *et al* ont étudié la structure locale du liquide ionique [C₄mim]BF₄ en utilisant les interactions intermoléculaires responsable de l'effet NOE. Des spectres ¹H, ¹H NOESY mesurés entre les protons du cation imidazolium, ont permis de calculer les distances intermoléculaires entre les cations et de préciser leurs organisations géométriques. Les cations s'organisent en tête à tête, tête-bêche et même en forme de T avec un cation horizontal et un positionné verticalement. Néanmoins, ces mesures n'ont pas été concluantes avec [C₄mim][Tf₂N] ⁵¹. Giernoth *et al* ont étudié les interactions entre le cation et l'anion des liquides ioniques purs [C_nmim]BF₄ avec n = 2 et 4 et [C₄mim]PF₆ en mesurant des spectres ¹H, ¹⁹F HOESY. Ils ont confirmé les calculs de simulation moléculaire et montré l'ordre dans la phase liquide ionique. Les liaisons hydrogène sont dominantes avec le proton du carbone C(2)-H ⁵². Néanmoins, il faut être prudent quant à l'utilisation de cette technique, car de la diffusion entre les spins peut interférer avec l'effet NOE, ce qui entraîne des erreurs sur les distances intermoléculaires calculées ⁴⁴.

Par ailleurs, l'acquisition des spectres ¹H, ¹H NOESY et ¹H, ¹⁹F HOESY doivent être consciencieusement menées en construisant les courbes de « build up » c'est-à-dire en mesurant l'intensité du signal en fonction du temps de mélange ⁵². Carper *et al* ont réalisé les mesures avec [C₂mim]BF₄ et ont démontré que les spectres ¹H, ¹H NOESY doivent être enregistrés avec des temps de mélange inférieurs à 50 ms ⁵³. Effectivement, la diffusion de spin interfère dans l'effet NOE entre deux spins et l'amplitude du signal n'est pas seulement due à l'effet NOE ⁴⁴.

Les effets NOE ont été mesurés avec succès sur le liquide ionique [C₃C₁pyrr][Tf₂N] par Castiglione *et al* ⁵⁰. Les courbes de « build up » sont en forme de cloche et l'intensité tend vers zéro lorsque le temps de mélange tend vers zéro. L'intensité des effets NOE est la plus intense avec C(6)-H, C(5)-H et décroît rapidement avec les autres atomes de carbones. La chaîne propyle et les deux carbones C(3)-H, C(4)-H du cycle pyrrolidinium sont les régions les moins polaires et la région autour de l'atome d'azote chargée positivement est la plus polaire. Ainsi, l'anion [Tf₂N] se situe dans la région la plus polaire ou prédomine les interactions coulombiennes ⁵⁰.

1.2.3 La Diffusion Ordered Spectroscopy RMN

1.2.3.1 Principe

La DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) est une technique de RMN à deux dimensions qui permet de séparer les composés d'un mélange sans séparation physique préalable. La séparation des signaux dans la dimension de diffusion fournit un outil analytique intéressant et puissant pour identifier les molécules d'un mélange complexe d'échantillons en effet les molécules sont discriminées en fonction de leurs coefficients d'autodiffusion. Les spectres RMN sont constitués d'une dimension de fréquence et d'une liée au coefficient d'autodiffusion D . Il en résulte une carte 2D sur laquelle figurent des tâches qui corrélient chaque signal RMN à un coefficient D , ce qui permet d'isoler le spectre RMN de chacun des produits du mélange. La mesure de D s'appuie sur l'utilisation de gradients de champs magnétique suivant l'axe z . Ce coefficient de diffusion est la résultante du mouvement Brownien des molécules et de la convection thermique. En aucun cas un processus chimique rentre en jeu ^{54,55}. Par exemple, des impuretés présentes dans des formulations pharmaceutiques sont discriminées par leurs coefficients de diffusion qui sont différents du principe actif ⁵⁶.

Par ailleurs, cette technique est un outil puissant pour l'étude des phénomènes de complexation entre une molécule complexante (« Host ») et son hôte (« guest ») en permettant le calcul de constante de complexation et de cinétique ⁵⁷. Par exemple, des molécules organiques avec des cavités de type resorcin[4]arene peuvent « piéger » des petites molécules comme les bis formamide ⁵⁸. Les molécules « Cucurbit[n]urils » avec $n = 5, 6, 7, 8$ ou 10 , sont en forme de tonneau et issues de la condensation du formaldéhyde et du glycoluril en milieu acide. Grâce à leur structure rigide, à leur cavité hydrophobe et des fonctions hydrophiles elles forment des complexes « host-guest » avec le césium, sodium et lithium. Les coefficients de diffusion de la molécule seule ainsi que divers complexes ont été mesurés par DOSY RMN et ainsi les propriétés complexantes de ces molécules ont été mise en évidence ⁵⁹. La DOSY RMN peut être vue comme un technique de chromatographie analytique. Par exemple, l'étude de la biomasse en particulier les produits de décomposition de la cellulose et lignine peuvent être discriminés en fonction de leur coefficient de diffusion. Une cartographie des différents composés est obtenue et ceux-ci peuvent être identifiés ⁶⁰.

Selon la théorie de Debye-Einstein, le coefficient D s'écrit selon l'équation (2.3).

$$D = \frac{k_B T}{f_T} \quad (2.3)$$

- ✓ T : température (K)
- ✓ D : coefficient de diffusion (m^2s^{-1})
- ✓ k_B : constante de Boltzmann (JK^{-1})
- ✓ f_T : facteur de friction

Dans le cas de particules sphériques (\approx colloïdes) de taille bien supérieure à celle du solvant et qui se déplace de manière uniforme sans interactions entre elles, le facteur de friction s'écrit en fonction du rayon hydrodynamique de la particule sphérique r_H et de la viscosité η du solvant^{55,61} selon l'équation (2.4).

$$f_T = 6\pi\eta r_H \quad (2.4)$$

En réalité, les molécules sont rarement des sphères dures mais plutôt des formes ellipsoïdales. Souvent la taille et la forme des solutés sont similaires à celle du solvant et dans le cas de petites molécules le facteur 6 peut être remplacé par 4⁶¹. Plus largement les facteurs « 4 » ou « 6 » peuvent être modifiés par un facteur « c » qui dépend du rapport du rayon du solvant r_{solv} et de r_H ^{61,62}. Par ailleurs, des effets de solvation, d'interactions électrostatiques, de liaisons hydrogènes, π - π stacking peuvent coexister entre les molécules du solvant et celle du soluté, ce qui complique le calcul du rayon hydrodynamique du soluté.

1.2.3.2 Séquence de mesure de la Diffusion Ordered Spectroscopy RMN

Les coefficients de diffusion sont mesurés avec un gradient de champ magnétique pulsé avec la séquence bipolar gradients longitudinal eddy current (BPLED). L'intensité du signal est exprimée par^{54,63,64} :

$$I = I_0 \exp [-(\gamma g \delta)^2 D (\Delta - \delta/3 - \tau/2)] \quad (2.5)$$

$$\ln I/I_0 = [-(\gamma g \delta)^2 D (\Delta - \delta/3 - \tau/2)] \quad (2.6)$$

- ✓ I_0 : intensité de l'écho sans gradient de champ
- ✓ I : intensité de l'écho avec gradient de champ
- ✓ γ : moment gyromagnétique du noyau observé ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$)
- ✓ g : intensité du gradient du champ magnétique ($\text{gaus}\cdot\text{cm}^{-1}$), unité de distance sur l'axe z)
- ✓ δ : durée du pulse du champ magnétique (s)
- ✓ Δ : intervalle de diffusion entre chaque pulse (s)
- ✓ D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- ✓ τ : gradient delay (ms ou μs)

Les coefficients de diffusion des molécules dépendent de leurs formes, de leurs tailles et poids moléculaires. La diffusion peut être vue comme une cartographie des interactions intermoléculaires qui joue un rôle important en chimie combinatoire et supramoléculaire ⁶⁵. Dans le cas des liquides ioniques [C_nmim]X avec X = BF₄⁻, PF₆⁻ et [Tf₂N]⁻, les coefficients de diffusion du cation sont mesurés par ¹H DOSY RMN et ceux des anions par ¹⁹F DOSY RMN. Les valeurs du logarithme népérien de l'atténuation de l'intensité d'écho de spin $\ln I/I_0$ en fonction du champ magnétique g^2 comme l'indique l'équation (2.4), sont tracées pour le cation et l'anion.

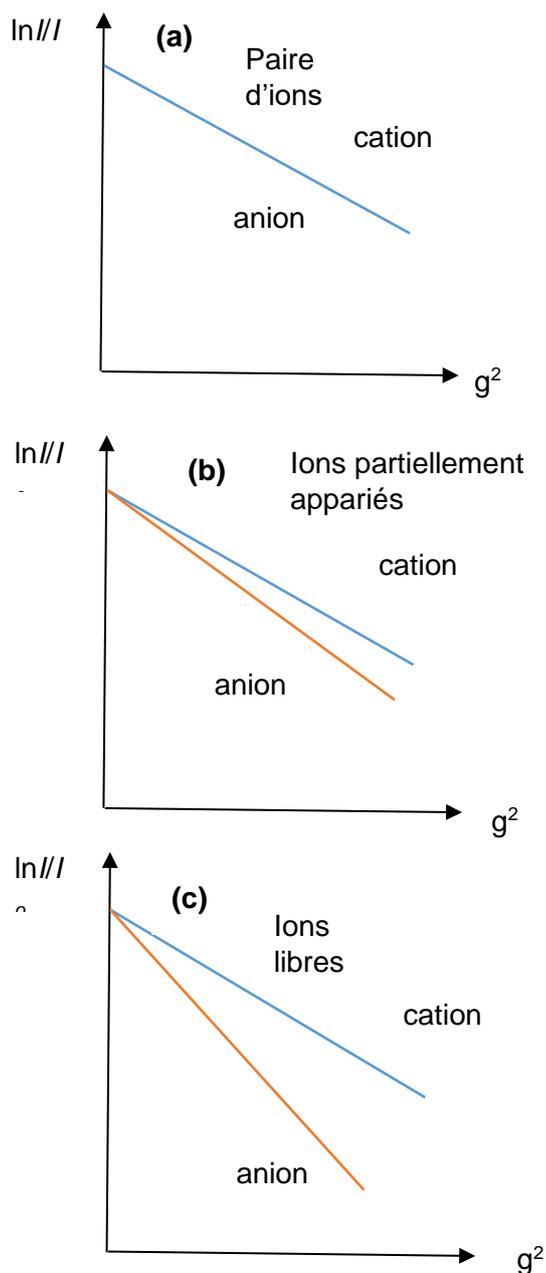


Fig 2.8 : variation de $\ln I/I_0$ en fonction de g^2 pour les trois degré d'appariement des ions.

Les régressions linéaires obtenues sont un indicateur des interactions entre les ions du liquide ionique étudié comme l'indique la Fig 2.8. Lorsque les deux droites sont confondues le cation et l'anion diffusent à la même vitesse et forment une paire d'ion (Fig 2.8 (a)). Dans le cas où les deux droites ne sont plus confondues, cela implique des vitesses de diffusion différentes pour le cation et l'anion ce qui indique des ions appariés à des degrés divers (Fig 2.8(b)) voire des ions libres (Fig 2.8 (c)). Ainsi ces mesures donnent des indications sur les interactions entre les cations et anions des liquides ioniques étudiés ^{45,66,67}.

1.2.4 Ionicité et paires d'ions dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques peuvent être considérés comme un mélange d'ions libres et de paires d'ions formées entre le cation et l'anion. Les ions libres contribuent à la conductivité du LI mais pas les paires d'ions. Le rapport ξ est le nombre d'ions libres divisé par le nombre total d'ions ⁶⁸. Watanabe *et al* sont les premiers à introduire le concept d'ionicité dans les liquides ioniques. Ils ont comparés des mesures de conductivité ionique par la méthode électrochimique par impédance (Λ_{imp}) avec des mesures de coefficients de diffusion par DOSY RMN ^{4,6,69}. La conductivité molaire (Λ_{NMR}) est calculée avec les valeurs des coefficients de diffusion de l'anion et du cation avec l'équation de Nernst-Einstein ^{4,69}:

$$\Lambda_{NMR} = \mathcal{N}_a e^2 (D_+ + D_-) / kT \quad (2.7)$$

- \mathcal{N}_a nombre d'Avogadro
- e charge électrique
- k_B constante de Boltzmann
- T température absolue

Le rapport ξ s'exprime par $\Lambda_{imp} / \Lambda_{NMR}$ avec Λ_{imp} la conductivité molaire. Il indique la proportion d'espèces chargées (les ions) qui contribue à la conduction ionique parmi toutes les espèces qui diffusent. Cette différence entre Λ_{imp} et Λ_{NMR} suggère l'existence de paires d'ions neutres contrairement à des systèmes totalement dissociés. Ce rapport peut être utilisé comme une évaluation de leur ionicité et est corrélé à la nature plus ou moins ionique des LI ⁶⁹. Cette méthode a été appliquée à de nombreux liquides ioniques, les résultats montrent que seulement 50 à 80% des ions sont associés ⁷⁰. Ceci indique que toutes les espèces qui diffusent ne contribuent pas à la conduction ionique et que les paires d'ions « neutres » ne sont pas impliquées dans le transport de charge ⁴⁶. Des mesures de la conductivité par impédance ainsi que des mesures de coefficients de diffusion sur les liquides ioniques purs

de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 1, 2, 4, 6$ et 8 à $30\text{ }^\circ\text{C}$ ont été réalisées, ξ diminue lorsque n augmente pour la série des LI $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 1, 2, 4, 6$ et 8 ^{4,69}.

1.3 DEVELOPPEMENT EXPERIMENTAL

Contrairement à l'élucidation structurale des composés de synthèse organique ou le produit est dissous dans un solvant deutéré qui sert à verrouiller la sonde, les mesures de DOSY RMN sont couramment effectuées avec un tube capillaire introduit dans un tube de 5 mm de diamètre pour éviter de mélanger les produits et le solvant deutéré ⁷¹. La technique a été adaptée pour les LI qui doivent contenir une teneur en eau inférieure à 200 ppm et qui se rechargent rapidement en eau une fois secs ^{27,72,73}. Un tube interne (1,4 mm de diamètre interne et 1,7 mm de diamètre externe) est rapidement rempli avec 0,1 ml de produit puis est scellé avec un chalumeau ^{52,71}. Le tube capillaire est ensuite centrifugé lentement (100 tours/min) afin d'éliminer les microbulles d'air. Puis, il est inséré dans un tube RMN classique (5 mm de diamètre) avec un insert pour le maintenir entre les parois du tube. Tous les tubes sont fermés avec un bouchon entouré de parafilm afin de prévenir la recharge en eau du solvant deutéré. La Fig 2.9 décrit le système de tubes. Les tubes et les inserts sont commercialisés par la société Cortecnet. Cette technique sera aussi utilisée pour les phases liquides ioniques des échantillons biphasiques. Toutes les mesures sont réalisées à 298 K.

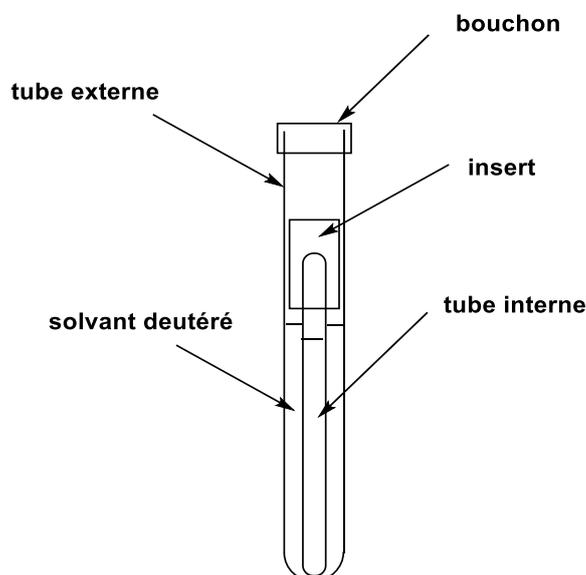


Fig 2.9 : échantillon pour l'analyse RMN

Les solvants deutérés, diméthyl sulfoxyde ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}, [\text{D}_6]\text{DMSO}$) et chloroforme (CDCl_3) sont fournis par Eurisotop avec des puretés de 99% en deutérium. Le $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ et le CDCl_3 sont utilisés pour verrouiller le spectromètre. Leurs pics résiduels internes à 2,50 ppm et 7,24

ppm sont utilisés comme référence des spectres des liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ respectivement. Le trifluoroacétate de sodium avec un $\delta = -76,6$ ppm (s, 3F)⁴⁷ est dissous dans le $[D_6]\text{DMSO}$ ou le CDCl_3 afin de caler les spectres de ^{19}F RMN pour les liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ respectivement. D_2O est acheté chez Eurisotop, DNO_3 (65 % en masse) et DCI (35 % en masse) chez Sigma Aldrich avec 99% de pureté en deutérium. L'acide HNO_3 concentré (65 % en masse) est acheté chez Merck et HCl (35 % en masse) chez Sigma Aldrich. L'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}] > 99$ % est fourni par Kanto Chemical, Inc.

1.3.1 Equipements de RMN

Toutes les mesures de RMN ont été réalisées au service de RMN de la Fédération de Chimie « Le Bel » FR2010 (anciennement Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg).

Les spectres ^1H et ^{19}F à une dimension sont enregistrés avec un appareil de marque Bruker de 300 MHz équipée d'une sonde de 5 mm PABBO BB-1H/D Z-GRD. Les spectres ^{15}N à une dimension ainsi que les spectres ^1H - ^{15}N Heteronuclear Multiple Quantum Coherence HMQC et ^1H - ^1H Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy NOESY sont mesurés avec un spectromètre Bruker de 500 MHz avance III HD équipé d'une cryo sonde BBO de 5 mm.

Les expériences de DOSY RMN sont réalisées avec un appareil de marque Bruker de 600 MHz équipée d'une sonde DOTY Scientific ^1H et ^{19}F diffusion 5mm et de champ magnétique variable de G max = 500G/cm. Le moment gyromagnétique du spin ^1H est $26,7522128 \cdot 10^{-7} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$ et $25,18148 \cdot 10^{-7} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\text{T}^{-1}$ pour le spin ^{19}F ⁷⁴. Ces valeurs permettent de réaliser des mesures de DOSY ^1H pour le cation et ^{19}F pour l'anion des liquides ioniques étudiés. Le coefficient de diffusion de chaque ion du liquide ionique est mesuré de même pour les espèces extraites si le signal est suffisamment intense. L'incertitude de mesure est de 10 % sur les valeurs des coefficients de diffusion et de $\pm 0,01$ ppm pour les déplacements chimiques.

1.3.2 Eau dans le DMSO

Le diméthyl sulfoxide est hygroscopique. Le pic résiduel de l'eau absorbée dans le DMSO deutéré à un déplacement chimique de 3,33 ppm pour H_2O ⁷⁵⁻⁷⁷. Dans ce solvant, les échanges intermoléculaires entre le $[D_6]\text{DMSO}$ et H_2O sont suffisamment lents pour observer le pic de HOD à 3,30 ppm^{75,76}. C'est pourquoi, pour chaque échantillon, une ampoule neuve de 0,75 ml de $[D_6]\text{DMSO}$ sec est utilisée afin de limiter au maximum la présence de l'eau. La Fig 2.10 montre un spectre ^1H RMN de $[D_6]\text{DMSO}$ sec.

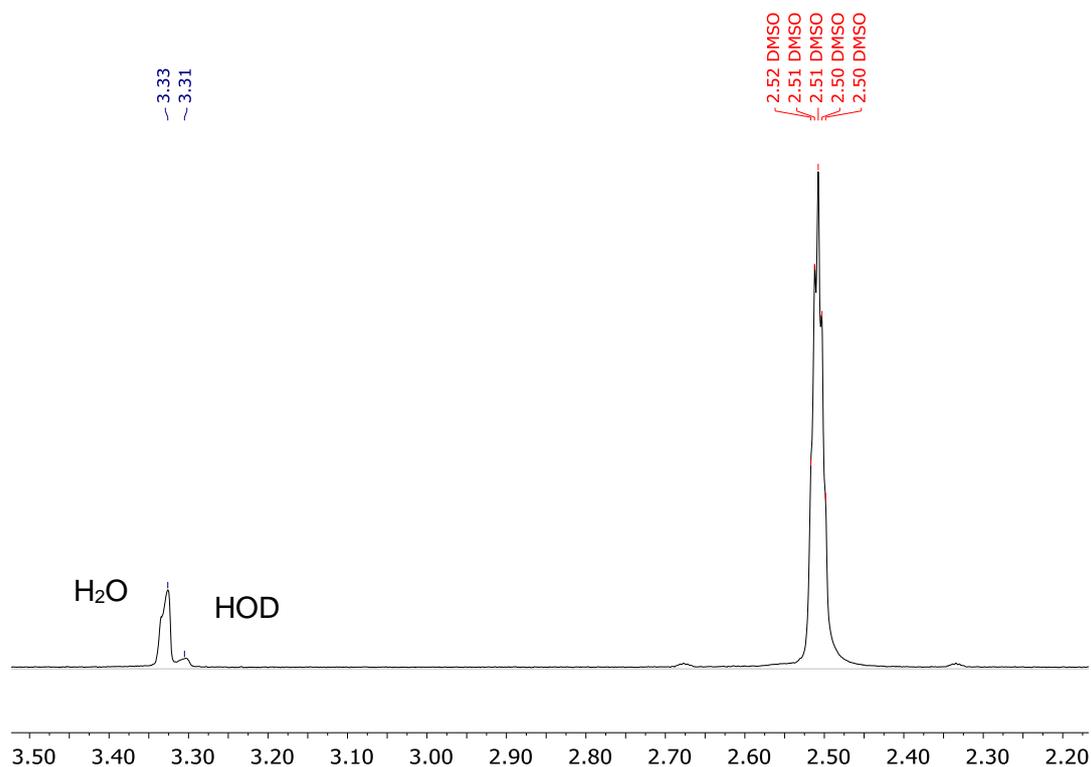


Fig 2.10 : spectre ^1H RMN de $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ sec

Le pic résiduel du $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ est très intense à 2,50 ppm. Un pic de plus faible intensité à 3,33 ppm pour H_2O et 3,31 ppm pour HOD est aussi observé. Malgré l'emploi de $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ sec pour chaque mesure, les signaux de H_2O et HOD sont présents sur les spectres de ^1H RMN ⁷⁸.

1.4 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1.4.1 LI $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$ et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{TF}_2\text{N}]$

Avec la série des liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{TF}_2\text{N}]$ purs des mesures de RMN ^1H et ^{19}F à une dimension sont réalisées ainsi que la mesure du coefficient de diffusion du cation $[\text{C}_n\text{mim}^+]$ par ^1H DOSY RMN et celui de l'anion $[\text{TF}_2\text{N}^-]$ par ^{19}F DOSY RMN. La structure des liquides ioniques étudiés ainsi que la numérotation des atomes de carbone est décrit dans la Fig 2.1.

1.4.1.1 Mesures de RMN ^1H et ^{19}F à une dimension

Les spectres RMN ^1H à une dimension des cations sont rassemblés dans la Fig 2.11 pour la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TF}_2\text{N}]$ et Fig 2.12 pour $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{TF}_2\text{N}]$. Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm sur l'axe des abscisses et l'intensité des pics sur l'axe des ordonnées. La référence des spectres est ajustée au déplacement chimique du DMSO à 2,5 ppm. Les valeurs

des déplacements chimiques du ^1H et du ^{19}F de la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sont rassemblés dans le Tableau 2.5.

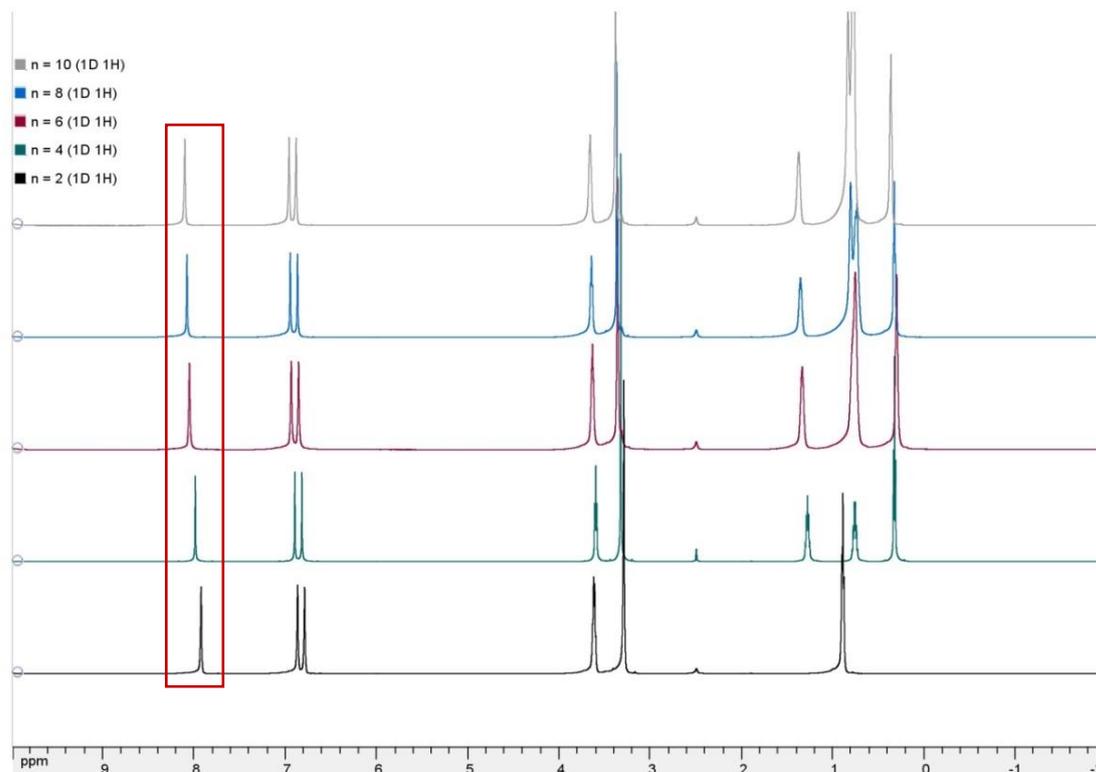


Fig 2.11 : spectre ^1H RMN 1D de la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2$ (noir), 4 (vert), 6 (rouge), 8 (bleu) et 10 (gris)

Liquide ionique	^1H déplacements chimiques (ppm)								^{19}F [Tf ₂ N] ⁻
	C(2)-H	C(5)-H	C(4)-H	C(7)-H	C(6)-H	C(8)-H	C(9-15)-H	C(16)-H	
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	7.93	6.87	6.79	3.63	3.29	/	/	0.89	-81.84
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	7.99	6.90	6.82	3.60	3.33	1.28	0.76	0.33	-81.69
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	8.06	6.94	6.86	3.64	3.36	1.34	0.76	0.30	-81.55
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	8.08	6.95	6.87	3.65	3.37	1.36	0.78	0.33	-81.49
[C ₁₀ mim][Tf ₂ N]	8.11	6.96	6.89	3.66	3.39	1.38	0.82	0.37	-81.39

Tableau 2.5 : déplacements chimiques du ^1H et ^{19}F des liquides ioniques de la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

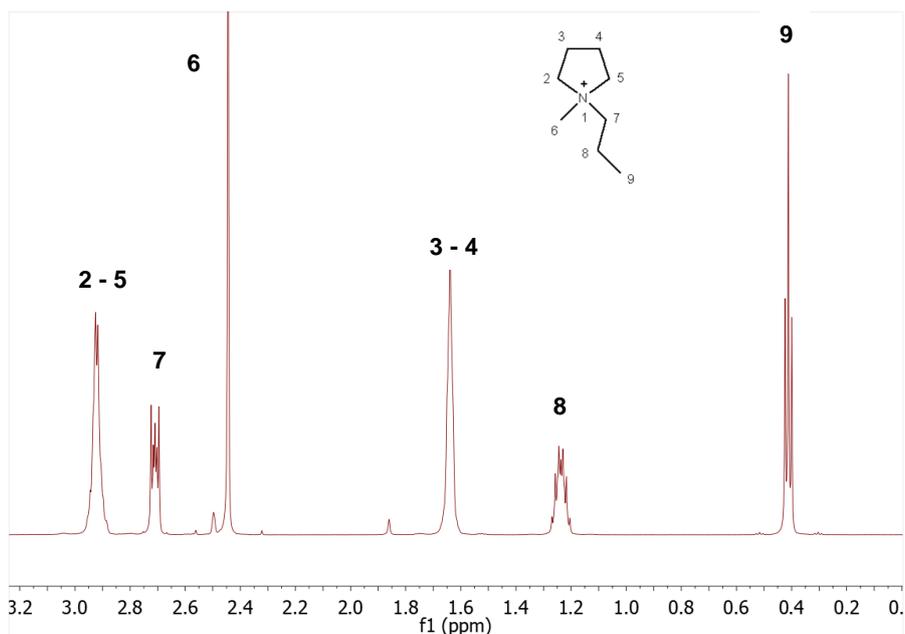


Fig 2.12 : spectre ^1H RMN 1D du cation $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$

La numérotation des carbones est donnée dans la Fig 2.1. Pour tous les cations $[\text{C}_n\text{mim}^+]$, le déplacement chimique du proton positionné sur le C(2)-H entre les deux atomes d'azote du cycle imidazolium est le plus impacté par la longueur de la chaîne alkyle. Son déplacement vers les hautes fréquences prouve que ce proton est de moins en moins blindé. Cette tendance est observée dans une moindre mesure avec les protons des carbones C(4)-H, C(5)-H et C(6)-H. Quant-aux protons de la chaîne alkyle leurs déplacements chimiques n'est quasiment pas affecté à part pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Le déplacement chimique des protons vers les hautes fréquences suit la série $[\text{C}_2\text{mim}^+] > [\text{C}_4\text{mim}^+] > [\text{C}_6\text{mim}^+] > [\text{C}_8\text{mim}^+] > [\text{C}_{10}\text{mim}^+]$, Garaga *et al* ont observé la même tendance ⁴⁹. Celui de ^{19}F n'est quasiment pas déplacé. Il est situé entre -81,39 et -81,84 ppm pour la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $\delta = -80,97$ ppm pour le liquide ionique $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Parmi tous les protons susceptibles de former des liaisons hydrogène, celui en position C(2)-H est le plus favorable ²³. Le déplacement chimique du C(2)-H vers les hautes fréquences augmente légèrement lorsque la longueur de la chaîne alkyle croit. En revanche les déplacements chimiques des atomes de fluor restent quasiment constants ce qui indique que les atomes de fluor sont à peine impactés par les liaisons hydrogène. Comme décrit avec la Fig 2.4 (a), l'atome d'azote de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ forme une liaison hydrogène avec le proton en C(2)-H et les atomes d'oxygènes avec les protons des carbones C(6)-H et C(7)-H mais aussi avec les protons en position C(2)-H, C(6)-H, C(16)-H du cation $[\text{C}_2\text{mim}^+]$, cf Fig 2.4 (b) ²³. Lorsque n augmente, la liaison H est perdue avec le proton en C(16)-H comme le montre le $\delta = 0,83$ pour $[\text{C}_2\text{mim}^+]$ et $\delta = 0,33$ pour $[\text{C}_4\text{mim}^+]$. En revanche, les liaisons H sont renforcées

entre l'atome d'azote et les protons en C(2)-H, C(6)-H, C(7)-H mais aussi en C(5)-H, comme le montre les variations des déplacements chimiques vers les hautes fréquences. Ceci suggère que l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ est plutôt positionné au-dessus du cycle imidazolium avec les groupes SO_2 pointant vers les cycles et les groupes $-\text{CF}_3$ pointant vers l'extérieur ⁴⁹, comme décrit avec la Fig 2.4, néanmoins cela en considérant une conformation cis alors que les deux conformations existent.

1.4.1.2 Mesures DOSY RMN ^1H et ^{19}F

Les Fig 2.13 à 2.18 présentent les spectres ^1H DOSY RMN (spectres supérieurs) et ^{19}F DOSY RMN (spectres inférieurs) des liquides ioniques de la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 ainsi que $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ respectivement. L'axe des abscisses est l'axe des déplacements chimiques en ppm et l'axe des ordonnées celui du coefficient de diffusion cm^2s^{-1} . Une carte à deux dimensions est obtenue ou chaque signal est en corrélation avec le déplacement chimique et le coefficient de diffusion. Les signaux des cations de la série $[\text{C}_n\text{mim}^+]$, $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pyrr}^+]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ sont aisément détectés.

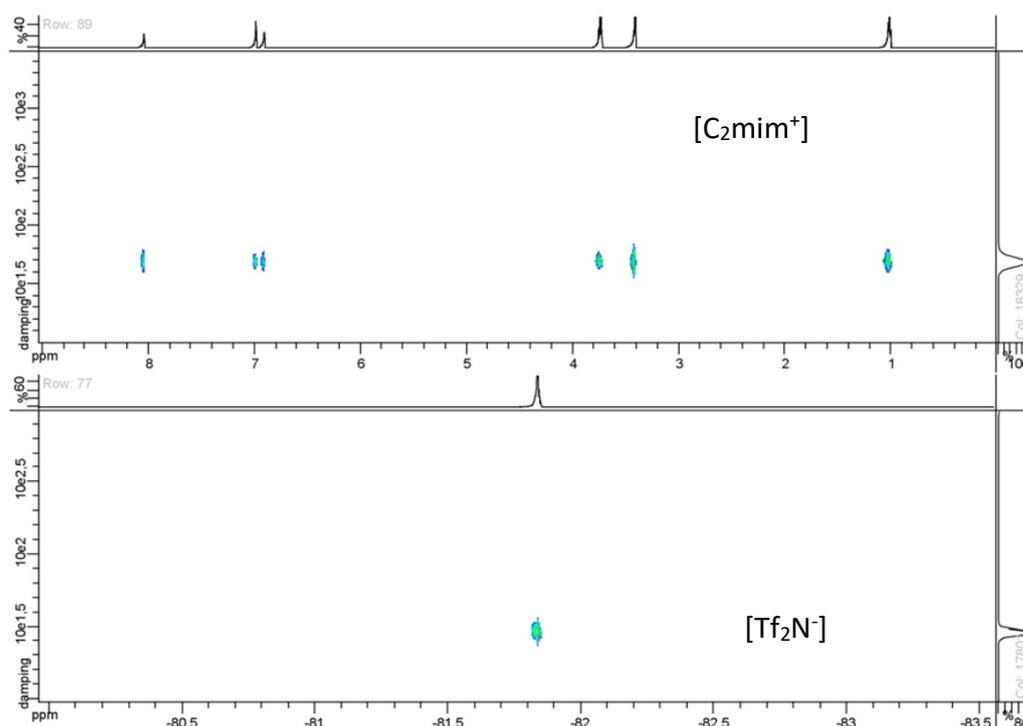


Fig 2.13 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_2\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

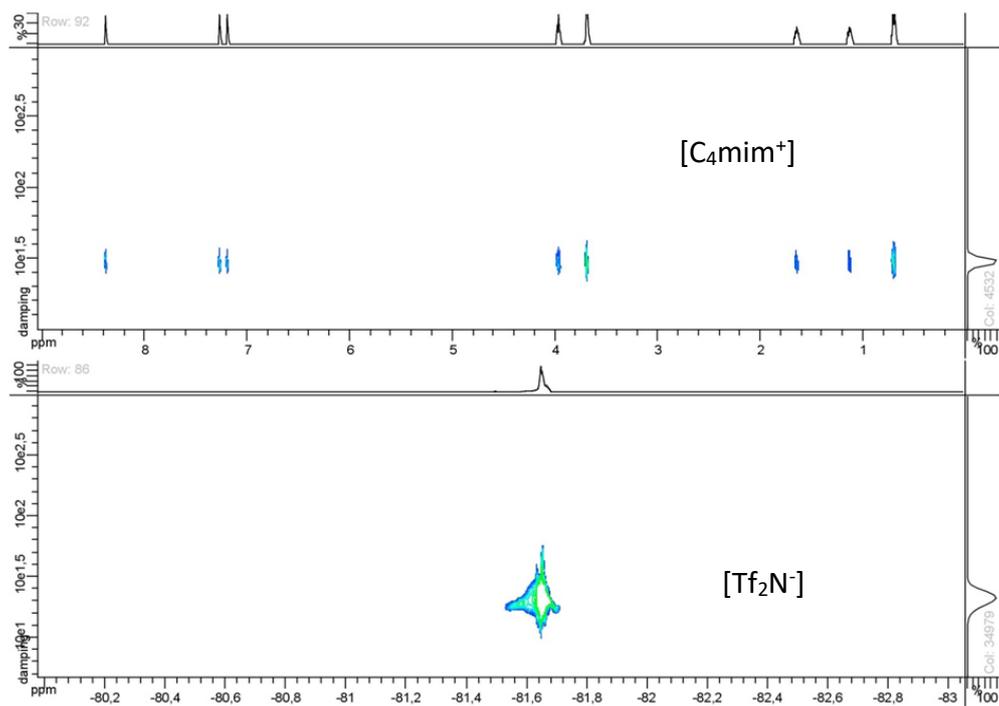


Fig 2.14 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

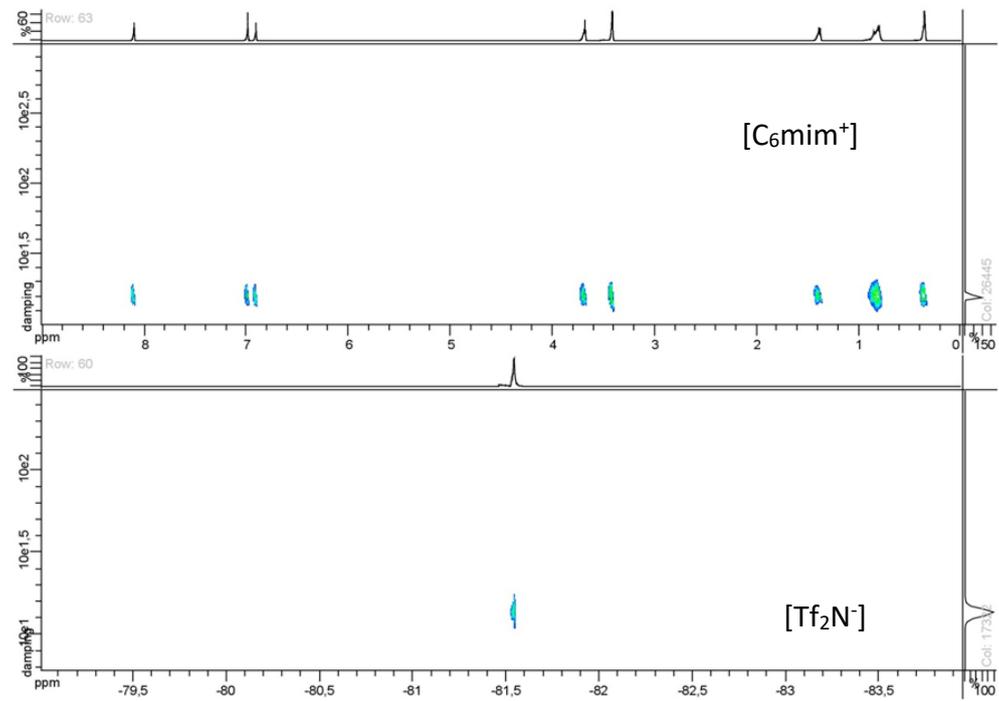


Fig 2.15 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_6\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

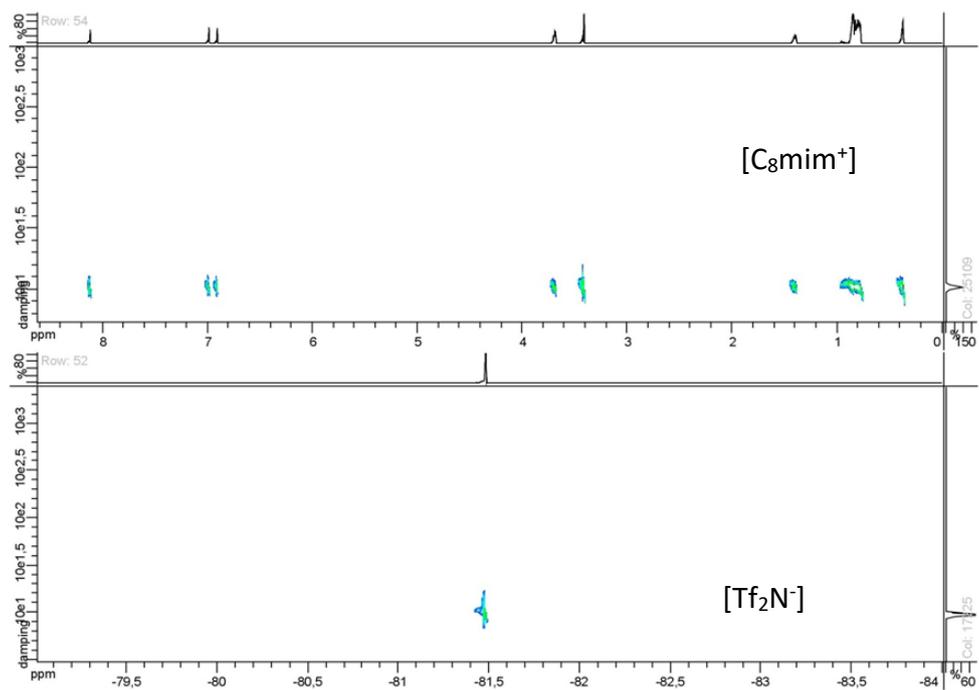


Fig 2.16 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_8\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

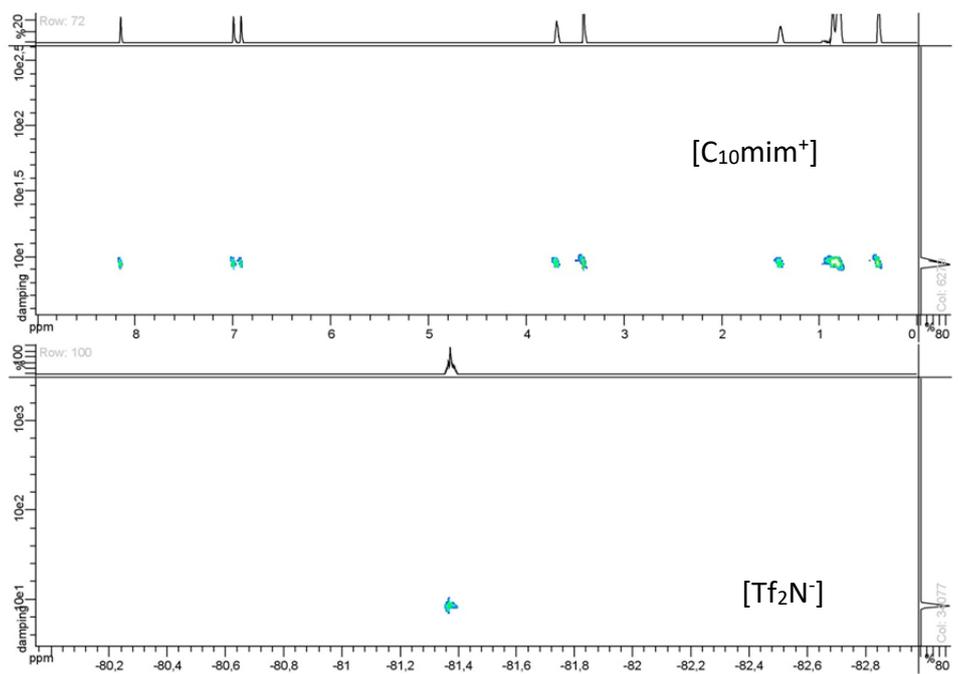


Fig 2.17 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_{10}\text{mim}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

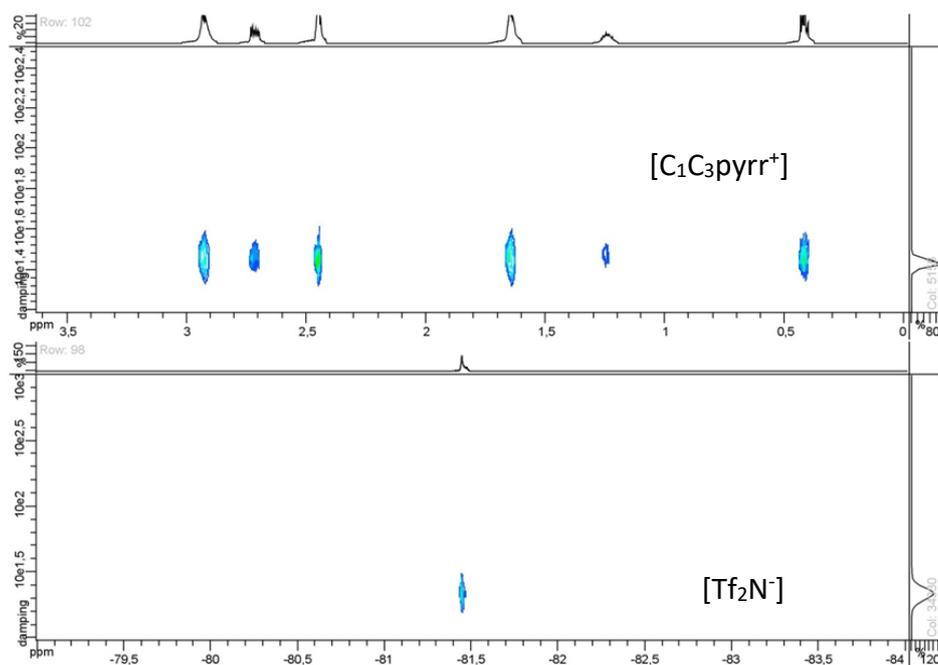


Fig 2.18 : spectres ^1H DOSY pour les cations $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}^+]$ et ^{19}F DOSY pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

D'après l'équation (2.6), en traçant le logarithme népérien de l'atténuation de l'intensité d'écho de spin en fonction de l'intensité du champ magnétique au carré pour les liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$ et $[\text{C}_1\text{C}_3\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$, des droites sont obtenues comme le montre la Fig 2.19. Afin de comparer les pentes des droites entre les spin ^1H et ^{19}F , un coefficient $(\gamma ^1\text{H}/ \gamma ^{19}\text{F})^2 = 0,886$ est appliqué au logarithme népérien de l'atténuation du spin ^{19}F ⁴⁵. Les valeurs du logarithme népérien de l'atténuation de l'intensité d'écho de spin en fonction du champ magnétique au carré sont représentées par une régression linéaire. Les mesures des coefficients de diffusion dépendent uniquement du mouvement brownien des molécules et en aucun cas de phénomènes de convection à l'intérieur du capillaire⁷⁹. L'angle entre les deux régressions linéaires décroît dans l'ordre $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-] > [\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-] > [\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-] > [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Lorsque les cations et anions sont appariés, les droites du logarithme népérien de l'atténuation de l'intensité d'écho de spin en fonction de l'intensité du champ magnétique au carré sont confondues ce qui est quasiment le cas pour $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ (Fig 2.19). Si les deux droites ne sont pas confondues, les valeurs de coefficients de diffusion sont différentes pour le cation et l'anion, cela reflète le degré d'appariement des ions. Celui-ci est plus ou moins important suivant la différence de pente entre les deux droites⁴⁵. Ces résultats montrent que le degré de dissociation entre le cation et l'anion est plus important pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et décroît lorsque n augmente. Les ions $[\text{C}_{10}\text{mim}^+]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ sont donc quasiment appariés.

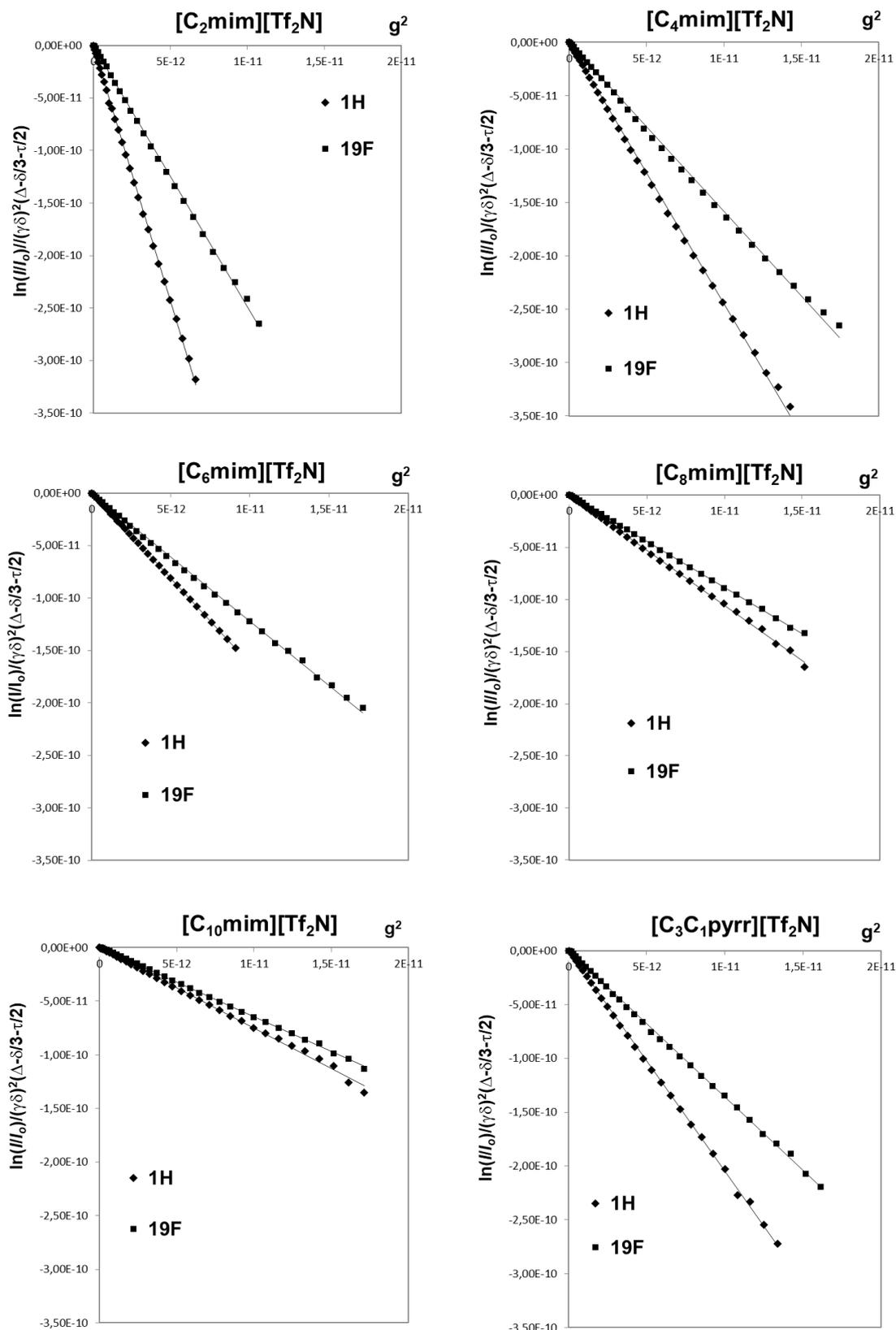


Fig 2.19 : logarithme népérien de l'atténuation de l'intensité d'écho de spin en fonction de l'intensité du champ magnétique au carré pour les liquides ioniques $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$ et $[C_3C_1pyrr][Tf_2N]$

Les valeurs des coefficients de diffusion du cation $[C_n\text{mim}^+]$ avec $n = 2, 4, 6, 8, 10$, $[C_3C_1\text{pyrr}^+]$ associés à l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ sont rassemblées dans le Tableau 2.6. Tous les coefficients de diffusion des cations $[C_n\text{mim}^+]$ pour $n = 2, 4, 6$ et $[C_1C_3\text{pyrr}^+]$ sont supérieurs à celui de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et presque égaux pour $n = 8$ et 10 . Les coefficients de diffusion du cation et de l'anion diminuent dans l'ordre $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Tokuda *et al*⁴ ont observé la même tendance pour une température de mesure de 30°C. En considérant les incertitudes de mesures, Umecky *et al* ont obtenu des valeurs de coefficients de diffusion D_+ et D_- identiques pour $n = 2$ et 4 à 25°C

80.

Liquide ionique	D_+ (m^2s^{-1})	D_- (m^2s^{-1})	R
$[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$5.04 \cdot 10^{-11}$	$2.94 \cdot 10^{-11}$	1.71
$[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$3.00 \cdot 10^{-11}$	$2.10 \cdot 10^{-11}$	1.43
$[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$1.60 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-11}$	1.15
$[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$1.06 \cdot 10^{-11}$	$9.82 \cdot 10^{-12}$	1.08
$[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$9.30 \cdot 10^{-12}$	$8.80 \cdot 10^{-12}$	1.06
$[C_1C_3\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$2.90 \cdot 10^{-11}$	$2.20 \cdot 10^{-11}$	1.32

Tableau 2.6 : valeurs des coefficients de diffusion D_+ pour les cations et D_- pour l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et du rapport R défini par D_+/D_- .

Les valeurs de la viscosité des liquides ioniques de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ diminue dans l'ordre $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les coefficients de diffusion sont dépendants des valeurs de la viscosité, plus celle-ci augmente plus les coefficients de diffusion diminuent⁶. En première approximation, les données physiques microscopiques comme les coefficients de diffusion peuvent être corrélés avec des données physiques macroscopiques comme la viscosité. Afin de comparer les mesures indépendamment de la viscosité, le facteur R défini par le ratio D_+/D_- est calculé⁸¹. Les valeurs sont présentées dans le tableau 2.6. En traçant R en fonction de n , Fig 2.20, un point d'inflexion est localisé à $n \approx 6$.

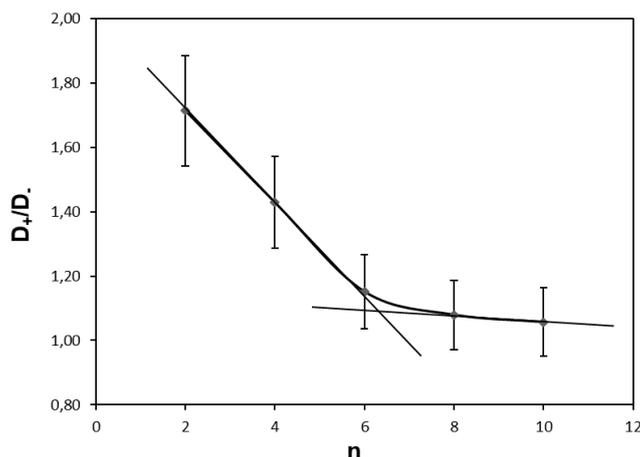


Fig 2.20 : valeurs du rapport $R = D_+/D_-$ en fonction de la longueur de chaîne pour $[C_n \text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10

Les volumes des cations $[C_n \text{mim}^+]$ sont précisés dans la Tableau 2.2. Les cations $[C_2 \text{mim}^+]$ et $[C_4 \text{mim}^+]$ sont plus petits que l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et ils diffusent plus vite que l'anion. Le volume de $[C_6 \text{mim}^+]$ est équivalent à celui de l'anion et ceux de $[C_8 \text{mim}^+]$ et $[C_{10} \text{mim}^+]$ sont supérieurs. Pourtant ces cations diffusent plus rapidement que l'anion pour atteindre une vitesse similaire entre l'anion et le cation pour $n = 10$. Les différences de vitesse de diffusion ne peuvent pas être seulement expliquée par la taille des ions.

Le rapport R dépend de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le noyau imidazolium et un point d'inflexion apparaît pour $n \approx 6$. Ce point appelé « longueur de chaîne critique »^{82,83} correspond à la longueur de la chaîne alkyle pour laquelle des hétérogénéités dans le réseau du liquide ionique apparaissent. Les mesures de diffraction aux rayons X et les calculs théoriques donnent une valeur entre 3 et 6 de la longueur de chaîne critique. Avec les mesures de DOSY RMN, la valeur de 6 est confirmée. Par ailleurs, des mesures d'optique non linéaire effectuées sur la série $[C_n \text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 ont montré une nette transition pour $n = 6$ ⁸⁴.

La charge positive est localisée sur l'azote du cation $[C_3C_1\text{pyrr}^+]$ contrairement au cycle imidazolium où elle est plus délocalisée sur les cinq atomes et la fraction du conformère trans de $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ est de 0,468 pour $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et 0,565 pour $[C_2 \text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ⁸⁵. Ceci favorise le rapprochement entre l'atome d'azote de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et celui du cation $[C_3C_1\text{pyrr}^+]$ qui augmente l'intensité des forces ioniques entre les ions. Les ions de $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ semblent plus associés que ceux de $[C_n \text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2$ ou 4 , comme le montre $R = 1,32$. Néanmoins, le cation $[C_3C_1\text{pyrr}^+]$ diffuse avec une vitesse supérieure à celle de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

⁸⁶

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur les interactions intermoléculaires entre les cations et l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$, des spectres obtenus par Nuclear Overhauser Effect

Spectroscopie (NOESY) ^1H , ^1H NOESY et ^1H , ^{19}F HOESY ont été réalisés avec le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Des signaux de corrélations apparaissent entre tous les protons et fluors. Des mesures complémentaires avec des temps de mélanges variables ont été réalisées. Les courbes de « build-up » tracées avec des temps de mélange de 500, 150, 100, 50, 30, 10, 5, et 0,1 ms ne tendent pas vers zéro lorsque le temps de mélange tend vers 0,1 ms et ressemblent à celle décrite par Heimer *et al*⁵³. La diffusion de spin entre les protons et les atomes de fluors de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ empêchent la réalisation de mesures fiables des effets NOE au sein de ce LI. Simpson *et al* ont étudié les effets NOE sur un mélange de petites molécules dissoutes dans le chloroforme et dans un mélange d'huile et de chloroforme (80/20). Les spectres enregistrés dans le chloroforme sont typiques des effets NOE entre les protons situés à des distances $< 5 \text{ \AA}$. En revanche, les spectres mesurés dans le mélange huile/chloroforme montrent des pics plus intenses et des corrélations supplémentaires. La viscosité du mélange huile/chloroforme est largement plus importante que celle du chloroforme pur ce qui induit des effets de diffusion de spin⁸⁷. Une forte viscosité est un facteur qui augmente la diffusion de spin. Les liquides ioniques en particulier $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ possèdent une viscosité élevée : $51,82 \pm 0,05$ à 25°C ⁸⁸ ce qui peut expliquer le phénomène de diffusion de spin observé lors de l'acquisition des spectres ^1H , ^{19}F HOESY et confirmé par les courbes de « build up ». Les mesures effectuées sur $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ indiquent que les courbes de « build up » sont en forme de cloche et l'intensité du signal tend vers 0 lorsque le temps de mélange tend vers zéro. Néanmoins, sur le spectre ^1H ^{19}F HOESY, tous les signaux des protons corrélaient avec ceux du fluor, ce qui indique une éventuelle diffusion de spin⁵⁰.

Points à retenir avec les mesures de RMN sur les LI purs et secs

- ✓ **La RMN une dimension montre que le carbone du cycle imidazolium situé entre les deux atomes d'azote forme des liaisons H avec l'azote de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$**
- ✓ **Les mesures de l'effet Nuclear Overhauser ne sont pas probantes à cause de l'importante viscosité des LI**
- ✓ **Avec la RMN DOSY les coefficients de diffusion D_+ du cation et D_- de l'anion sont mesurés séparément pour la série $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et **10**. Le rapport $R = D_+ / D_-$ est fonction de n et un point d'inflexion est observé pour $n = 6$ qui correspond à la longueur critique de la chaîne alkyle à partir de laquelle des hétérogénéités apolaires et polaires se forment au sein du LI**

⇒ **La DOSY RMN est appliquée à un système monophasique constitué du ligand TODGA dissous dans $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$**

1.4.2 TODGA dissous dans [C₄mim][Tf₂N] pure

Le ligand *N,N,N',N'*-tetra(*n*-octyl)diglycolamide (TODGA) dissous dans une phase organique en particulier dans les liquide ioniques de la série [C_{*n*}mim][Tf₂N], favorise l'extraction des métaux d'une phase aqueuse lors du procédé d'ELL. Par exemple lors de l'extraction d'un mélange d'américium, plutonium et uranium dans de l'acide nitrique 3 M, le TODGA extrait sélectivement Am³⁺ > Pu⁴⁺ > UO₂²⁺⁸⁹. Sa structure chimique est décrite avec la figure 2.21.

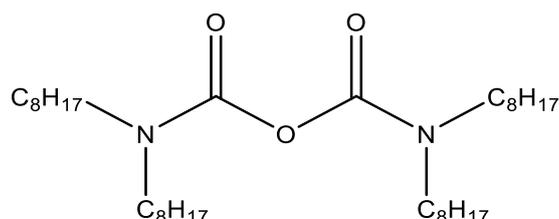


Fig 2.21 : structure chimique du *N,N,N',N'*-tetra(*n*-octyl)diglycolamide : TODGA

Du fait que [C₄mim][Tf₂N] possède des zones apolaires et polaires, le TODGA peut être dissous dans cette phase organique. Afin d'apporter des éléments nouveaux sur sa dissolution dans le réseau du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N], son coefficient de diffusion est mesuré par ¹H DOSY RMN. La composition des échantillons est donnée dans le Tableau 2.7. Les échantillons ont été préparés en pesant le TODGA et le BumimTf₂N sec. Puis ils ont été re-séchés sous vide primaire et introduit dans un capillaire. La teneur en eau a été mesurée par la méthode de Karl Fisher. Une molécule d'eau est présente pour 3 à 4 molécules de TODGA. Les mesures de ¹H DOSY RMN sont effectuées sur les trois échantillons et les valeurs des coefficients de diffusion sont indiquées pour le TODGA et le cation [C₄mim⁺] dans le Tableau 2.7.

Nom éch	[TODGA] mM	[H ₂ O] mM	Rapport [TODGA] / [H ₂ O]	Coefficient de diffusion		DLS diamètre nm
				TODGA m ² s ⁻¹	[C ₄ mim ⁺] m ² s ⁻¹	
TG11	11,7	3,2	3,7	8,50.10 ⁻¹²	2,47.10 ⁻¹¹	40 ± 19
TG45	45,2	15,0	3,0	7,90.10 ⁻¹²	2,45.10 ⁻¹¹	45 ± 19
TG90	90,0	23,0	3,91	7,30.10 ⁻¹²	2,34.10 ⁻¹¹	52 ± 20

Tableau 2.7 : composition des échantillons de TODGA dissous dans le liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] et résultats de mesures des coefficients de diffusion et du diamètre mesuré par DLS.

Le coefficient de diffusion de la molécule de TODGA diminue légèrement avec sa concentration, celui du cation imidazolium reste constant. Les formules (2.3) et (2.4) relient le coefficient de diffusion au rayon hydrodynamique r_H avec $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}$, $T = 298,15$ K et $\eta_{LI} = 49,9$ cp permettent de calculer r_H à partir des mesures de D soient $r_H = 0,52$; $0,55$ et $0,60$ nm pour TG11, TG45 et TG 90 respectivement. La longueur de la liaison carbone hydrogène est de $0,109$ nm⁴⁹, or les valeurs de r_H sont de 5 à 6 fois supérieures, elles sont donc sous estimées pour un composé comportant des chaînes alkyles avec 8 atomes de carbones. Par ailleurs, Le rayon hydrodynamique d'une molécule dissoute dans un solvant peut être calculé avec la formule (2.8)⁶² :

$$r_H = (3 \cdot Pa \cdot MM / 4 \pi \rho_{LI} N_A)^{1/3} \quad (2.8)$$

r_H du TODGA dans le [C₄mim][Tf₂N] peut être calculé avec : $Pa = 0,64$ (fraction du volume occupé par les constituants d'une molécule dans notre cas un liquide), $MM_{TODGA} = 580,97$ gmol⁻¹, $\rho_{LI} = 1,43$ gcm⁻³, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ soit $r_H = 47$ nm. Cette valeur semble plus pertinente.

Des mesures de Dynamic Light Scattering (DLS) ont été réalisées sur les trois échantillons. Les valeurs des indices de réfraction sont pour le TODGA $n_d = 1,468$ ⁹⁰ et pour [C₄mim][Tf₂N] $n_d = 1,4282$ (valeur Solvionic), $\eta_{LI} = 49,9$ cp et sa constante diélectrique $\epsilon_{LI} = 14,0 \pm 0,5$ à 25°C⁹¹. Les valeurs sont données dans le tableau 2.7. L'incertitude de mesure est importante car les valeurs des indices de réfraction du TODGA et de [C₄mim][Tf₂N] sont quasiment identiques. Cela donne une indication de la « taille » de la molécule de TODGA dissoute dans le liquide ionique et celle-ci est similaire à celle calculée par l'équation (2.8). Néanmoins, la molécule de TODGA ne peut pas être considérée comme une sphère dure mais plutôt comme une forme ellipsoïde⁶¹.

D'après les données expérimentales, la molécule de TODGA ne forme pas d'agrégats mais reste sous forme de monomère. Malgré des chaînes alkyles à huit atomes de carbone, le TODGA s'insère dans le réseau du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] grâce aux domaines apolaires formés par les chaînes alkyles greffées sur le cycle imidazolium. Les doublets d'électron vont interagir avec le cycle imidazolium et l'anion [Tf₂N⁻] en formant des liaisons intermoléculaires plus ou moins fortes et celles-ci vont influencer son déplacement⁹².

Points à retenir avec les mesures de DOSY RMN sur le mélange monophasique TODGA//[C₄mim][Tf₂N]

- ✓ **La DOSY RMN est suffisamment sensible pour détecter le TODGA dissous dans le [C₄mim][Tf₂N]**
- ✓ **La théorie de Debye-Einstein pour calculer le rayon hydrodynamique du TODGA à partir de l'équation (2.3) n'est pas applicable dans ce cas, car la molécule de TODGA n'est pas une sphère dure et interagit avec le LI**
- ✓ **Le TODGA s'insère dans le réseau de [C₄mim][Tf₂N]**

⇒ **La RMN une et deux dimensions est appliquée à la phase [C₄mim][Tf₂N] des systèmes biphasiques aqueux//[C₄mim][Tf₂N]**

1.4.3 Les systèmes biphasiques HX//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻, Cl⁻ et [Tf₂N⁺]

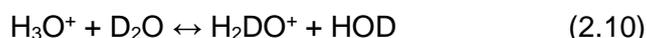
L'extraction liquide/liquide des ions métalliques s'effectue en phase aqueuse contenant de l'acide nitrique ou chlorhydrique. Les quantités d'eau extraites par [C₄mim][Tf₂N] et des ions nitrates et hydronium même faiblement augmentent en fonction de la teneur en [HNO₃]_{aq,init}²⁸. Par contre l'ion chlorure de HCl n'est pas extrait⁹³. L'effet de « salting in » de H[Tf₂N] dans [C₄mim][Tf₂N] est plus prononcé qu'avec HCl et HNO₃. Plusieurs mesures par différentes techniques de RMN sont effectuées sur les phases liquide ioniques des systèmes biphasiques HOD/HX//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻, Cl⁻ et [Tf₂N⁺] afin d'étudier l'impact des espèces extraites par [C₄mim][Tf₂N] sur les interactions au sein du LI.

1.4.3.1 Composition des phases aqueuses

La résonance importante de la molécule H₂O dans les échantillons analysés en RMN, induit un pic trop intense qui perturbe les mesures et masque les signaux des autres protons⁹⁴. La suppression de ce signal est appliquée par exemple dans des analyses de tissus cellulaires car H₂O ne peut pas être éliminer de l'échantillon⁹⁴. Cette méthode ne sera pas utilisée car le temps d'analyse est de plus d'une heure par tube RMN. A la place de H₂O, de l'eau deutérée pure ou un mélange de H₂O/D₂O est utilisé. Les phases aqueuses ont les compositions suivantes :

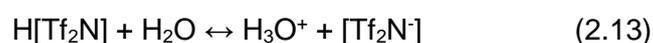
- ✓ 0,50 H₂O/0,50 D₂O en volume et nommée "HOD"
- ✓ Acide nitrique deutéré dans D₂O avec des concentrations de 1,99 et 3,91 M
- ✓ Acide nitrique dans D₂O avec des concentrations de 4,00 - 5,28 et 7,22 M
- ✓ Acide chlorhydrique dans D₂O avec une concentration de 7,14 M
- ✓ H[Tf₂N] dans HOD avec des concentrations de 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00 - 2,50 - 3,00 M

Avant de réaliser les essais d'extraction liquide/liquide, seuls les échanges isotopiques primaires sont considérés. Les échanges isotopiques entre H et D dans les phases aqueuses sont décrits par les réactions suivantes ⁹⁵ :



La constante d'équilibre de l'équation (2.9) a été mesurée et calculée théoriquement. Ces valeurs varient de 3,41 à 4,0 à 298 K ⁹⁶. Ces échanges sont très rapides, l'espèce HOD est majoritaire.

Ainsi que les dissociations des acides :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]}{[\text{HTf}_2\text{N}]} \quad (2.14)$$

La spéciation de l'acide nitrique en solution aqueuse a été étudiée par spectroscopie Raman ⁹⁷. Trois espèces ont été mises en évidence : des ions nitrates libre, des molécules neutres HNO₃ et des paires d'ions. Le Tableau 2.8 indique les concentrations des trois espèces de nitrate en fonction des concentrations en acide nitrique initiales. Pour une concentration inférieure à 2 M, les ions nitrates sont l'entité prédominante.

Concentrations des espèces en phase aqueuse M			
[HNO₃]_{aq, init}	4	5	7.12
Ions [NO₃⁻]	3.67	4.24	4.71
Molécule [HNO₃]	0.13	0.32	0.66
Paires d'ions	0.19	0.45	1.75

Tableau 2.8 : concentration des différentes espèces de nitrates en solution aqueuse

Dans le cas de l'acide H[Tf₂N], en considérant une constante de dissociation $K_a = 0,70 \pm 0,04$ ⁹⁸, le degré de dissociation est 0,58 – 0,41 – 0,32 – 0,26 – 0,22 – 0,19 pour des concentrations en H[Tf₂N]_{aq, init} = 0,50 – 1,00 – 1,50 – 2,00 – 2,50 et 3,00 M respectivement. Plusieurs espèces existent dans les solutions aqueuses en fonction des concentrations initiales en acides :

- ✓ H₂O, D₂O, HOD, H₂DO⁺, H₃O⁺
- ✓ HNO₃, NO₃⁻, Cl⁻, H[Tf₂N], [Tf₂N⁻]

Deux spectres de ^1H RMN sont enregistrés avec DCI/ D_2O à 2 M et $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dans D_2O à 1 M. Seul le pic de HOD est observé à 5,0 ppm. L'espèce H_3O^+ n'est pas observable dans nos conditions car les échanges sont tellement rapides entre les isotopes qu'ils ne sont pas visibles en ^1H RMN à 298 K.

1.4.3.2 Composition des échantillons biphasiques aqueux// $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Ces phases aqueuses sont mises en contact avec le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sous agitation pendant trois heures, centrifugées et séparées. Dans le chapitre précédent, il a été montré que malgré l'hydrophobicité de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des transferts de matière ont lieu entre les deux phases. Les ions chlorure ne sont pas extraits par $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, les ions nitrates le sont partiellement et l'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ avec son effet de « salting in » se dissout dans le LI jusqu'à former une seule phase pour $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,eq}} = 3,00 \text{ M}$ ^{28,99}.

Les concentrations initiales et à l'équilibre en H_3O^+ des phases aqueuses sont mesurées par dosage acido-basique, la teneur en eau par la méthode de Karl Fisher dans la phase LI. La teneur en ions nitrates est calculée avec l'équation $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,eq}} = 0,94 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{aq,init}}$. A partir de ces données expérimentales, les concentrations en H_3O^+ et X^- dans la phase liquide ionique sont obtenues par la différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse. Les Tableaux 2.9 et 2.10 indiquent toutes les valeurs des concentrations dans les phases aqueuses et organique. La solubilité partielle de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ dans la phase aqueuse acide n'a pas été prise en compte.

La densité de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est 1,43 à 25°C, sa masse molaire de 419,36 g/mol donc 0,8 ml d'échantillon correspond à 1,144 g. Le nombre de mole d'eau est calculé avec l'équation 2.15 :

$$n_{\text{eau}} = (\text{teneur en eau} \times 1,144 \cdot 10^{-2}) / \text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.15)$$

Le nombre de mole des ions H_3O^+ et X^- avec $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^- ou $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ sont calculés avec l'équation 2.16

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ ou } \text{X}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+ \text{ ou } \text{X}^-]_{\text{org,eq}} \times 0,8 \cdot 10^{-3} \quad (2.16)$$

Dans 1,144 g de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, il y a 0,0027 mole de cation $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ et 0,0027 mole d'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Dans le cas du système biphasique HOD/ $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la quantité d'anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ extraite par $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est ajoutée à celle des anions présente dans le liquide ionique. La fraction molaire x_i d'un constituant i est égale au rapport du nombre de mole de ce constituant n_i sur le nombre total de mole du mélange n_{tot} soit l'équation 2.17 :

$$x_i = n_i / n_{\text{tot}} \quad (2.17)$$

Les fractions molaires des différentes espèces présentes dans la phase liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] sont calculées avec l'équation 2.15 à 2.17. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux 2.9 à 2.14.

Acide HX	[HX] _{aq, init} M	[H ⁺ ou D ⁺] _{aq, eq} M	[X ⁻] _{aq, eq} M	[H ⁺ ou D ⁺] _{org, eq} M	[X ⁻] _{org, eq} M	Teneur en eau dans [C ₄ mim][Tf ₂ N] % massique
/	0	pH = 6.01	/	/	/	1,20
DNO ₃ / D ₂ O	1,99	1,98	1,87	0,01	0,12	1,21
	3,91	3,62	3,68	0,29	0,23	1,80
HNO ₃ / D ₂ O	4,00	3,75	3,76	0,25	0,24	1,83
	5,28	4,91	4,96	0,37	0,32	2,24
	7,22	6,71	6,79	0,51	0,43	3,10
HCl / D ₂ O	7,14	6,98	/	0,16	/	1,37

Tableau 2.9 : concentrations molaires des différentes espèces des systèmes biphasiques HOD/HX//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻ et Cl

[HTf ₂ N] _{aq, init} M	[H ⁺ ou D ⁺] _{aq, eq} M	[Tf ₂ N ⁻] _{aq, eq} M	[H ⁺ ou D ⁺] _{org, eq} M	[Tf ₂ N ⁻] _{org, eq} M	Teneur en eau dans [C ₄ mim][Tf ₂ N] % massique
0,50	0,49	0,46	0,01	0,04	1,71
1,00	0,93	0,94	0,075	0,06	2,58
1,50	1,34	1,31	0,165	0,19	4,03
2,00	1,71	1,58	0,29	0,42	6,82
2,50	1,97	2,16	0,53	0,34	8,02
3,00	1,50	1,50	1,50	1,50	7,20

Tableau 2.10 : concentrations molaires des différentes espèces des systèmes biphasiques HOD/H[Tf₂N]//[C₄mim][Tf₂N]

Acide HX	[HX] _{aq, init} M	$n_{H_3O^+}$	n_{X^-}	n_{H_2O}	$n_{[C_4mim^+]}$	$n_{[Tf_2N^-]}$	n_{tot}
/	0	/	/	$7,63 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
DNO ₃ / D ₂ O	1,99	$8,10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$7,69 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
	3,91	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
HNO ₃ / D ₂ O	4,00	$2,010^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
	5,28	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
	7,22	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
HCl / D ₂ O	7,14	$1,3 \cdot 10^{-4}$	/	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.11 : nombre de moles des différentes espèces des systèmes biphasiques
HOD/HX//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻ et Cl

[HTf ₂ N] _{aq, init} M	$n_{H_3O^+}$	n_{H_2O}	$n_{[C_4mim^+]}$	$n_{[Tf_2N^-]}$	n_{tot}
0,50	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
1,00	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
1,50	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
2,00	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
2,50	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
3,00	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Tableau 2.12 : nombre de moles des différentes espèces des systèmes biphasiques
HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N]

Composition de la phase aqueuse		Composition de la phase liquide ionique [C ₄ mim][Tf ₂ N] ^{28,100}				
Acide HX	[HX] _{aq, init} M	X _{H+ ou D+}	X _{X-}	X _{HOD}	X _[C₄mim⁺]	X _[Tf₂N⁻]
/	0	/	/	0,13	0,43	0,43
DNO ₃ / D ₂ O	1,99	/	/	0,13	0,43	0,43
	3,91	0,03	0,03	0,16	0,39	0,39
HNO ₃ / D ₂ O	4,00	0,03	0,03	0,17	0,39	0,39
	5,28	0,04	0,03	0,19	0,37	0,37
	7,22	0,05	0,04	0,24	0,33	0,33
HCl / D ₂ O	7,14	0,02	/	0,14	0,42	0,42

Tableau 2.13 : fraction molaire des différentes espèces dans la phase liquide ionique des systèmes biphasiques HOD/HX//[C₄mim][Tf₂N] avec X = NO₃⁻ et Cl⁻

[HTf ₂ N] _{aq, init} M	X _{H3O+}	X _{H2O}	X _[C₄mim⁺]	X _[Tf₂N⁻]
0	/	0,13	0,43	0,43
0,50	0,001	0,17	0,42	0,42
1,00	0,008	0,23	0,38	0,38
1,50	0,016	0,31	0,33	0,34
2,00	0,02	0,43	0,27	0,30
2,50	0,04	0,45	0,25	0,28
3,00	0,13	0,44	0,15	0,28

Tableau 2.14 : fraction molaire des différentes espèces dans la phase liquide ionique des systèmes biphasiques HOD/H[Tf₂N][C₄mim][Tf₂N]

Dans le cas des systèmes biphasique HOD/HX//[C₄mim][Tf₂N], les fractions molaires, dans la phase LI, des anions NO₃⁻ et Cl⁻ ainsi que celle de H⁺ ou D⁺ restent faibles par rapport à celles des ions [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻]. En revanche la fraction molaire de HOD augmente

drastiquement jusqu'à presque atteindre la valeur de $[C_4mim^+]$ ou $[Tf_2N^-]$ pour une concentration initiale en HNO_3 de 7,22 M et constitue un système 1 : 1 LI : HOD.

Dans tous les échantillons des systèmes biphasiques HOD/H $[Tf_2N]$ // $[C_4mim][Tf_2N]$, la fraction molaire de HOD et celle des ions H_3O^+ ou D_3O^+ augmente lorsque la concentration en H $[Tf_2N]_{aq,init}$ augmente tandis que la fraction molaire des cations $[C_4mim^+]$ et anions $[Tf_2N^-]$ diminue. Pour une concentration en H $[Tf_2N]_{aq,init} \leq 1,00$ M, les ions $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ sont les espèces majoritaires. Avec H $[Tf_2N]_{aq,init} = 1,50$ M, la fraction molaire de HOD est équivalente à celle de $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ et constitue dans ce cas un système 1 : 1 LI : HOD. Dès que la concentration en H $[Tf_2N]_{aq,init}$ est supérieure à 1,50 M, l'eau devient l'espèce majoritaire dans la phase liquide ionique. La fraction molaire des ions H_3O^+ ou D_3O^+ est inférieure à celle des autres espèces pour tous les échantillons biphasiques. Lorsque la concentration initiale en H $[Tf_2N]_{aq,init} = 3,00$ M, l'échantillon devient monophasique. La fraction molaire des ions H_3O^+ ou D_3O^+ est équivalente à celle des cations $[C_4mim^+]$ et toutes deux sont quasiment deux fois inférieures à celle des anions $[Tf_2N^-]$. Avec l'effet de « salting in » de H $[Tf_2N]$, celui-ci peut dissoudre le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$, ce qui n'est pas possible avec les acides HNO_3 et encore moins HCl. La solubilité de $[C_4mim][Tf_2N]$ est de 15 mM dans l'eau pure¹⁰⁰ et de 1,71 M avec $[H[Tf_2N]]_{aq,init} = 3,00$ M dans l'échantillon monophasique.

1.4.3.3 Mesures de RMN 1H à une dimension

Les déplacements chimiques des protons du liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ pur et sec sont indiqués dans le Tableau 2.15 et la numérotation des carbone est indiquée dans la Fig. 2.1.

	$\delta \text{ } ^1H$ ppm							
Position du proton	C(2)-H	C(5)-H	C(4)-H	C(7)-H	C(6)-H	C(8)-H	C(15)-H	C(16)-H
$[C_4mim][Tf_2N]$	7.99	6.90	6.82	3.60	3.33	1.28	0.76	0.33

Tableau 2.25 : déplacements chimiques des protons de $[C_4mim][Tf_2N]$ pur et sec

Les spectres classiques de RMN du proton à une dimension ont été réalisés sur les phases LI après mise en contact avec les solutions aqueuses acides décrites ci-dessus. La Fig 2.22 rassemble les spectres mesurés avec les systèmes biphasiques HOD/ HNO_3 // $[C_4mim][Tf_2N]$, la Fig 2.23 avec HOD/HCl// $[C_4mim][Tf_2N]$ et la Fig 2.24 avec HOD/H $[Tf_2N]$ // $[C_4mim][Tf_2N]$. Dans tous les cas, les déplacements chimiques du cation $[C_4mim^+]$ ont peu varié par rapport à ceux du LI pur et sec.

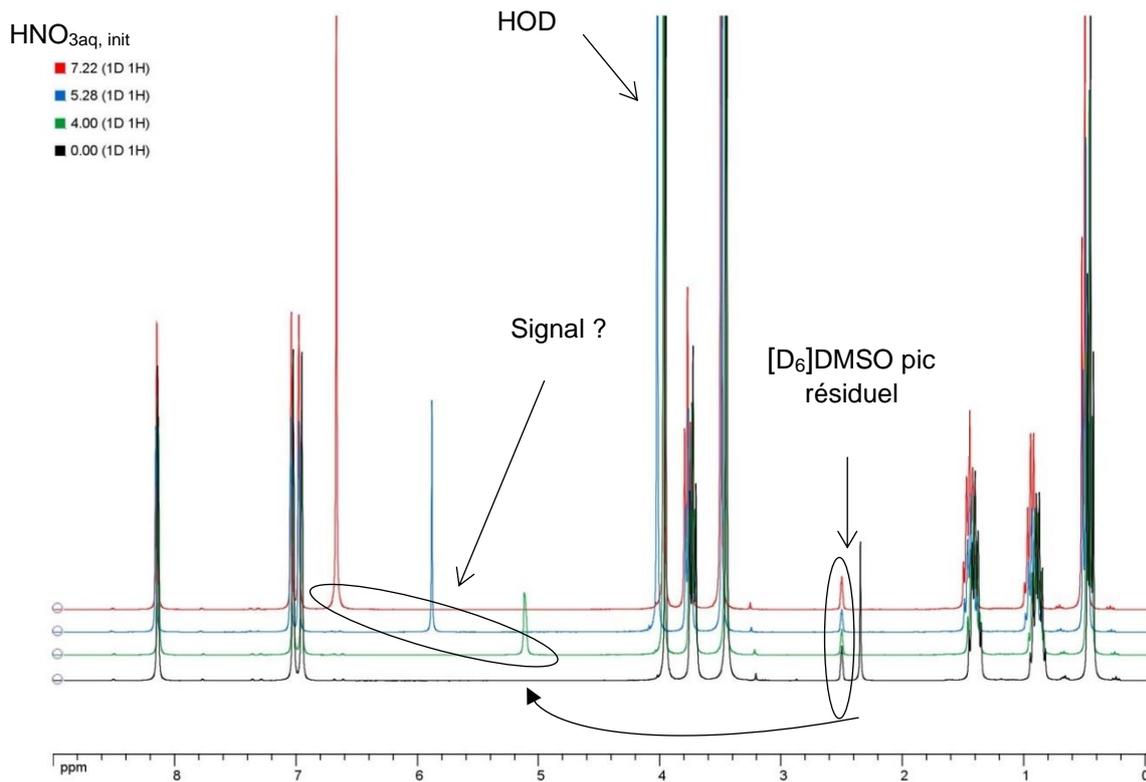


Fig 2.22 : spectres RMN ^1H 1D de la phase liquide ionique des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0,00 \text{ M}$ (noir), $4,00 \text{ M}$ (vert), $5,28 \text{ M}$ (bleu) and $7,22 \text{ M}$ (rouge).

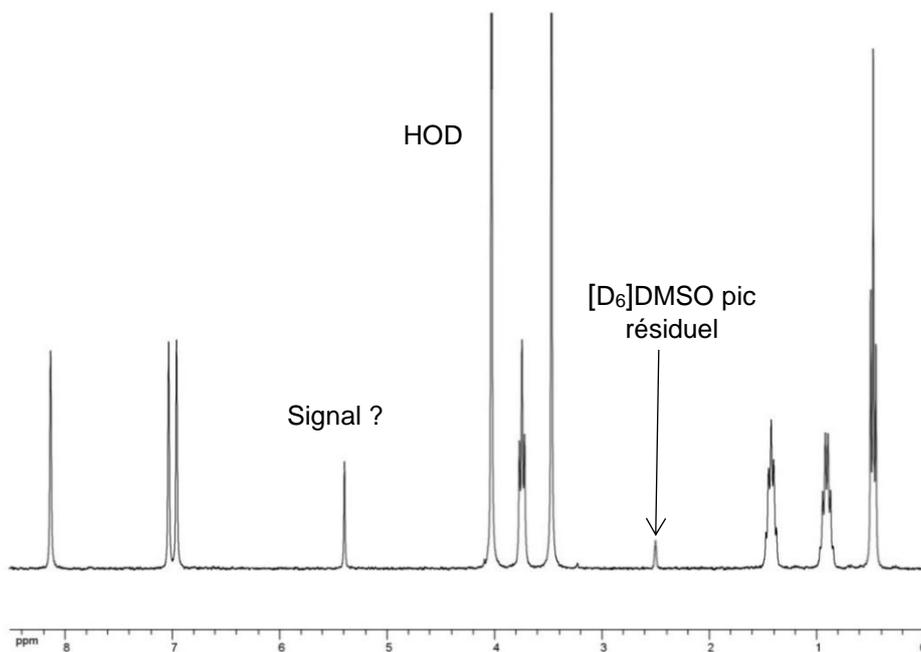


Fig 2.23 : spectre ^1H 1D de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{HCl}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $[\text{HCl}]_{\text{aq, init}} = 7,14 \text{ M}$

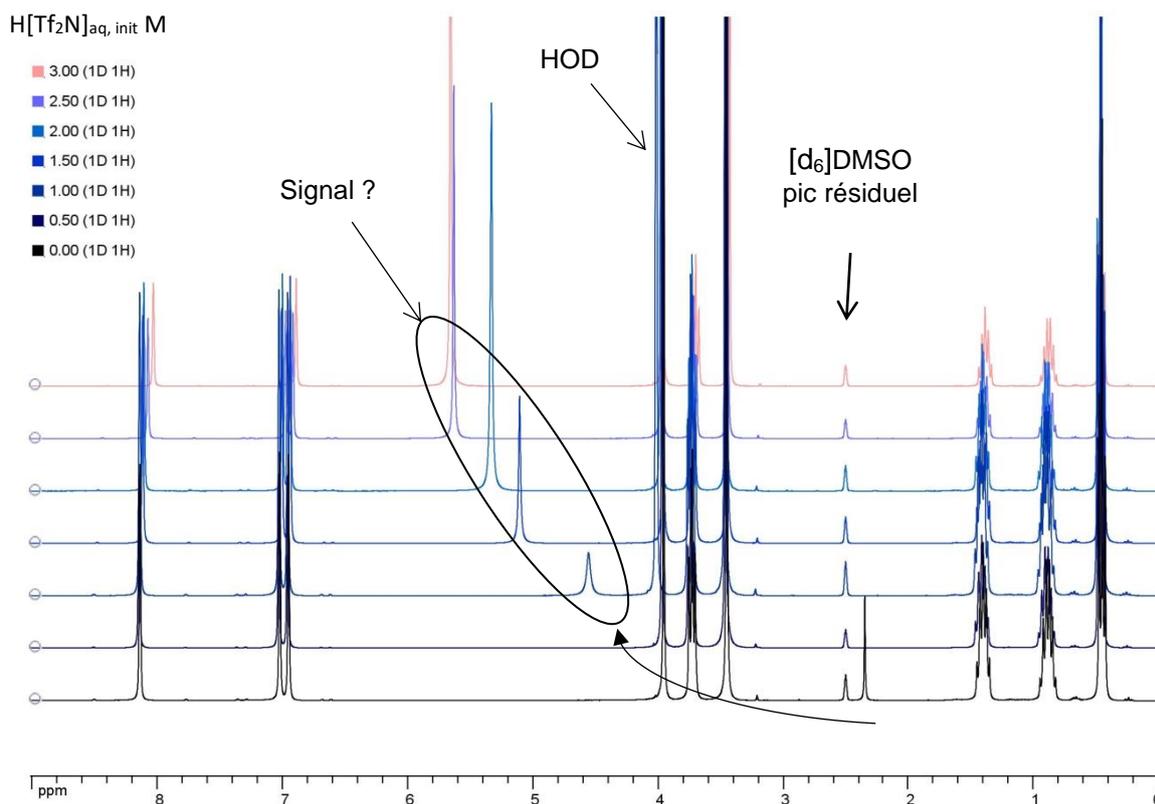


Fig 2.24 : spectres ^1H 1D de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec différentes concentrations en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$.

Dans la phase liquide ionique saturée en eau, un nouveau signal est mesuré à $\delta = 2,38$ ppm. Ce pic n'existe pas sur le spectre ^1H de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pur et sec. Un signal est détecté à $\delta = 2,82$ ppm avec le liquide ionique $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ contenant 1,0 M d'eau¹⁰¹, résultat très similaire à celui obtenu avec $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Les spectres ^1H RMN de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques $\text{D}_2\text{O}/\text{DNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{DNO}_{3\text{aq,init}} = 1,99$ et $3,91$ M ne contenant aucun isotope ^1H , montrent les seuls signaux de $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ sans signaux détectés à 4 ppm ou autre pic entre 4 et 7 ppm. L'utilisation d'un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ à 50/50 en volume apporte des ^1H et met en évidence un signal détecté à ≈ 4 ppm^{102,103}. Celui-ci est attribué à HOD extraite par $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Le pic résiduel de l'eau H_2O est de 4,79 ppm dans l'eau deutérée^{75,104}, ces protons sont légèrement plus blindés par rapport à ceux de H_2O dans D_2O . Dans le cas de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ mis en contact avec des solutions de $\text{HNO}_3/\text{D}_2\text{O}$ à des concentrations de 4,00 - 5,28 et 7,22 M un pic supplémentaire représenté par « signal ? » est facilement détecté à des déplacements chimiques de 5,12 - 5,88 et 6,67 ppm respectivement comme le montre la Fig 2.22. Ces signaux n'apparaissent pas avec $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ issu des systèmes biphasiques $\text{D}_2\text{O}/\text{DNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{DNO}_{3\text{aq,init}} = 1,99$ et $3,91$ M. Dans le cas du système biphasique $\text{HOD}/\text{HCl}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ce nouveau signal est localisé à $\delta = 5,40$ ppm comme le montre la

Fig.2.23. Pour le système biphasique HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N] avec des concentrations initiales en H[Tf₂N] de 1,001 - 1,502 - 2,002 - 2,500 - 3,03 M, le déplacement chimique de ce nouveau pic dans la phase LI, est de 4,56 - 5,11 - 5,33 - 5,63 et 5,66 ppm respectivement comme décrit dans la Fig 2.24.

Davidowski *et al* ont synthétisé une série de liquide ionique protique composé d'une base organique la diethyméthylamine avec plusieurs acides de Bronsted comme HNO₃ et H[Tf₂N]. Cette série a été étudiée en réalisant des spectres ¹H RMN. Les signaux de la diethyméthylamine sont clairement identifiés entre 1,2 et 3,2 ppm. Un signal supplémentaire entre 6 et 14 ppm suivant la nature de l'acide, est attribué à l'atome d'hydrogène qui a été transféré de l'acide de Bronsted à la base. Le déplacement chimique du proton échangeable est de 9,9 ppm pour HNO₃ et 6,7 ppm pour H[Tf₂N]. Ce proton s'échange très rapidement entre la base et l'acide, un seul signal est observé compte tenu de l'échelle de temps de la ¹H RMN ¹⁰⁵. Noda *et al* ont étudié le liquide ionique composé d'un cycle imidazole et de l'acide N-H bis(trifluorométhanesulfonyl)imide en fonction de la teneur en H[Tf₂N] en mesurant des spectres ¹H RMN. Les déplacements chimiques des protons situés sur les atomes d'azote du cycle imidazole sont situés entre 11,5 et 15 ppm. Celui du proton situé en C(2)-H n'évolue pas en fonction de la teneur en H[Tf₂N] et est situé à 7,5 ppm. Pour une composition de 25/75 en imidazole et H[Tf₂N], le proton apporté par l'acide est visible à 10 ppm ¹⁰⁶. De plus, les spectres ¹H RMN des mélanges du solide H[Tf₂N] dissous dans le liquide ionique [C₂mim][Tf₂N] indiquent un déplacement chimique du proton de l'acide variant de 8,8 à 10 ppm suivant la fraction molaire de H[Tf₂N]. Ce proton est détectable à partir d'une fraction molaire en H[Tf₂N] de 0,51⁴⁰. Un échantillon C4-T composé de 1,28 g de H[Tf₂N] dissous dans 1,23 g de [C₄mim][Tf₂N] a été mesuré en ¹H RMN. Les fractions molaires sont respectivement 0,31 ; 0,49 ; 0,18 et 0,02 pour H₃O⁺ ; [Tf₂N⁻] ; [C₄mim⁺] et H₂O. Une première mesure a été réalisé le 9 mars 2016 (Fig 2.25) et une seconde avec le même échantillon le 29 juin 2016 (Fig 2.26)

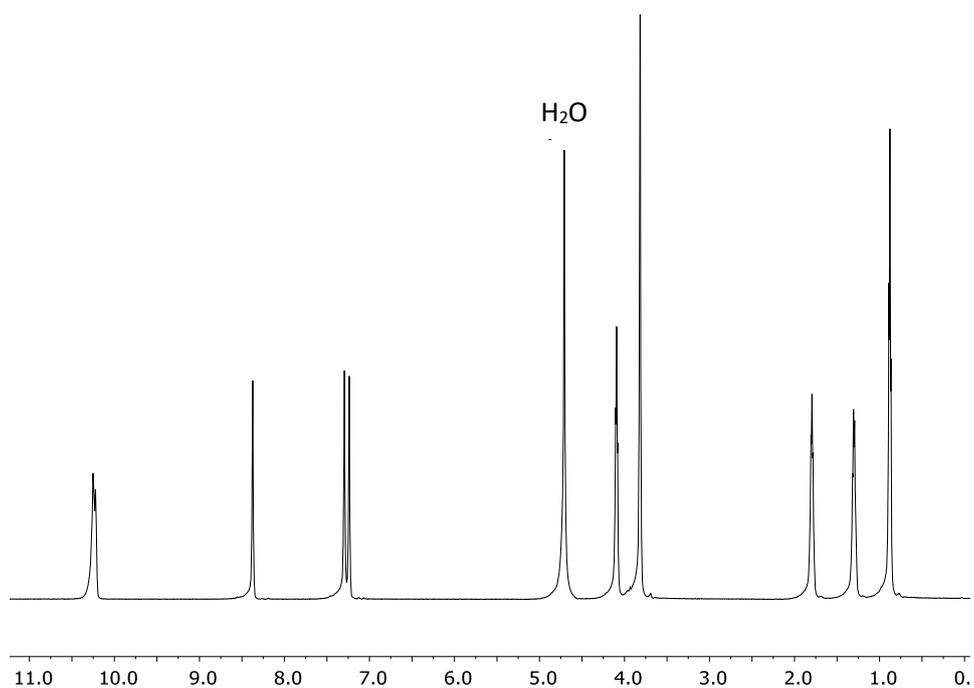


Figure 2.25 : spectre ^1H RMN de l'échantillon C4-T mesuré le 9 mars 2016

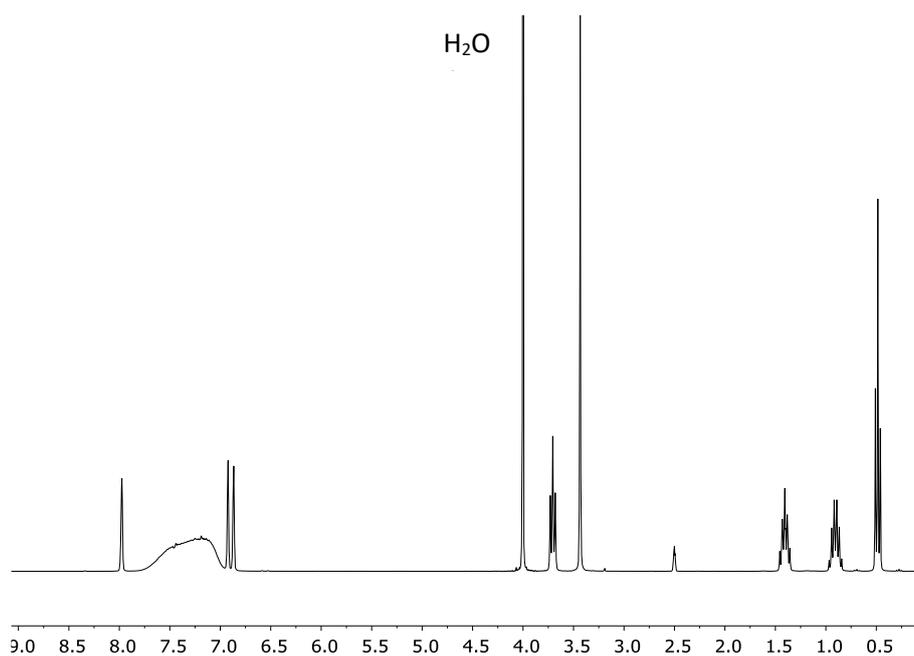


Fig 2.26 : spectre ^1H RMN de l'échantillon C4-T mesuré le 29 juin 2016

Le proton apporté par l'acide est détecté à 10,25 ppm avec la première mesure et entre 7,00 et 7,75 ppm pour la seconde. La largeur du pic est dû à l'échange de celui-ci avec les traces d'eau présentes dans l'échantillon. Cet échantillon évolue au cours du temps qui a été constaté visuellement avec un changement de couleur passant de l'incolore au rose. Toutes les mesures menées par Davidowski *et al*, Noda *et al*, McCune *et al* ainsi que sur l'échantillon C4-T ont été réalisées avec des échantillons exempts d'eau.

Les ions H_3O^+ libre en solution aqueuse ont un déplacement chimique attendu entre 7 et 12 ppm ¹⁰⁷. Les spectres des solutions de DCI à 2M et $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ à 1M ne présente qu'un seul pic à 5 ppm car les échanges entre les protons apportés par les acides et HOD sont très rapides. Aucun signal supérieur à 8,2 ppm des spectres de ^1H RMN sur les phases $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des échantillons biphasiques n'a été mesuré. De plus, les ions hydroniums ne sont pas détectés car leurs fractions molaires restent faibles par rapport à celle de HOD et du cation $[\text{C}_4\text{mim}^+]$. Les pics identifiés par « signal ? » ne sont pas attribués à H_3O^+ .

L'étude de l'hydratation de zéolite acide a montré que lorsque la teneur en eau augmente, celle-ci interagit avec les sites acides de Bronsted pour générer des ions H_3O^+ . Par ^1H RMN, ils ont un déplacement chimique à 9 ppm. Les larges pics observés entre 5 à 8 ppm sont assignés à l'eau adsorbée et aux liaisons hydrogènes entre l'eau et les sites acides de Bronsted ¹⁰⁷. De même, pour la zéolite de type H-fausajite le signal de l'eau adsorbée sur les sites acides de Lewis est localisé à 6,5 ppm. Le déplacement chimique augmente jusqu'à 7 ppm lorsqu'une molécule d'eau interagit avec un site d'acide de Bronsted pour ensuite diminuer. Ce signal est toujours présent pour un rapport de trois molécules d'eau pour un site acide ¹⁰⁸.

Pour chacun des spectres, la surface du pic « signal ? » (normaliser avec la surface du doublet de doublet) est intégrée pour chaque échantillon. Puis comme le montre la Fig 2.27, celle-ci est fonction de la fraction molaire de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ quelle que soit la nature de l'acide utilisée. L'échantillon monophasique n'est pas considéré. La surface du pic augmente lorsque la fraction molaire de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ diminue. Le pic nommé « Signal ? » peut donc être attribué à l'eau liée.

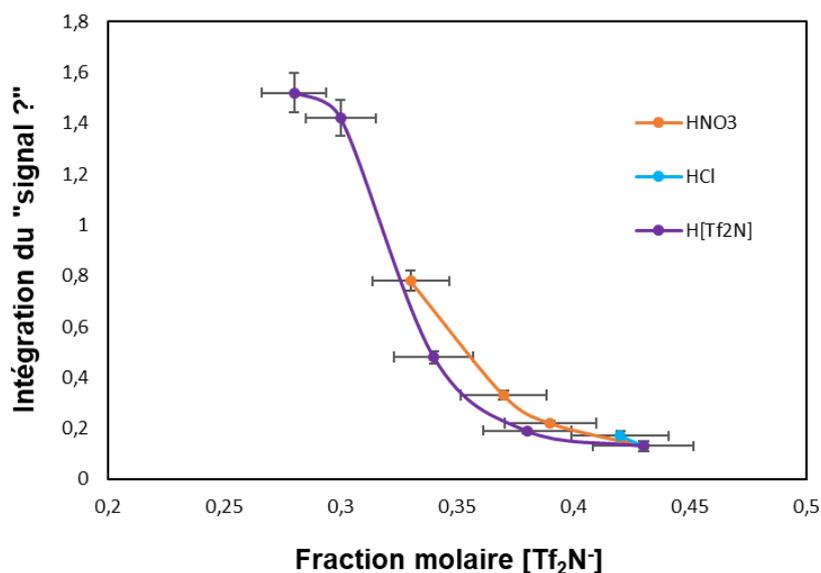


Fig 2.27 : intégration du « signal ? » de la phase liquide ionique des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HX}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$

Dans tous les cas le déplacement chimique du pic attribué à l'eau liée est déplacé vers les hautes fréquences. Le proton est de plus en plus déblindé au fur et à mesure que la teneur en eau augmente dans la phase liquide ionique. La molécule d'eau peut se lier par liaisons hydrogène à l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ ³⁴⁻³⁶. Lorsque la quantité d'eau est faible, les molécules d'eau se lient préférentiellement aux anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Puis lorsque la teneur en eau augmente, la proportion de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau augmente par rapport à celle entre l'eau et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$, ce qui conduit à un déblindage du proton et son déplacement chimique augmente ¹⁰⁹.

1.4.3.4 Mesures de RMN ^{19}F à une dimension

Le déplacement chimique du ^{19}F du liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pur et sec est de moins 81,7 ppm ¹¹⁰. Pour les systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HX}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou NO_3^- à des concentrations variables en acide, le déplacement chimique du ^{19}F de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ est d'environ -80,6 ppm. La Fig 2.28 rassemble les spectres fluor de la phase LI des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec différentes concentrations en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$. Le déplacement chimique du ^{19}F est très légèrement affecté par la présence d'eau qui pourtant augmente dans la phase LI au fur et à mesure que $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq,init}}$ augmente. L'environnement des $-\text{CF}_3$ est très peu perturbé par la présence d'eau. Ce sont en effet des groupements très hydrophobes sur lesquels les molécules d'eau ont peu d'impact. Il faut néanmoins relativiser car la différence des déplacements chimiques du ^{19}F est très faible en regard de l'étendue de l'échelle allant de - 200 à + 100 ppm ⁴⁷.

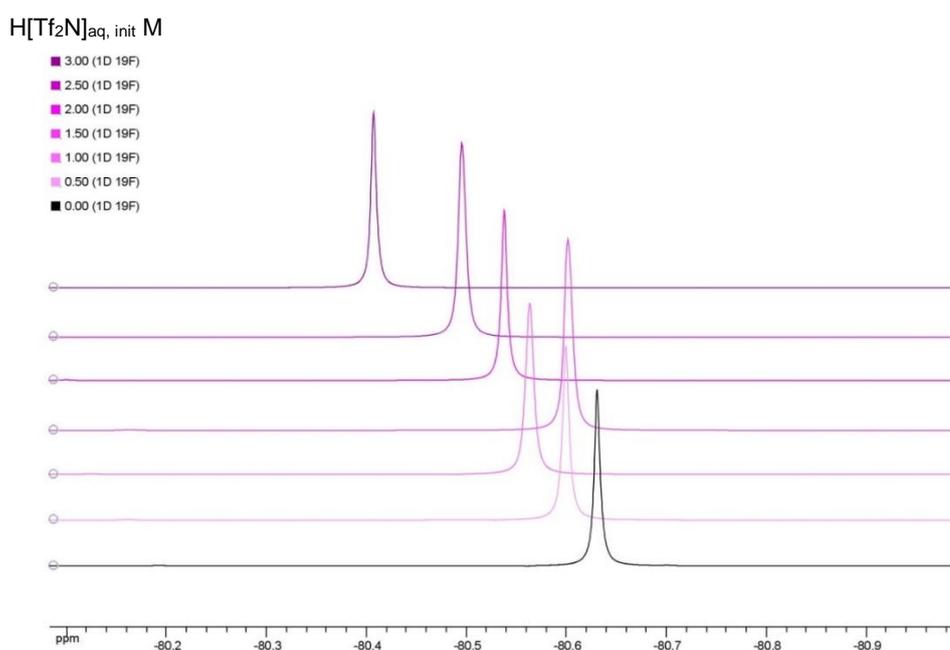


Fig 2.28 : spectres ^{19}F 1D de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec différentes concentrations en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$.

1.4.3.5 Mesures de RMN ^{15}N à une dimension

Des mesures de RMN ^{15}N sont réalisées sur $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques HOD/ HNO_3 / $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0,00$ et $7,22$ M. Afin d'attribuer les déplacements chimiques de ^{15}N du cycle imidazolium, des spectres Heteronuclear Single Quantum Coherence (HMQC) sont dans un premier temps mesurés. Les Fig 2.29 et 2.30 montre chacun des deux spectres, où l'axe des abscisses est l'axe des déplacements chimiques en ppm du proton et l'axe des ordonnées celui de l'azote.

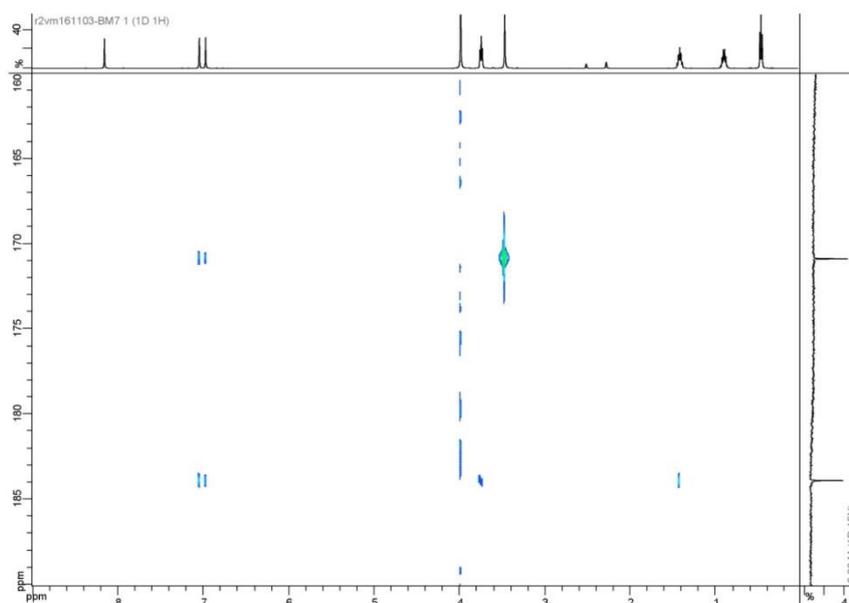


Figure 2.29 : spectre ^1H - ^{15}N HMQC du LI du système biphasique HOD/ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

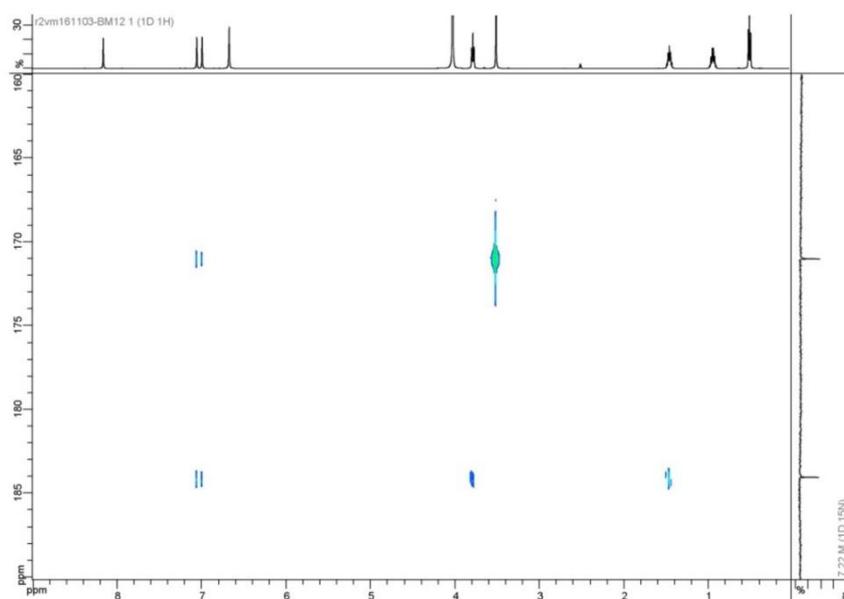


Figure 2.30 : spectre ^1H - ^{15}N HMQC du LI du système biphasique HOD/ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 7.22$ M

Puis des spectres de ^{15}N RMN une dimension ont été mesurés sur $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0,00$ et $7,22$ M. Malgré une faible valeur du moment gyromagnétique du spin ^{15}N et d'une faible abondance naturelle 14 , des signaux sont détectés comme le montre la Fig 2.31, leurs déplacements chimiques et leurs attributions sont répertoriés dans le Tableau 2.16.

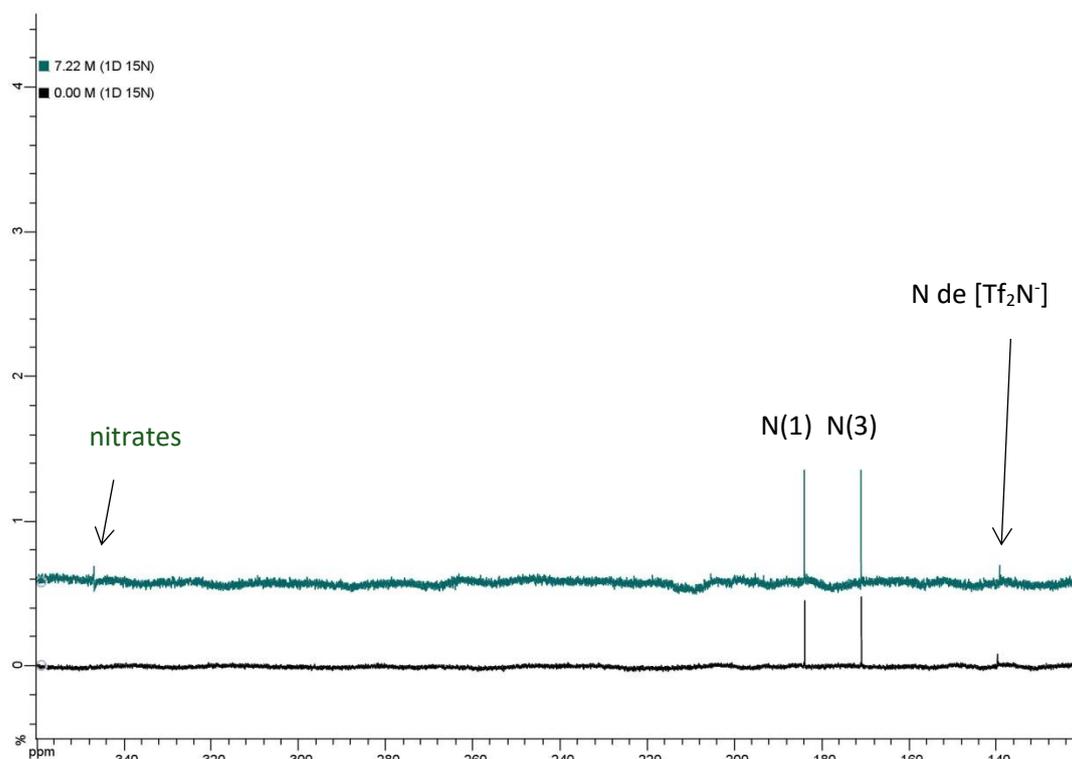


Figure 2.31 : spectres ^{15}N 1D du LI du système biphasique $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0.00$ M (noir) and 7.22 M (vert).

Concentration initiale en acide nitrique M	δ ppm ^{15}N des nitrates	δ ppm $^{15}\text{N}(1)$	δ ppm $^{15}\text{N}(3)$	δ ppm ^{15}N $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$
0	/	184	171	140
7,22	347	184	171	139

Tableau 2.16 : déplacement chimique de ^{15}N du LI $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Les déplacements chimiques des atomes d'azote du noyau imidazolium ne varient pas en fonction de la teneur initiale en HNO_3 , par contre celui de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ est très légèrement affecté. Avec le système biphasique $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 7,22$ M, le

signal à 347 ppm est attribué à l'atome d'azote des ions nitrates transférés dans la phase liquide ionique. Les atomes d'azote du cycle imidazolium ne semblent pas affectés par la présence d'eau dans le réseau de $[C_4mim][Tf_2N]$, mais celui de l'anion $[Tf_2N]^-$ légèrement quand la teneur en eau est plus importante. Néanmoins, il est difficile de conclure du fait de la faible réponse de ^{15}N en RMN et d'une échelle de déplacement chimique de 0 à 900 ppm⁴⁷ pour laquelle une différence de déplacement chimique de 1 ppm n'est pas vraiment significative. De plus la lente relaxation de ^{15}N ne permet pas la mesure de la surface des pics, il n'est donc pas possible de réaliser des mesure NOE avec ^{15}N et 1H .

1.4.3.6 Mesures de RMN 1H – 1H NOESY

Les effets NOE n'ont pas pu être évalués sur les liquides ioniques purs et secs de la série $[C_nmim][Tf_2N]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 à cause de leur viscosité importante qui induit de la diffusion de spin^{53,87}. Lors du transfert des molécules d'eau dans la phase liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ la viscosité de celui-ci diminue³⁰. Deux nouvelles mesures de 1H - 1H NOESY sont effectuées sur la phase LI du système biphasique $HOD/HNO_3/[C_4mim][Tf_2N]$ avec une concentration initiale en acide nitrique de $0,00$ et $7,22$ M. Les spectres sont présentés avec les Fig 2.32 pour $[HNO_3]_{aq,init} = 0,00$ M et Fig 2.33 pour $[HNO_3]_{aq,init} = 7,22$ M. Les figures montrent les spectres de corrélation des spins 1H du cation $[C_4mim]^+$, de HOD et de l'eau libre. En insert, les spectres classique 1H avec leurs numérotations indiquant les positions sur les atomes de carbone du cycle imidazolium (cf Fig 2.1). Les effets NOE positifs sont en bleu et vert, les négatifs en rouge.

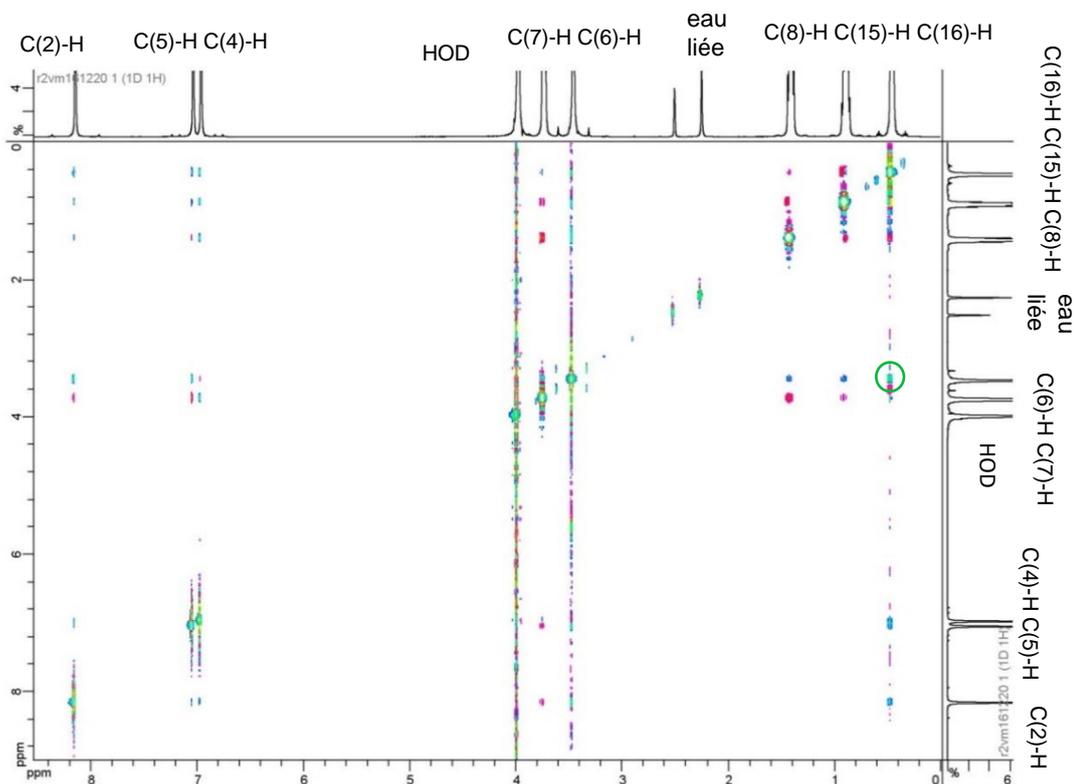


Fig 2.32 : spectre ^1H - ^1H NOESY de la phase LI du système biphasique HOD/[C_4mim][Tf_2N].

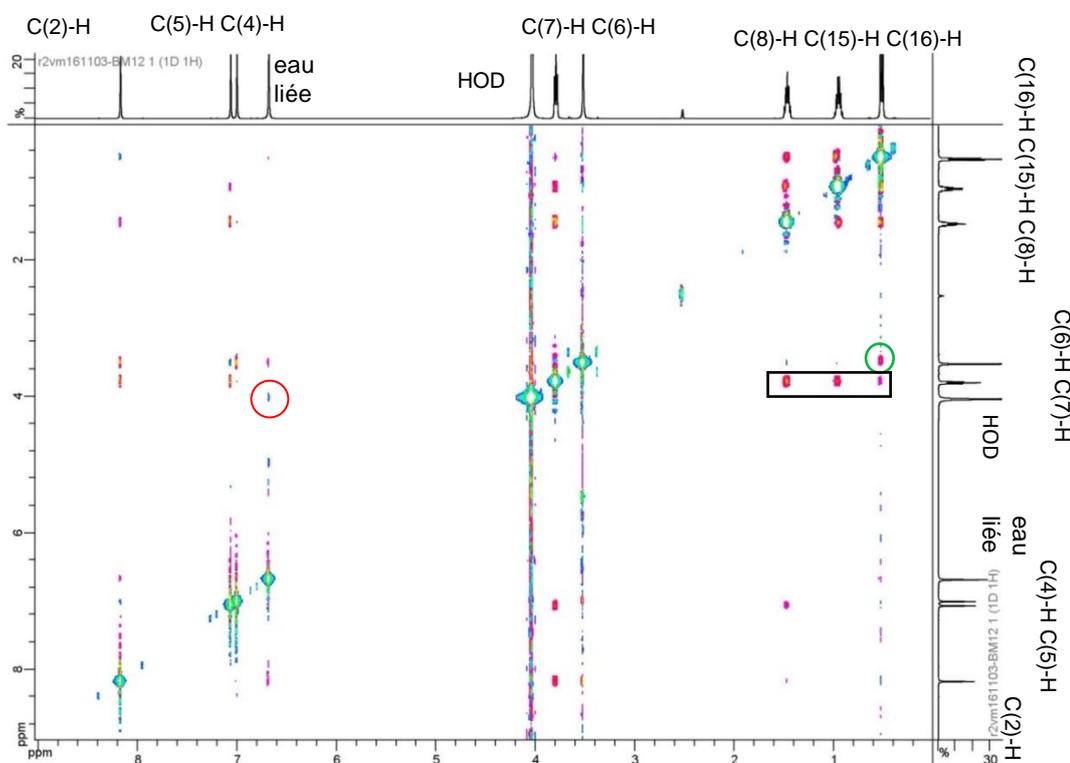


Fig 2.33 : spectre ^1H - ^1H NOESY de la phase LI du système biphasique HOD/ HNO_3 /[C_4mim][Tf_2N] avec une concentration initiale en acide nitrique de 7,22 M.

Dans le cas d'un système sans diffusion de spin toutes les tâches de corrélation en dehors de la diagonale sont de signes opposés à celles situées sur la diagonale. Dans nos deux échantillons, les tâches de corrélations situées sur la diagonale sont positives tandis que celles situées en dehors sont à la fois positives et négatives. La diffusion de spin est donc toujours présente. Il n'est pas possible de calculer des aires de pics et des distances intermoléculaires ⁵¹.

Néanmoins, dans le cas de [C₄mim][Tf₂N] saturée avec HOD, les protons des carbones C(4)-H, C(5)-H et C(2)-H corrént avec les protons des carbones de la chaîne alkyle, ¹H C(6)-H et ¹H C(7)-H. Une autre corrélation intéressante est la proximité spatiale entre les ¹H C(6)-H et ¹H C(16)-H (cercle vert sur la Fig 2.32). Ces mesures de l'effet NOE indiquent un arrangement des cations imidazolium en « tête-bêche » (Fig 2.34 (a)) plutôt que « tête à tête » (Fig (2.34 (b)) ⁵¹. La proximité spatiale de distance inférieure à 5 Å entre les protons de l'eau liée et ceux du cation imidazolium n'a pas été observée.

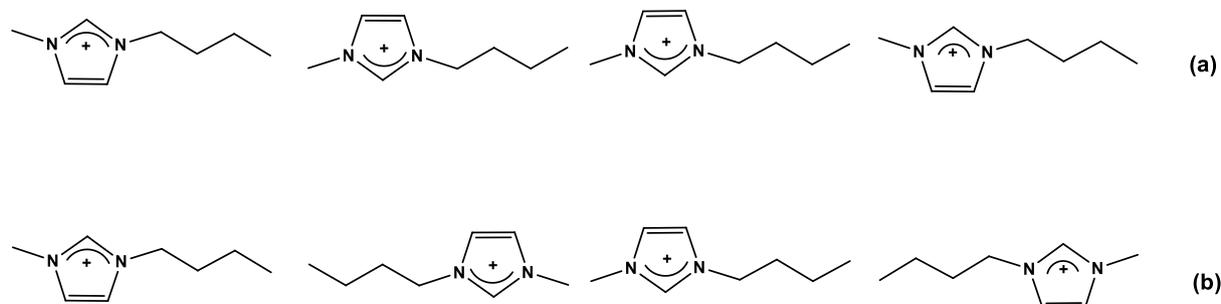


Fig 2.34 : arrangement des cations imidazolium en « tête-bêche » (a) et « tête à tête » (b)

Dans le cas du système biphasique HOD/HNO₃//[C₄mim][Tf₂N] avec une concentration initiale en acide nitrique de 7,22 M, une tâche de corrélation est clairement détectée entre les protons ¹H C(6)-H et ¹H C(16)-H (cercle vert sur la Fig 2.33). Cela signifie une proximité spatiale inférieure à 5 Å entre les protons N-CH₃ et C-CH₃ de la chaîne alkyl. Une perte de corrélation entre les protons des carbones C(4)-H, C(5)-H et C(2)-H avec les protons des carbones de la chaîne alkyl est observée. En revanche des signaux nets sont mesurés entre les protons de la chaîne alkyl C(8)-H, C(15)-H et C(16)-H et celui en C(7)-H (rectangle noir sur la Fig 2.32). La distance entre les cycles imidazolium croit légèrement tandis que la proximité spatiale entre les chaînes alkyl augmente. Par ailleurs le signal de l'eau liée à 6,67 ppm est corrélé avec celui de HOD (cercle rouge sur la Fig 2.33). Cela démontre les échanges entre l'eau libre et liée comme décrit avec l'équilibre 2.19.

Dans les deux cas, les protons en ¹H C(7)-H interagissent avec les protons ¹H C(8)-H, ¹H C(9)-H et ¹H C(16)-H de la chaîne alkyl. L'intensité des pics de corrélations décroît le long de la chaîne alkyl comme le montre les Fig 2.32 et 2.33. La chaîne alkyl est plutôt étirée que repliée sur elle-même quelle que soit la teneur en eau de la phase [C₄mim][Tf₂N].

Points à retenir avec les mesures de RMN une dimension et effet NOE

- ✓ Une fraction de l'eau extraite par $[C_4mim][Tf_2N]$ se trouve sous la forme « eau liée » aux ions du liquide ionique tandis que l'autre est sous forme d'« eau libre »
- ✓ Les atomes de fluor de l'anion $[Tf_2N^-]$ ne sont ni affectés par la présence d'eau, ni par celles d'ions nitrates et hydronium
- ✓ Les mesures des effets NOE réalisées sur la phase $[C_4mim][Tf_2N]$ saturée en eau et celle du système biphasique $HOD/HNO_3/[C_4mim][Tf_2N]$ avec $[HNO_3]_{aq,init} = 7,22\text{ M}$, montrent un arrangement des cations imidazolium en « tête-bêche » plutôt que « tête à tête »

➡ Mesures de DOSY RMN 1H et ^{19}F sur $[C_4mim][Tf_2N]$ des systèmes biphasiques aqueux//LI

1.4.3.7 Mesures DOSY RMN 1H et ^{19}F

1.4.3.7.1 Convection versus mouvement brownien

L'utilisation d'un capillaire rempli de la phase LI peut provoquer des phénomènes de convection lors des mesures de DOSY RMN ⁷¹. Plusieurs essais avec des valeurs variables du temps de mélange ont été réalisés sur l'échantillon LI du système biphasique $D_2O/DNO_3/[C_4mim][Tf_2N]$, $[DNO_3]_{aq,init} = 3,91\text{ M}$. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.17.

Spin	$\Delta\text{ ms}$	$D\text{ m}^2\text{s}^{-1}$
1H	4-35	$4,33 \cdot 10^{-11}$
	8-100	$4,24 \cdot 10^{-11}$
	15-200	$4,41 \cdot 10^{-11}$
^{19}F	19-40	$3,09 \cdot 10^{-11}$
	22-40	$3,27 \cdot 10^{-11}$
	25-200	$3,24 \cdot 10^{-11}$

Tableau 2.17 : coefficients de diffusion de $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ en fonction de l'intervalle de diffusion entre chaque pulse

Les valeurs des coefficients de diffusion du cation $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ sont identiques compte tenu de l'incertitude de mesure. Les mouvements à l'intérieur du capillaire sont donc dû exclusivement au mouvement brownien des espèces présentes.

1.4.3.7.2 Système biphasique HOD/[C₄mim][Tf₂N]

Le spectre de DOSY RMN de [C₄mim][Tf₂N] du système biphasique HOD/[C₄mim][Tf₂N] est décrit dans la Fig 2.35. Les signaux des cations [C₄mim⁺], eau liée, HOD et de l'anion [Tf₂N⁻] sont clairement identifiés. Un autre signal est détecté sur le spectre ¹⁹F.

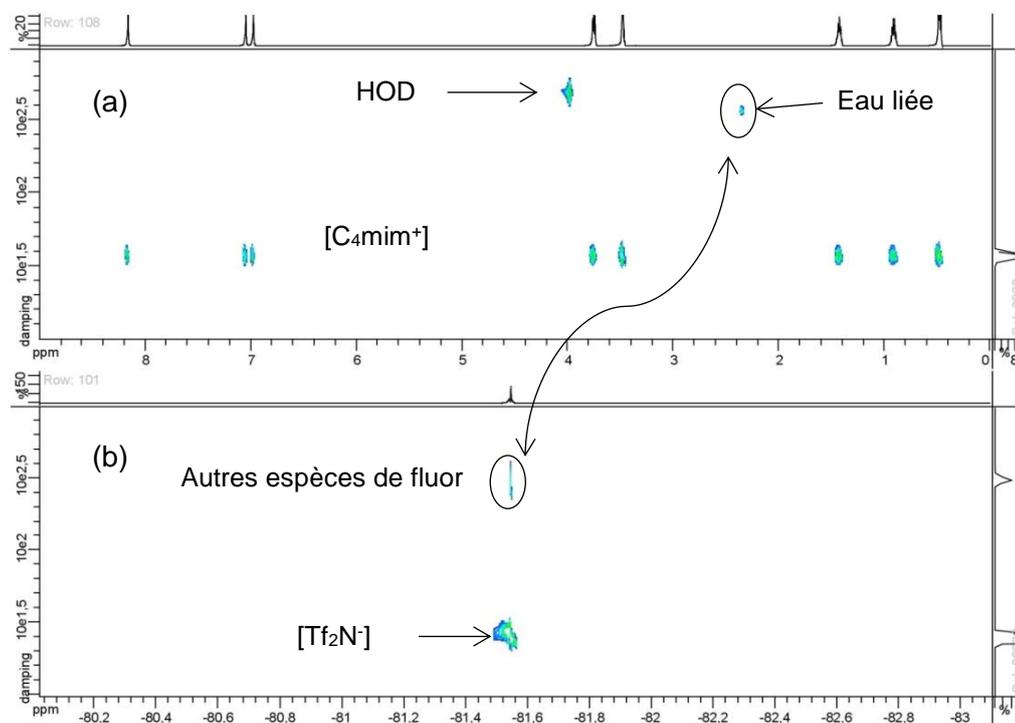


Fig 2.35 : spectres ¹H DOSY (a) et ¹⁹F DOSY (b) de la phase LI du système biphasique HOD/[C₄mim][Tf₂N].

Les coefficients de diffusion des différentes espèces de la phase LI, sont (m^2s^{-1}), $D_+ = 3,75 \cdot 10^{-11}$, $D_- = 2,63 \cdot 10^{-11}$, $D_{HOD} = 4,97 \cdot 10^{-10}$, $D_{\text{eau liée}} = 3,72 \cdot 10^{-10}$ puis $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ avec deux valeurs $2,05 \cdot 10^{-9}$ et $8,40 \cdot 10^{-10}$ proches du bruit de fond et $3,11 \cdot 10^{-10}$ aisément identifié comme le montre la Fig 2.34. Les valeurs des coefficients de diffusion D_+ et D_- sont légèrement plus élevés que ceux du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] pur et sec avec $R = D_+ / D_-$ égale à 1,43. La viscosité diminue lorsque [C₄mim][Tf₂N] est saturé en eau comme indiqué dans le Tableau 2.4. Le facteur R quant à lui est identique à celui de [C₄mim][Tf₂N] pur et sec. Des espèces fluorées autre que l'anion [Tf₂N⁻] sont détectées, celles dont les coefficients de diffusion sont proches du bruit de fond ne sont pas prises en considération. Par contre, une autre espèce de fluor diffuse à une vitesse similaire à celle de l'eau liée.

Les calculs de simulation moléculaire ont montré que 4 molécules de [Tf₂N⁻] peuvent entourer une molécule d'eau³⁴. En se référant aux fractions molaires de [C₄mim][Tf₂N] saturée en eau, « 3,6 » molécules de l'anion [Tf₂N⁻] coexistent avec 1 molécule d'eau. Une fraction de

l'eau extraite par $[C_4mim][Tf_2N]$ est liée aux anions $[Tf_2N^-]$, celui-ci s'associe à l'eau par des liaisons hydrogène ^{35,36}. Une espèce $[Tf_2N^-]_x \cdot H_2O$ diffuse entre $3,11$ et $3,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

HOD dont le signal est à 4 ppm diffuse avec sa propre vitesse à travers le réseau de $[C_4mim][Tf_2N]$ à $4,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Un résultat similaire a été observé avec le liquide ionique 1-ethyl-3 methylimidazolium trifluoromethylsulfonate contenant 5 % en masse d'eau son pic est à 4,19 ppm et son coefficient de diffusion mesuré à 298 K est $4,70 \pm 0,48 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ¹¹¹. Dans un mélange H_2O-D_2O à 298 K à 50-50, la vitesse de diffusion de HOD est $2,11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ¹¹². Cette valeur est 4,2 fois supérieure à celle mesurée dans $[C_4mim][Tf_2N]$. Les liaisons hydrogène et de van der Waals qui s'instaurent entre HOD et le réseau du liquide ionique ainsi que les échanges entre HOD et l'eau liée « ralentissent » le transport de l'eau. L'eau libre est une inclusion dans le réseau du liquide ionique, qui diffuse avec une vitesse plus faible que celle de H_2O dans le mélange H_2O-D_2O à 298 K. Par ailleurs le réseau de $[C_4mim][Tf_2N]$ n'est pas modifié en profondeur car le rapport $R = D_+/D_-$ n'a pas varié par rapport à celui de l'échantillon exempt d'eau.

1.4.3.7.3 Système biphasique HOD/HCl// $[C_4mim][Tf_2N]$

Le spectre de DOSY RMN de $[C_4mim][Tf_2N]$ du système biphasique HOD/HCl// $[C_4mim][Tf_2N]$ est décrit dans la Fig 2.36. Les signaux des cations $[C_4mim^+]$, eau liée, HOD et de l'anion $[Tf_2N^-]$ sont clairement identifiés.

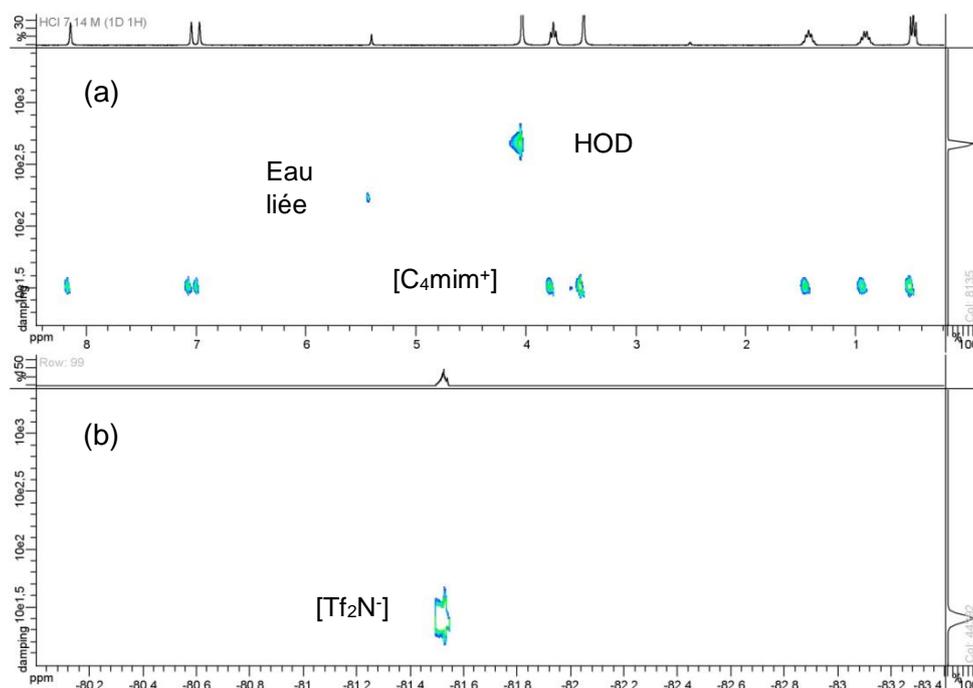


Fig 2.36 : spectres ¹H DOSY (a) et ¹⁹F DOSY (b) de la phase LI du système biphasique HOD/HCl// $[C_4mim][Tf_2N]$ avec $[HCl]_{aq,init} = 7,14 \text{ M}$.

Les coefficients de diffusion des différentes espèces de la phase liquide ionique, sont (m^2s^{-1}), $D_+ = 3,32 \cdot 10^{-11}$, $D_- = 2,60 \cdot 10^{-11}$, $D_{HOD} = 4,82 \cdot 10^{-10}$, $D_{\text{eau liée}} = 1,71 \cdot 10^{-10}$ puis $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ avec une valeur $1,23 \cdot 10^{-9}$ proche du bruit de fond. Le rapport $R = D_+ / D_-$ est égale à 1,28. Les coefficients de diffusion des différentes espèces restent similaires à ceux obtenus avec $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturé en eau, compte tenu des incertitudes de mesures. Par contre $D_{\text{eau liée}}$ est deux fois plus faible à celui mesuré dans $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturé en eau.

1.4.3.7.4 Système biphasique $\text{XOD}/\text{XNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{X} = \text{H}$ ou D

Les spectres de DOSY RMN de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}} = 4,00 - 5,28$ et $7,22$ M sont présentés dans les Fig 2.37 à 2.39. Les valeurs des coefficients de diffusion des différentes espèces identifiées dans la phase LI des systèmes biphasique $\text{XOD}/\text{XNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{X} = \text{H}$ ou D sont rassemblées dans le Tableau 2.18.

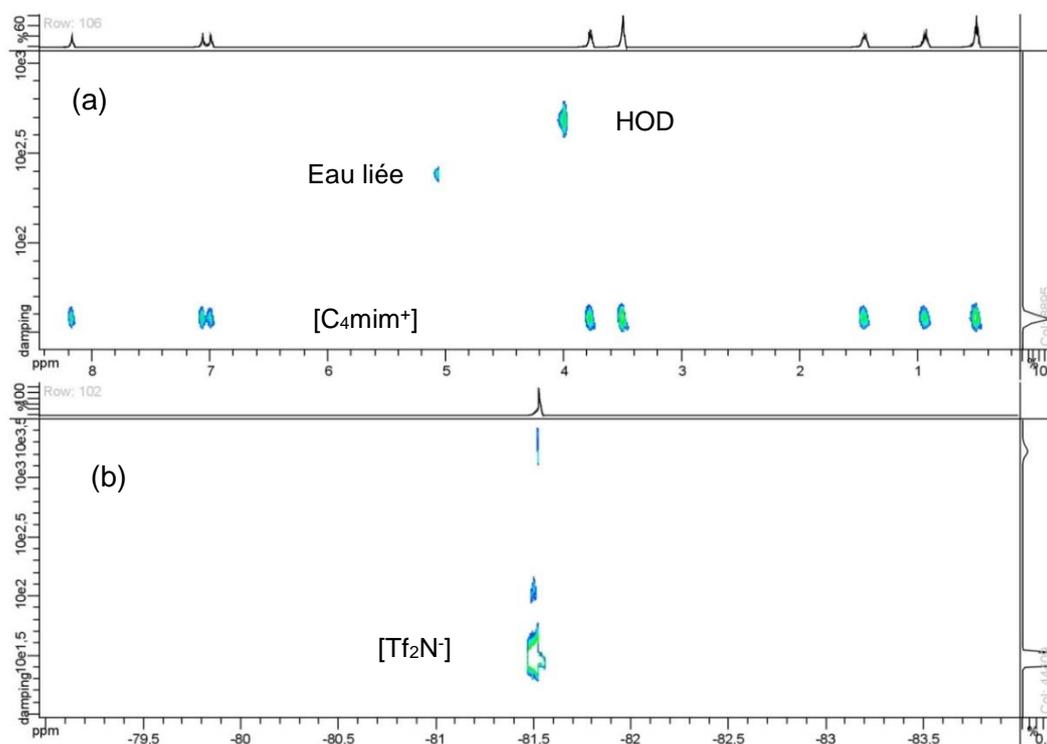


Fig 2.37 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}} = 4,00$ M.

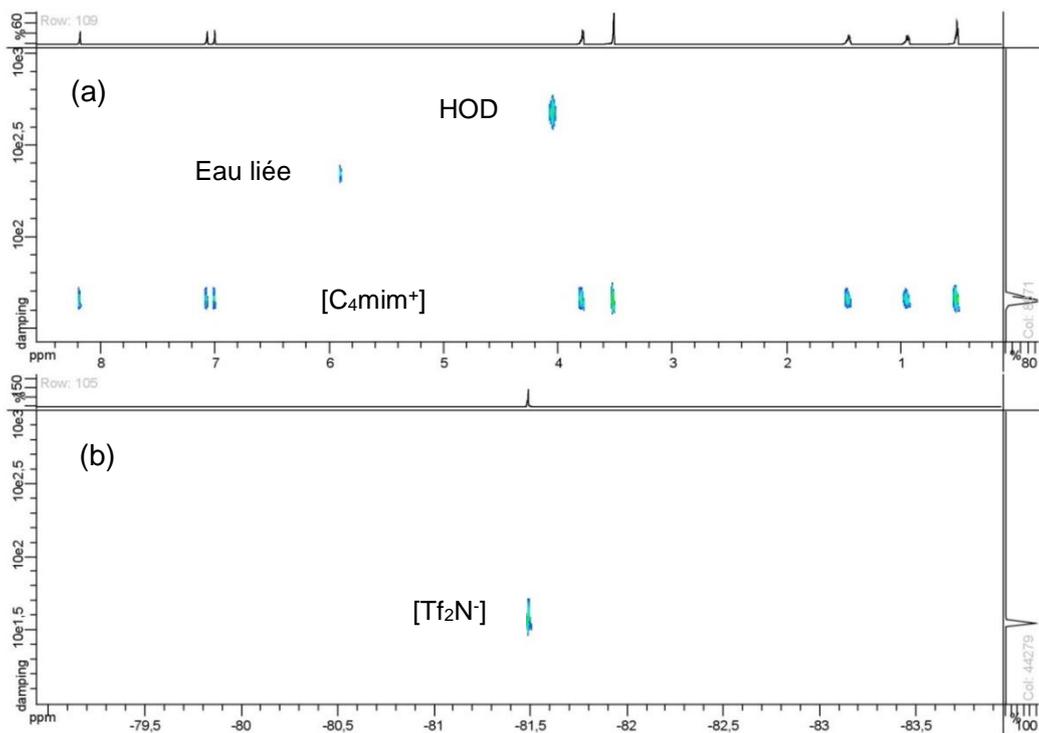


Fig 2.38 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/ HNO_3 /[C₄mim][Tf₂N] avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}} = 5,28 \text{ M}$.

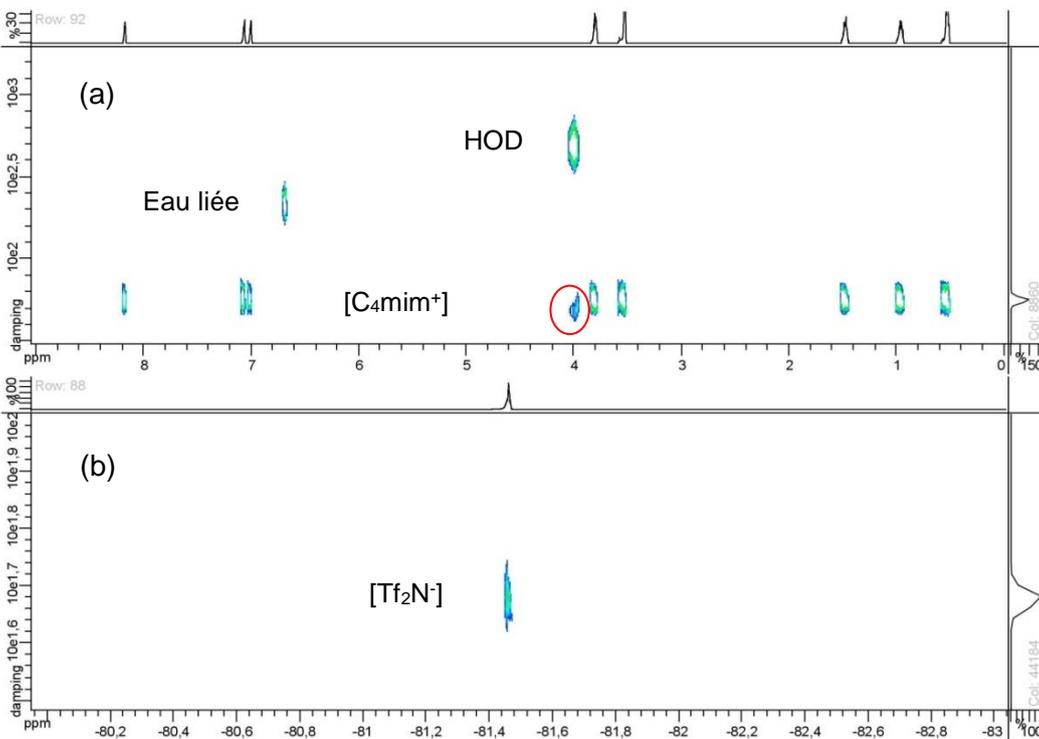


Fig 2.39 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/ HNO_3 /[C₄mim][Tf₂N] avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}} = 7,22 \text{ M}$.

Les signaux des cations [C₄mim⁺], eau liée, HOD et de l'anion [Tf₂N⁻] sont identifiés et les valeurs de leurs coefficients de diffusion sont indiquées dans le tableau 2.13. Des signaux d'autres espèces de fluor sont détectés légèrement au-dessus du bruit de fond. Les valeurs des coefficients de diffusion de ces espèces sont identifiées par * dans le Tableau 2.18.

Acides	[HX] _{aq, init} M	D ₊ (m ² s ⁻¹)	D ₋ (m ² s ⁻¹)	R	D _{HOD} (m ² s ⁻¹)	D _{eau liée} (m ² s ⁻¹)	D _{autres espèces de fluor} (m ² s ⁻¹)
DNO ₃ / D ₂ O	1,99	3,70.10 ⁻¹¹	2,80.10 ⁻¹¹	1,32		non mesurer	
	3,91	4,20.10 ⁻¹¹	3,20.10 ⁻¹¹	1,31			
HNO ₃ / D ₂ O	4,00	3,84.10 ⁻¹¹	3,02.10 ⁻¹¹	1,27	4,92.10 ⁻¹⁰	2,45.10 ⁻¹⁰	1,70.10 ⁻⁹
	5,28	4,54.10 ⁻¹¹	3,64.10 ⁻¹¹	1,25	4,85.10 ⁻¹⁰	2,21.10 ⁻¹⁰	*5,98.10 ⁻¹⁰
	7,22	5,72.10 ⁻¹¹	4,80.10 ⁻¹¹	1,19	4,94.10 ⁻¹⁰	2,14.10 ⁻¹⁰	*1,89.10 ⁻¹⁰
					**5,30.10 ⁻¹¹		

Tableau 2.18 : coefficients de diffusion de [C₄mim⁺] D₊, [Tf₂N⁻] D₋, le rapport R, HOD D_{HOD}, eau liée D_{eau liée} et autres espèces de fluor D_{autres espèces de fluor} des systèmes biphasiques HOD/HNO₃/[C₄mim][Tf₂N]. ** voir le texte.

Tous les coefficients de diffusion de [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻] sont supérieurs à ceux du liquide ionique pur et sec et augmentent lorsque la concentration en HNO₃ initiale augmente tandis que le rapport R = D₊ / D₋ diminue. La viscosité diminue avec l'apport de l'eau dans la phase organique ce qui induit une augmentation de la mobilité des ions. Ces résultats ont été observés avec les liquides ioniques [C₄mim]Cl à 295 K, [C₂mim][TfO] (anion trifluorométhylsulfonate) à 298 K et [C₄mim]MeSO₄, où les coefficients de diffusion du cation sont mesurés en fonction de la teneur en eau dans la phase liquide ionique en % massique pour [C₄mim]Cl¹¹³ ou relative humidité pour [C₂mim][TfO]¹¹¹ ou fraction molaire pour [C₄mim]MeSO₄¹¹⁴. Les coefficients de diffusion de [C₂mim⁺] et [Tf₂N⁻] ont été mesurés à 303 K en fonction de la fraction molaire de méthanol. Ceux-ci augmentent au fur et à mesure que la teneur en méthanol augmente dans la phase liquide ionique¹¹⁵. Le coefficient de diffusion de HOD reste constant tandis que celui de l'eau liée diminue légèrement au fur et à mesure que la concentration en HNO₃ initiale augmente.

Les mesures en ¹H DOSY RMN sur l'échantillon HOD/HNO₃/[C₄mim][Tf₂N] avec [HNO₃]_{aq,init} = 7,22 M ont mis en évidence un signal à 4 ppm (cercle rouge sur la Fig 2.32). Ce nouveau signal est dû aux effets NOE entre HOD et les protons du cycle imidazolium et interfère avec la mesure DOSY^{116,117}. Ce qui montre que HOD est située à moins de 5 Å du cation imidazolium.

1.4.3.7.5 Système biphasique HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N]

Les spectres de DOSY RMN des systèmes biphasiques HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N] avec $[H[Tf_2N]]_{aq,init} = 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,0 - 2,5$ et $3,00$ M sont présentés dans les Fig 2.40 à 2.46 Les valeurs des coefficients de diffusion des différentes espèces identifiées dans la phase liquide ionique des systèmes biphasique HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N] sont rassemblés dans le Tableau 2.19.

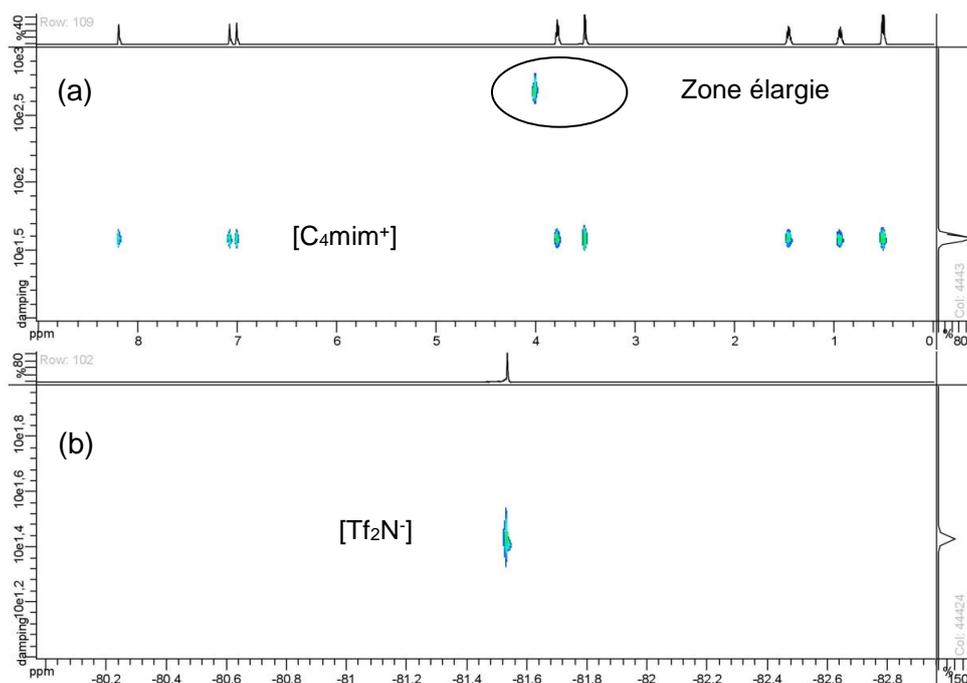


Fig 2.40 : spectres ¹H DOSY (a) et ¹⁹F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N] avec $H[Tf_2N]_{aq,init} = 0,50$ M.

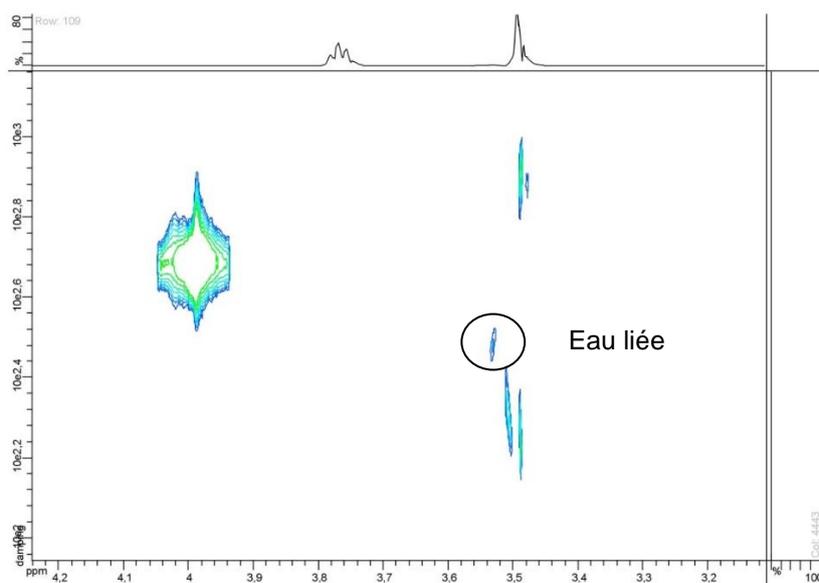


Fig 2.41 : spectres ¹H DOSY de la zone élargie

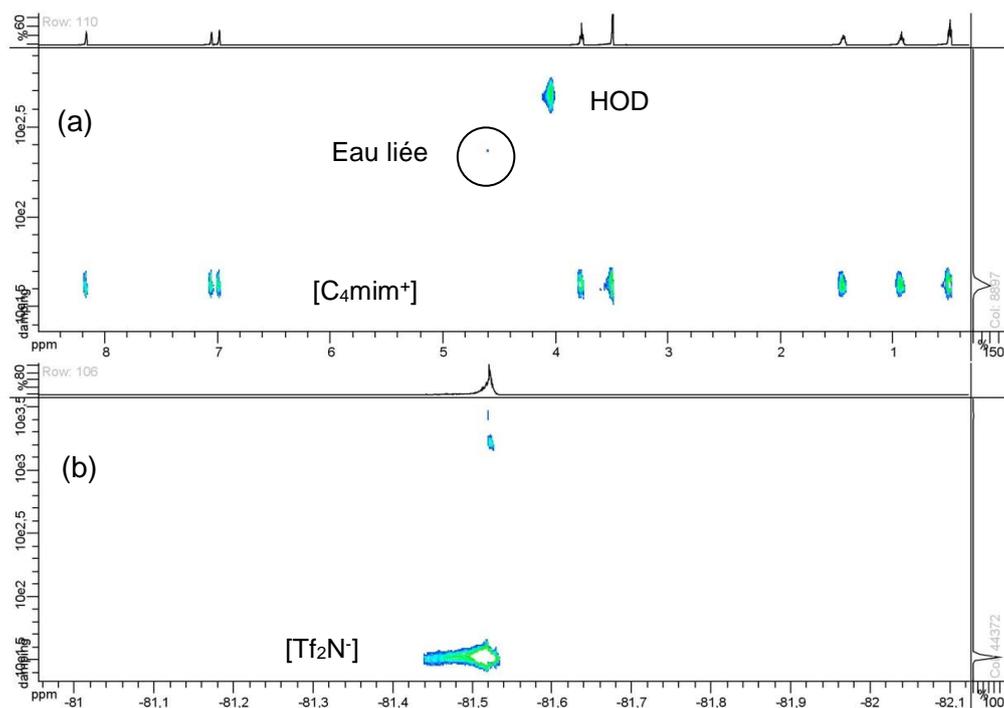


Fig 2.42 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase LI du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 1,00 \text{ M}$.

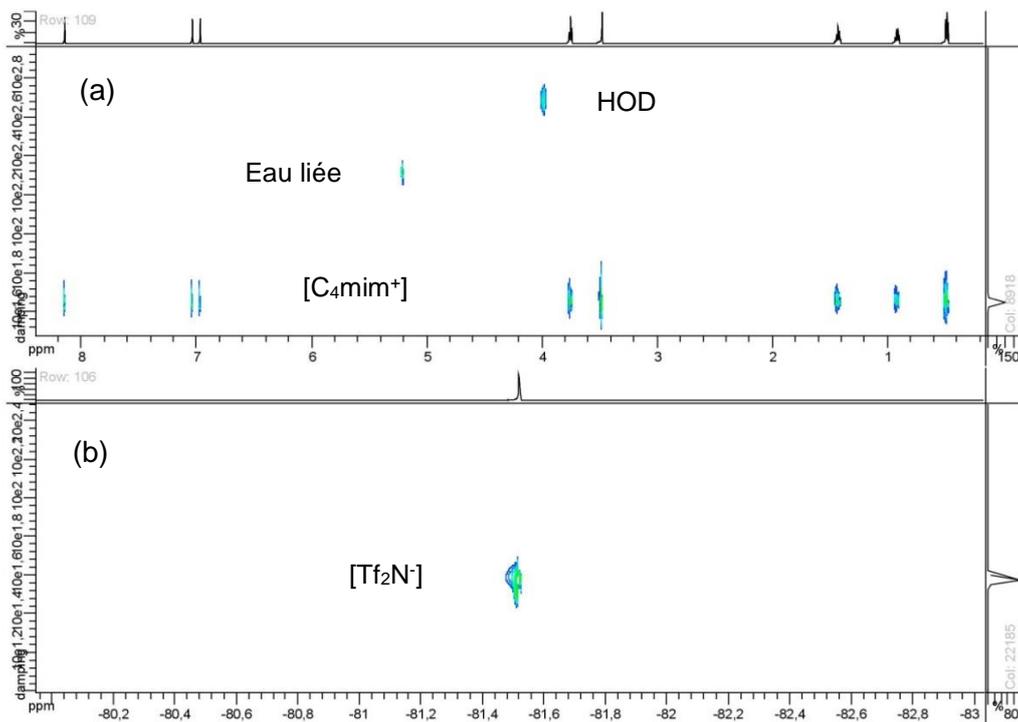


Fig 2.43 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 1,50 \text{ M}$.

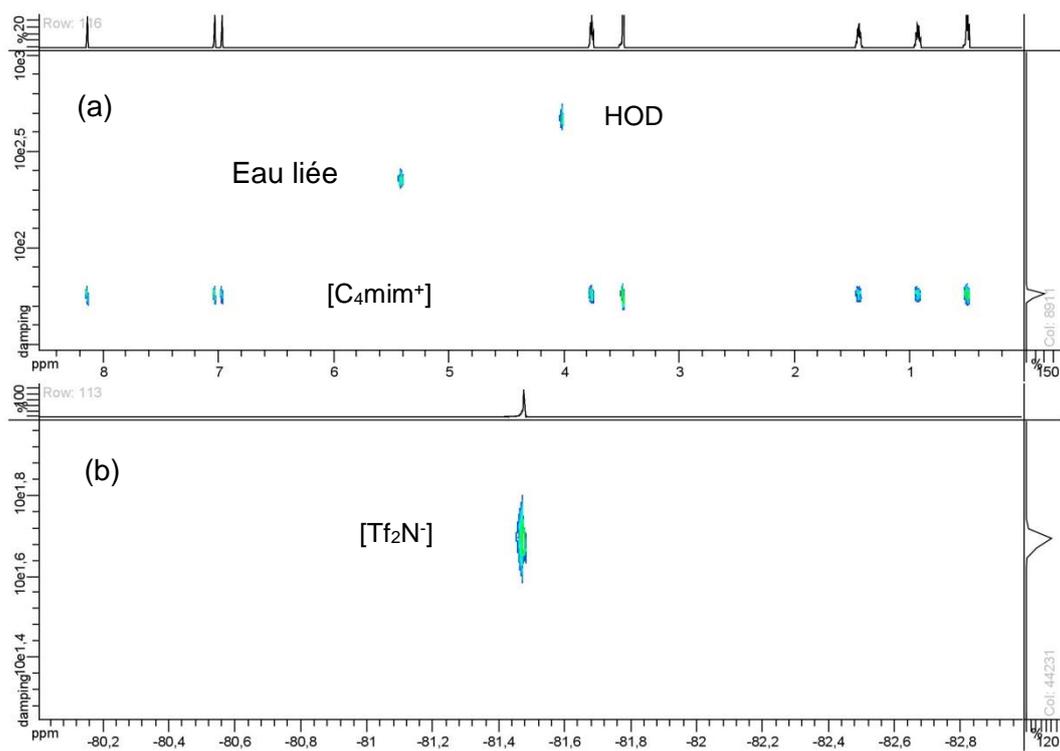


Fig 2.44 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 2,00 \text{ M}$.

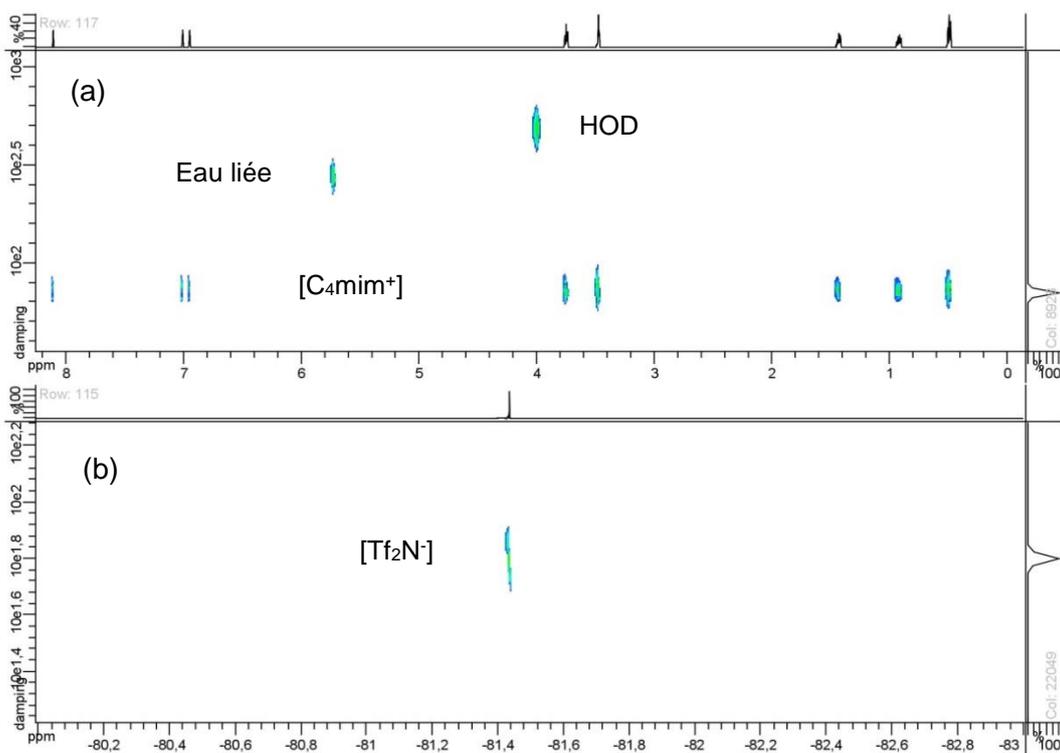


Fig 2.45 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 2,50 \text{ M}$.

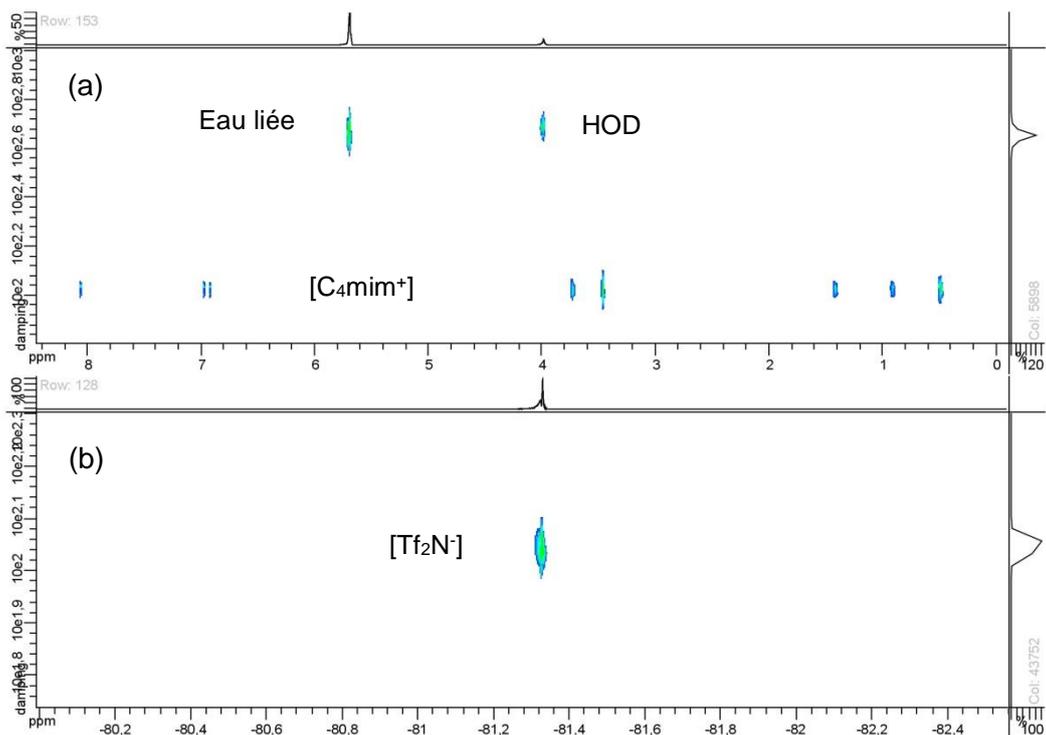


Fig 2.46 : spectres ^1H DOSY (a) et ^{19}F DOSY (b) de la phase liquide ionique du système biphasique $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 3,00 \text{ M}$.

$\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} \text{ M}$	D_+ (m^2s^{-1})	D_- (m^2s^{-1})	R	D_{HOD} (m^2s^{-1})	$D_{\text{eau liée}}$ (m^2s^{-1})	$D_{\text{autres espèces de fluor}}$ (m^2s^{-1})
0,50	$3,90 \cdot 10^{-11}$	$3,03 \cdot 10^{-11}$	1,29	$4,84 \cdot 10^{-10}$	$*3,11 \cdot 10^{-10}$	$*1,4 \cdot 10^{-10}$
1,00	$4,24 \cdot 10^{-11}$	$3,38 \cdot 10^{-11}$	1,25	$4,80 \cdot 10^{-10}$	$2,39 \cdot 10^{-10}$	$2,68 \cdot 10^{-9}$ $1,70 \cdot 10^{-9}$
1,50	$4,54 \cdot 10^{-11}$	$3,83 \cdot 10^{-11}$	1,19	$4,92 \cdot 10^{-10}$	$2,10 \cdot 10^{-10}$	Pas détecter
2,00	$5,84 \cdot 10^{-11}$	$4,96 \cdot 10^{-11}$	1,18	$4,80 \cdot 10^{-10}$	$2,30 \cdot 10^{-10}$	
2,50	$7,14 \cdot 10^{-11}$	$6,30 \cdot 10^{-11}$	1,13	$4,86 \cdot 10^{-10}$	$2,78 \cdot 10^{-10}$	
3,00	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{-10}$	0,96	$4,89 \cdot 10^{-10}$	$4,60 \cdot 10^{-10}$	

Tableau 2.19 : coefficients de diffusion de $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ D_+ , $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ D_- , le rapport R, HOD D_{HOD} , eau liée $D_{\text{eau liée}}$ et autres espèces de fluor $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ des systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Sur le spectre de la RMN ^1H une dimension de l'échantillon biphasique avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 0,50 \text{ M}$ ne figure pas le signal de l'eau liée. Avec la technique de ^1H DOSY RMN qui est comparable à une technique de chromatographie, ce signal apparaît à 3,54 ppm comme indiqué par le cercle noir sur la Fig 2.40 Ce signal est masqué par celui du proton en C(6)-H sur le spectre une dimension de la Fig 2.24.

Le coefficient de diffusion de $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ est toujours supérieur à celui de $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et tous les deux sont supérieurs à ceux du liquide ionique pur et augmentent lorsque la concentration $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq,init}}$ croît. Comme pour le système biphasique $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la quantité d'eau dans la phase liquide ionique augmente au fur et à mesure des échanges de matière et induit une diminution de la viscosité qui a pour effet l'augmentation de D_+ et D_- .¹¹⁸ Le rapport $R = D_+ / D_-$ diminue de 1,43 à 1,13 jusqu'à atteindre la valeur de 0,96 pour l'échantillon monophasique.

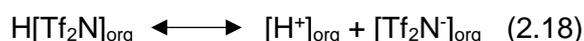
Le coefficient de diffusion de HOD reste constant pour tous les échantillons. Néanmoins sa valeur est toujours inférieure à celle mesurée dans un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ soit $2,11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.¹¹² Ses valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées avec les systèmes biphasiques $\text{HOD}/\text{HNO}_3//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $\text{HOD}/\text{HCl}//[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Dans tous les cas D_{HOD} est supérieur à D_+ , D_- et $D_{\text{eau liée}}$ sauf lorsque $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 3,00 \text{ M}$. Cette tendance est observée, à 30°C , avec $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ contenant différentes fractions molaire d'eau avec $D_{\text{HOD}} = 6,10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.¹¹⁸

Par contre $D_{\text{eau liée}}$ décroît lorsque la concentration en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ reste inférieure ou égale à 1,50 M puis augmente pour une concentration supérieure jusqu'à atteindre la valeur de D_{HOD} pour l'échantillon monophasique. La plus faible valeur de $D_{\text{eau liée}}$ correspond à l'échantillon biphasique pour $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 1,50 \text{ M}$, pour lequel la fraction molaire de l'eau est équivalente à celle de $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ dans la phase liquide ionique. $D_{\text{eau liée}} \sim D_{\text{autres espèces de fluor}}$ lorsque le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est saturé en eau. Cela est moins évident avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 0,50$ ou $1,00 \text{ M}$ car les liaisons hydrogène formées avec l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ peuvent être multiples comme le montre la Fig.2.7^{31,34,35}. HOD peut se lier avec l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ pour former l'espèce $\text{Tf}_2\text{N} - \text{H}-\text{O}-\text{D} - \text{Tf}_2\text{N}^-$ qui se déplace avec une vitesse plus rapide que les autres¹¹⁹. Néanmoins avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 0,50$, la valeur de $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ est proche du bruit de fond et cela n'est pas concluant. Avec $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 1,00 \text{ M}$, deux espèces de fluor se déplacent dix fois plus vite que l'eau liée, cela peut être $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ ou $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Dès que $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} > 1,50 \text{ M}$, plus aucun signal $D_{\text{autres espèces de fluor}}$ n'est détecté car l'eau extraite par $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ dilue toutes les espèces et a fortiori les « autres espèces de fluor » et leurs coefficients de diffusion ne peut pas être mesuré.

La solution de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 3,00 \text{ M}$ dissous $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les cations et anions diffusent avec des vitesses identiques mais environ cinq fois moins vite que HOD ou l'eau liée. Pour des solutions très diluées de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ dans l'eau, à 298 K les coefficients de

diffusion sont de $8,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ¹²⁰ et $8,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ ¹²¹ avec $R = 0,95$. Ces vitesses sont huit fois supérieures à celles mesurées dans l'échantillon monophasique.

Yu *et al* ont réalisé des mesures de conductivité, de spectroscopie infra rouge et des simulations moléculaires avec le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ contenant l'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ à différentes concentrations. Lorsque les concentrations en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ sont inférieures à 0,1 M, l'acide est complètement dissocié et les ions hydroniums libres sont solvatés par les groupes sulfonyl de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Dès que la concentration en $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ est supérieure à 0,1 M, l'acide est protoné sur son site amide ⁴². La dissociation de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ dans le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ peut être décrite par l'équation (2.18). Une simple extrapolation de la constante d'acidité mesurée dans l'eau n'est pas envisageable dans le liquide ionique.



Tant que $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} < 1,50 \text{ M}$, les espèces $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ se déplacent plus rapidement que les espèces principales. L'échange décrit par l'équation (2.14) est suffisamment lent pour mesurer les coefficients de diffusion de $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Dès que $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} > 1,50 \text{ M}$, la fraction molaire de l'eau est plus importante que celle de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ et par conséquent celle-ci dilue les espèces $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. De plus, la vitesse de la réaction décrite par l'équation (2.18) augmente et ces espèces ne peuvent être mesurées dans l'échelle de temps de la RMN. La Fig. 2.47 peut décrire l'échange entre $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ dans le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

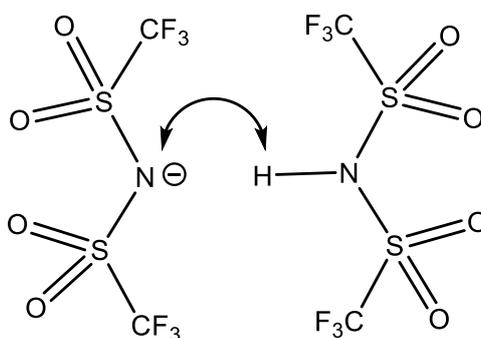


Fig 2.47 : échange du proton entre $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$.

Points à retenir avec les mesures de DOSY RMN

- ✓ **Mesures des coefficients de diffusion des espèces [C₄mim⁺], [Tf₂N⁻], eau liée, eau libre**
- ✓ **Les coefficients de diffusion de [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻] sont tous supérieurs à ceux mesurés dans [C₄mim][Tf₂N] pur et sec. Ils augmentent au fur et à mesure que la quantité d'eau dans [C₄mim][Tf₂N] croît, en lien avec la diminution de la viscosité du LI**
- ✓ **Lorsque les concentrations initiales en acides des systèmes biphasiques aqueux//[C₄mim][Tf₂N] augmente :**
 - **diminution du facteur $R = D_* / D$ de 1,43 à 0,96**
 - **l'eau libre diffuse dans la phase [C₄mim][Tf₂N] avec une vitesse constante**
- ✓ **L'eau libre est une inclusion dans le réseau du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N]**
- ✓ **L'eau liée forme des liaisons hydrogène avec l'anion [Tf₂N⁻] via ses atomes d'oxygène**



détermination de la quantité d'eau libre et liée et évaluation de l'influence des espèces extraites sur la structure du LI [C₄mim][Tf₂N]

1.4.4 Eau libre, eau liée dans la phase liquide ionique [C₄mim][Tf₂N]

L'eau extraite par [C₄mim][Tf₂N] est de l'eau « libre » avec le pic majoritaire à $\delta \approx 4$ ppm et de l'eau « liée » mise en évidence par les nouveaux signaux détectés en ¹H RMN dont le déplacement chimique dépend de la concentration initiale en acide dans la phase aqueuse. Dans tous les cas, le proton de l'eau liée est de moins en moins blindé comme le montre ses déplacements chimiques vers les hautes fréquences lorsque la teneur en eau dans la phase liquide ionique augmente.

L'eau « libre » forme des microstructures locales ou des micros poches d'eau à l'intérieur du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] ^{63,104}. Cette eau « libre » s'échange avec l'eau « liée » suivant la réaction 2.19. Ces échanges sont rapides à 298 K et ne peuvent pas être détectés par spectroscopie RMN.



En considérant que la cinétique des échanges entre les différentes espèces liées et libre est inférieure à la milliseconde et donc pas détectée avec l'échelle de temps de la RMN, implique que le coefficient de diffusion de l'eau liée est une combinaison entre le coefficient de diffusion de l'eau libre HOD et de celui de l'anion [Tf₂N⁻]. Le coefficient de diffusion observé

D_{obs} est reliée au coefficient de diffusion des espèces libre et à celui des espèces liées selon l'équation 2.20.^{63,65,122} :

$$D_{obs} = f_{libre}D_{libre} + f_{lié}D_{lié} \quad (2.20)$$

Dans notre cas, D_{obs} est $D_{eau liée}$, D_{libre} est D_{HOD} et $D_{lié}$ est D_- soit

$$D_{eau liée} = f_{libre}D_{HOD} + (1-f_{libre})D_- \quad (2.21)$$

La fraction d'eau libre est calculée selon l'équation 2.22 :

$$f_{eau libre} = \frac{D_{eau liée} - D_-}{D_{HOD} - D_-} \quad (2.22)$$

La fraction d'eau libre est représentée en fonction de la fraction molaire des anions $[Tf_2N^-]$ avec la Fig 2.48.

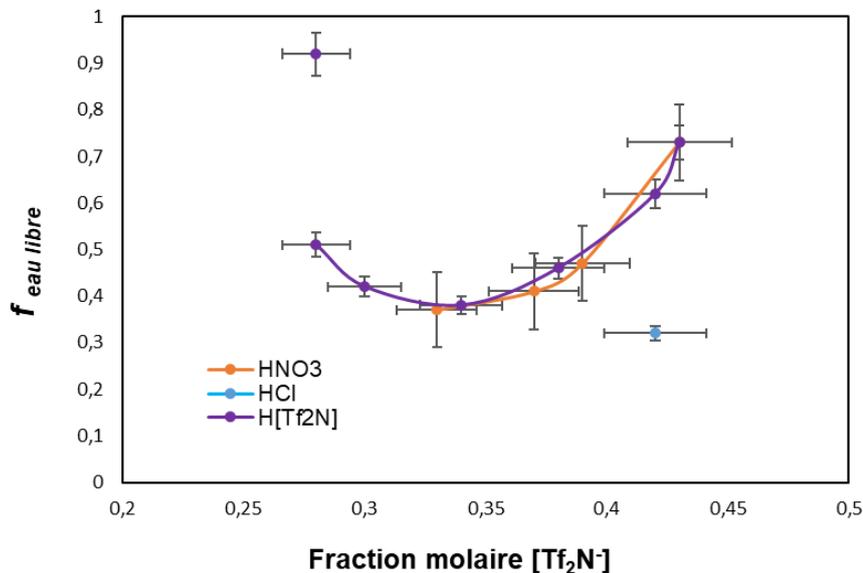


Fig 2.48 : fraction d'eau libre en fonction de la fraction molaire de $[Tf_2N^-]$ de la phase organique des systèmes biphasique HOD/HX// $[C_4mim][Tf_2N]$ avec $X = Cl, NO_3^-$ et $[Tf_2N^-]$

La fraction d'eau libre est dépendante de la fraction molaire de l'anion $[Tf_2N^-]$. L'eau libre ne forme pas de liaisons hydrogène et se déplace avec sa propre vitesse comme le montre les mesures de coefficients de diffusion. Cette fraction d'eau libre est dépendante de la concentration en eau extraite par le LI. Dans le cas de liquides ioniques solubles dans l'eau comme $[C_4mim]Cl$ ou $[C_4mim]Br$ la fraction d'eau libre diminue lorsque leurs concentrations augmentent¹²³.

1.4.5 Interactions intermoléculaires dans la phase liquide ionique [C₄mim][Tf₂N]

L'étude des systèmes biphasiques composés des acides HCl et HNO₃ et du liquide ionique [C₄mim][Tf₂N] a montré que l'effet de « salting in » est inférieur à celui de l'acide H[Tf₂N]. Ainsi, la quantité d'eau et dans une moindre mesure les ions H₃O⁺, NO₃⁻ et encore moins les ions Cl⁻ sont en très faible quantité dans le liquide ionique. Le réseau de [C₄mim][Tf₂N] est peu perturbé par la présence de ces ions. Le milieu devenant plus polaire par l'augmentation de la quantité d'eau, d'ions H₃O⁺ et NO₃⁻, les chaînes alkyles apolaires se rapprochent pour former des agrégats. La perte des effets NOE entre les protons du cycle imidazolium et ceux de la chaîne alkyl indique une augmentation de la distance entre eux.

Thomas MANGIN étudiant en au sein du Laboratoire de Modélisation et Simulations Moléculaires UMR 7140 - Chimie de la Matière Complexe, a réalisé des simulations moléculaires en lien avec cette étude, sur les systèmes biphasiques H₂O/HNO₃//[C₄mim][Tf₂N] et HOD/H[Tf₂N]// [C₄mim][Tf₂N]. Les méthodes de calculs sont décrites en note de bas de page. La Fig 2.49 montre un exemple de molécules d'acide nitrique (sous la forme HNO₃) et d'eau, extraits par le liquide ionique au cours de la simulation. Dans ce cas, le cluster composé d'une molécule de HNO₃ et de trois molécules d'eau est stabilisé par quatre cycles imidazolium et trois anions [Tf₂N⁻] qui se trouvent à moins de 4 Å (distance caractéristique observable avec les effets NOE). En revanche, dans le cas du système HOD/H[Tf₂N]// [C₄mim][Tf₂N], la présence de l'acide H[Tf₂N] induit une extraction d'eau et d'ion hydronium plus importante qu'avec l'acide nitrique comme le montre les fractions molaires (cf Tableau 2.12 pour l'acide nitrique et 2.13 pour H[Tf₂N]). Cette différence est due à un effet de salting in de l'acide H[Tf₂N]. Lors des simulations, des molécules d'acide H[Tf₂N] sont également extraites, ce qui est cohérent avec les études RMNq décrites au chapitre I. La Fig 2.50 montre une molécule H[Tf₂N]

¹ Les paramètres sont décrits pour l'eau par le modèle SPCE ¹²⁴, ceux de H₃O⁺ par le modèle de champ de forces ¹²⁵ et ceux des ions [C₄mim⁺] et [Tf₂N⁻] par le modèle de Köddermann *et al.* ¹²⁶. Les calculs sont réalisés avec une boîte de taille de 6*6*14 nm³ pendant une durée de 500 ns. Dans le cas du système biphasique aqueux H₂O/HNO₃//[C₄mim][Tf₂N] avec [HNO₃]_{aq,init} = 1 M, les calculs ont été réalisés avec 527 paires de [C₄mim][Tf₂N] et 7800 molécules d'eau. L'acide nitrique est représenté comme un mélange équimolaire de HNO₃ (104 molécules) et de H₃O⁺, NO₃⁻ (104 paires). Dans le cas du système biphasique HOD/H[Tf₂N]// [C₄mim][Tf₂N] avec H[Tf₂N]_{aq,init} = 3M les paramètres de la simulation sont identiques à ceux précédemment décrit avec cette fois-ci 572 paires [C₄mim⁺], [Tf₂N⁻] et 8199 molécules d'eau et les charges de H[Tf₂N] ont été ajustées sur le potentiel électrostatique (RESP) obtenu par calcul de mécanique quantique (DFT/B3LYP/6-31G*).

solvatée dans liquide ionique par un mélange de cation et d'anion et des molécules d'eau extraites (qui forment dans ce cas des liaisons hydrogène avec le proton de l'acide).

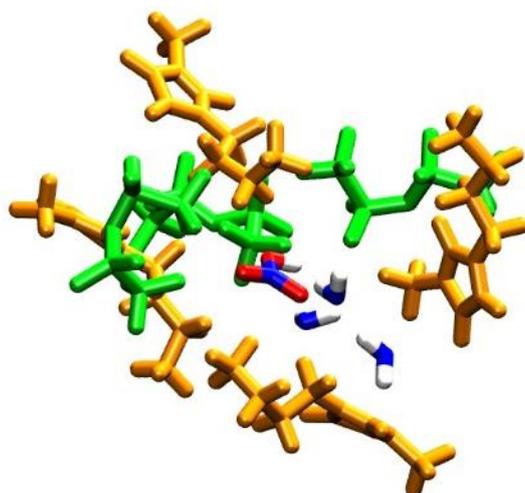


Fig 2.49 : système biphasique $H_2O/HNO_3/[C_4mim][Tf_2N]$. Vue d'un cluster $H_2O : HNO_3$ 3 :1 solvaté par le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ ($[C_4mim^+]$ en orange et $[Tf_2N^-]$ en vert).

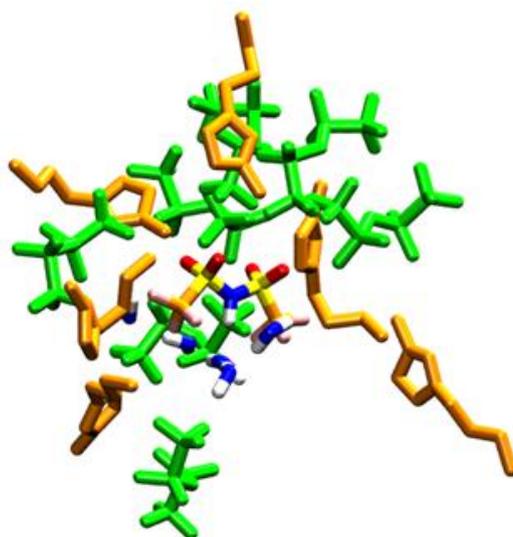


Fig 2.50 : système biphasique $H_2O/H[Tf_2N]/[C_4mim][Tf_2N]$. Vue d'un cluster $H_2O : H[Tf_2N]$ 3 :1 solvaté par le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ ($[C_4mim^+]$ en orange et $[Tf_2N^-]$ en vert).

Clark *et al* ont étudié l'hydratation et la dissociation de $H[Tf_2N]$ incorporé dans un ionomère par calculs théoriques. Une addition de trois molécules d'eau pour une molécule de $H[Tf_2N]$ implique sa dissociation spontanée. Pour quatre molécules d'eau la dissociation de $H[Tf_2N]$ va jusqu'à la séparation des paires d'ions par l'eau ⁴¹. Le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$

peut être considéré comme un ionomère, et $H[Tf_2N]$ l'inclusion. Tant que $H[Tf_2N]_{aq,init} < 1,50$ M, le nombre de molécule d'eau reste inférieure à celui des anions $[Tf_2N^-]$, ainsi seules les liaisons hydrogène entre les groupes sulfonyl et l'eau existent. Les paires d'ions entre $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ sont légèrement affectées par la présence de HOD et de $H[Tf_2N]$ dissocié ou non. Ces espèces sont des inclusions insérées dans le réseau du liquide ionique sans le déstructurer.

Dès que $H[Tf_2N]_{aq,init} > 1,50$ M, le nombre de molécules d'eau est supérieur à celui des anions $[Tf_2N^-]$ et cations $[C_4mim^+]$, tout en restant inférieur à deux molécules pour une de $[Tf_2N^-]$. De plus avec l'extraction de $H[Tf_2N]$, les espèces $[Tf_2N^-]$ et $H[Tf_2N]$ coexistent dans le liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$, même si elles ne sont pas détectées avec les mesures de DOSY RMN. Les cations et anions se déplacent avec une vitesse similaire. Le réseau du liquide ionique commence à se disloquer tandis que les cations et anions forment des clusters chargés avec l'eau liée. Ils peuvent être décrits par $(C_4mim^+, Tf_2N^-)_i, H_2O_x$ ¹²³. Dans la solution de $H[Tf_2N]_{aq,init} = 3,00$ M dissous $[C_4mim][Tf_2N]$, les cations et anions se déplacent à la même vitesse mais cinq fois moins vite que HOD ou l'eau liée. A dilution infinie, des paires d'ions 1 :1 sont formées entre les cations $[C_4mim^+]$ et les anions $[Tf_2N^-]$ ¹²⁷. Pour des solutions très diluées de $[C_4mim][Tf_2N]$ dans l'eau, à 298 K les coefficients de diffusion sont de $8,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ¹²⁰ et $8,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour $[Tf_2N^-]$ et $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour $[C_4mim^+]$ ¹²¹ avec $R = 0,95$. Cela signifie que les cations $[C_4mim^+]$ et les anions $[Tf_2N^-]$ diffusent huit fois plus vite que ceux de l'échantillon monophasique. En première approximation, les espèces qui diffusent dans l'échantillon monophasique sont plus « grosses » que celles dans les solutions à dilution infini. La relation de Stokes-Einstein équation (2.3) s'applique lorsque les molécules sont des sphères dures et qu'elles n'interagissent pas avec le solvant dans lequel elles diffusent. Dans notre cas avec l'échantillon monophasique les interactions entre le « solvant » $[C_4mim][Tf_2N]$ et les espèces qui se déplacent existent et la relation de Stokes-Einstein ne peut s'appliquer et le diamètre des clusters chargés n'est pas calculable¹¹⁴. Ces résultats expérimentaux ne permettent pas de conclure sur la structure moléculaire du liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$, en particulier est ce que les cations et anions forment des paires d'ions séparées ou non par des molécules d'eau. Les mesures des coefficients de diffusion ne permettent pas de discriminer les cations et anions des paires d'ions ou clusters, D_+ et D_- représentant une moyenne⁶⁸. Le stade final d'entière dissolution où le réseau du liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ est entièrement disloqué avec la formation de paires d'ions ou d'ions solvatés par l'eau n'est pas atteint. Des clusters chargés composés des ions $[C_4mim^+]$ et $[Tf_2N^-]$ diffuse plus lentement que celle mesurées à dilution infinie et des molécules d'eau libre se déplacent entre elles.

1.5 CONCLUSION

Différentes échelles peuvent décrire la structure du liquide ionique. Une échelle moléculaire en tenant compte de la géométrie du cation $[C_n\text{mim}^+]$ avec n variable et de celle de l'anion : sphérique, tétraédrale, octaédrale ... Une échelle nanométrique est caractérisée par les forces coulombiennes entre les ions constitutifs du liquide ionique et les liaisons de van der Waals entre les chaînes alkyles du cation. Puis un réseau mésoscopique de taille supérieure, est construit avec les liaisons hydrogènes qui forment des clusters et agrégats^{8,16}. Les résultats obtenus par simulation moléculaire sont corroborés par les techniques de spectroscopies Raman, Infra-Rouge, RMN une et deux dimensions et par des techniques de diffraction des rayons X.

Les coefficients de diffusion du cation $[C_n\text{mim}^+]$ de la série des liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 est supérieur à celui de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ lorsque $n \leq 6$ presque égale avec $n = 8$ et égal pour $n = 10$. Ces liquides ioniques avec $n = 2, 4$ sont homogènes avec une fraction d'ion libre et d'ions appariés. Lorsque n est égale à $6, 8$ et 10 , la longueur de la chaîne alkyle augmente, des régions apolaires se forment et des hétérogénéités apparaissent tous en augmentant la quantité d'ions appariés. C'est une balance des forces coulombiennes entre le cation et l'anion ainsi que les forces de van der Waals lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. L'existence des zones polaires et apolaires permet la dissolution des molécules organiques avec des chaînes carbonées de longueur variable.

Les techniques de diffraction aux rayons X, d'infrarouge, Raman et les calculs de simulations moléculaires ont été appliqués aux LI purs et sec ou saturés en eau. Cependant, aucune de ces techniques n'a été utilisées pour les phases LI des systèmes biphasiques aqueux//LI pour l'ELL des ions métalliques. Celles-ci ont été analysées par les techniques de RMN une et deux dimension en particulier la DOSY RMN. Grâce à l'effet de « salting in » plus ou moins prononcé en fonction de la nature des acides minéraux, le liquide ionique $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$, se charge avec des quantité variable en eau et dans une moindre mesure en ions H_3O^+ , nitrates et $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Les mesures de ^1H et ^{19}F RMN une dimension n'ont pas montré de différence significative de déplacement chimique des spins des cations et anions du LI ni celui de l'eau. Par contre un nouveau signal attribué à de l'eau liée a été détecté et son déplacement chimique évolue en fonction de la teneur en eau dans le LI. Une fraction de l'eau est liée par liaisons hydrogène à l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ via ses groupements sulfonyle et l'autre fraction est dite « libre » et se déplace avec sa propre vitesse qui reste identique quelle que soit le système biphasique étudié comme le montre les mesures des coefficients de diffusion. Avec les systèmes biphasiques composés des solutions d'acide chlorhydrique ou nitrique, la quantité d'eau transférée dans $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ n'est pas suffisante pour disloquer le réseau du

LI, seulement une augmentation de la distance entre les cycles imidazolium est observée. En revanche avec l'acide $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, celui-ci dissous entièrement $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ dès que sa concentration est supérieure à 3 M. Néanmoins le stade final d'entière séparation entre les ions du LI solvatés par des molécules d'eau ou formation de paires d'ions n'est pas atteint. Les mesures des coefficients de diffusion indiquent la formation de clusters solvatés par des molécules d'eau et de l'eau libre circulant entre eux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Weingärtner, H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (4), 654–670. <https://doi.org/10.1002/anie.200604951>.
- (2) Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 4 th.; Oxford University Press, 1990.
- (3) Izgorodina, E. I.; MacFarlane, D. R. Nature of Hydrogen Bonding in Charged Hydrogen-Bonded Complexes and Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (49), 14659–14667. <https://doi.org/10.1021/jp208150b>.
- (4) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19593–19600. <https://doi.org/10.1021/jp064159v>.
- (5) Muhammad, A.; Abdul Mutalib, M.; Thanapalan, M.; Man, Z.; Bustam, M. Density and Viscosity Estimation of 1-Hexyl-3-Methyl Imidazolium Based Ionic Liquids with [BF₄] and [PF₆] Anions at High Pressures. *J. Applied Sci.* **2011**, *11*. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.2452.2455>.
- (6) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (13), 6103–6110. <https://doi.org/10.1021/jp044626d>.
- (7) Dupont, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- (8) Dong, K.; Liu, X.; Dong, H.; Zhang, X.; Zhang, S. Multiscale Studies on Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 6636–6695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00776>.
- (9) Slattery, J. M.; Daguene, C.; Dyson, P. J.; Schubert, T. J. S.; Krossing, I. How to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: A Volume-Based Approach. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (28), 5384–5388. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200700941>.
- (10) Beichel, W.; Yu, Y.; Dlubek, G.; Krause-Rehberg, R.; Pionteck, J.; Pfeifferkorn, D.; Bulut, S.; Bejan, D.; Friedrich, C.; Krossing, I. Free Volume in Ionic Liquids: A Connection of Experimentally Accessible Observables from PALS and PVT Experiments with the Molecular Structure from XRD Data. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (22), 8821–8830. <https://doi.org/10.1039/C3CP43306D>.
- (11) Silva, W.; Zanatta, M.; Ferreira, A. S.; Corvo, M. C.; Cabrita, E. J. Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21* (20). <https://doi.org/10.3390/ijms21207745>.
- (12) Santos, L. M. N. B. F.; Canongia Lopes, J. N.; Coutinho, J. A. P.; Esperança, J. M. S. S.; Gomes, L. R.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. Ionic Liquids: First Direct Determination of Their Cohesive Energy. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (2), 284–285. <https://doi.org/10.1021/ja067427b>.

- (13) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4641–4644. <https://doi.org/10.1021/jp067705t>.
- (14) Triolo, A.; Russina, O.; Fazio, B.; Triolo, R.; Cola, E. D. Morphology of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Room Temperature Ionic Liquids. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457* (4), 362–365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.027>.
- (15) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (7), 3330–3335. <https://doi.org/10.1021/jp056006y>.
- (16) Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (13), 6357–6426. <https://doi.org/10.1021/cr500411q>.
- (17) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.; Xiao, D.; Jr, L. G. H.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L.; Pleckhova, N.; Seddon, K. R. Morphology and Intermolecular Dynamics of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethane)Sulfonylamide Ionic Liquids: Structural and Dynamic Evidence of Nanoscale Segregation. *J. Phys. Condens. Matter.* **2009**, *21* (42), 424121. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424121>.
- (18) Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R. Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/jz201349z>.
- (19) Shimizu, K.; Bernardes, C. E. S.; Canongia Lopes, J. N. Structure and Aggregation in the 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Ionic Liquid Homologous Series. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (2), 567–576. <https://doi.org/10.1021/jp409987d>.
- (20) Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C. Structure of Ionic Liquids of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Cations: A Systematic Computer Simulation Study. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (4), 1855–1863. <https://doi.org/10.1063/1.1635356>.
- (21) Liu, H.; Maginn, E. A Molecular Dynamics Investigation of the Structural and Dynamic Properties of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (12), 124507. <https://doi.org/10.1063/1.3643124>.
- (22) Köddermann, T.; Ludwig, R.; Paschek, D. On the Validity of Stokes–Einstein and Stokes–Einstein–Debye Relations in Ionic Liquids and Ionic-Liquid Mixtures. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (13), 1851–1858. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800102>.
- (23) Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P. Hydrogen Bonding in Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (5), 1257–1288. <https://doi.org/10.1039/C4CS00278D>.
- (24) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72* (12), 2275–2287. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/pac200072122275>.
- (25) Swatloski, R. P.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Ionic Liquids Are Not Always Green: Hydrolysis of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Green Chem.* **2003**, *5* (4), 361–363. <https://doi.org/10.1039/B304400A>.

- (26) Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. Molecular States of Water in Room Temperature Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3 (23), 5192–5200. <https://doi.org/10.1039/B106900D>.
- (27) Atanassova, M.; Mazan, V.; Billard, I. Modulating the Solubilities of Ionic Liquid Components in Aqueous–Ionic Liquid Biphasic Systems: A Q-NMR Investigation. *ChemPhysChem* **2015**, 16 (8), 1703–1711. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500071>.
- (28) Gaillard, C.; Mazan, V.; Georg, S.; Klimchuk, O.; Sypula, M.; Billard, I.; Schurhammer, R.; Wipff, G. Acid Extraction to a Hydrophobic Ionic Liquid: The Role of Added Tributylphosphate Investigated by Experiments and Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (15), 5187–5199. <https://doi.org/10.1039/C2CP40129K>.
- (29) Martins, M. A. R.; Neves, C. M. S. S.; Kurnia, K. A.; Carvalho, P. J.; Rocha, M. A. A.; Santos, L. M. N. B. F.; Pinho, S. P.; Freire, M. G. Densities, Viscosities and Derived Thermophysical Properties of Water-Saturated Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 407, 188–196. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.023>.
- (30) Widegren, J. A.; Laesecke, A.; Magee, J. W. The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2005**, No. 12, 1610–1612. <https://doi.org/10.1039/B417348A>.
- (31) Danten, Y.; Cabaço, M. I.; Besnard, M. Interaction of Water Diluted in 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Ionic Liquids by Vibrational Spectroscopy Modeling. *J. Mol. Liq.* **2010**, 153 (1), 57–66. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.07.001>.
- (32) Fong-Padrón, C.; Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodríguez-Otero, J. Water Interaction with Ion Pairs from Ionic Liquids. Computational Study and Performance Assessment of Several Common Functionals. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 593, 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.01.013>.
- (33) Konar, S.; Sharma, A.; Banerjee, S.; Ghorai, P. K.; Biswas, R. Water-Mediated Weakening of Inter-Ionic Interactions in Aqueous Mixtures of Ionic Liquid: An Investigation Combining Quantum Chemical Calculations and Molecular Dynamics Simulations. *Chemical Physics* **2019**, 524, 31–39. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.04.027>.
- (34) Sieffert, N.; Wipff, G. The [BMI][Tf2N] Ionic Liquid/Water Binary System: A Molecular Dynamics Study of Phase Separation and of the Liquid–Liquid Interface. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (26), 13076–13085. <https://doi.org/10.1021/jp061849q>.
- (35) Köddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R. The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (22), 3697–3702. <https://doi.org/10.1002/anie.200504471>.
- (36) Porter, A. R.; Liem, S. Y.; Popelier, P. L. A. Room Temperature Ionic Liquids Containing Low Water Concentrations—a Molecular Dynamics Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10 (29), 4240–4248. <https://doi.org/10.1039/B718011J>.
- (37) Kurnia, K. A.; Sintra, T. E.; Neves, C. M. S. S.; Shimizu, K.; Canongia Lopes, J. N.; Gonçalves, F.; Ventura, S. P. M.; Freire, M. G.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P.

- The Effect of the Cation Alkyl Chain Branching on Mutual Solubilities with Water and Toxicities. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (37), 19952–19963. <https://doi.org/10.1039/C4CP02309A>.
- (38) Kurnia, K. A.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Comprehensive Study on the Impact of the Cation Alkyl Side Chain Length on the Solubility of Water in Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.040>.
- (39) Kashin, A. S.; Galkin, K. I.; Khokhlova, E. A.; Ananikov, V. P. Direct Observation of Self-Organized Water-Containing Structures in the Liquid Phase and Their Influence on 5-(Hydroxymethyl)Furfural Formation in Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (6), 2161–2166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201510090>.
- (40) McCune, J. A.; He, P.; Petkovic, M.; Coleman, F.; Estager, J.; Holbrey, J. D.; Seddon, K. R.; Swadźba-Kwaśny, M. Brønsted Acids in Ionic Liquids: How Acidity Depends on the Liquid Structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (42), 23233–23243. <https://doi.org/10.1039/C4CP03217A>.
- (41) Clark, J. K.; Paddison, S. J.; Eikerling, M.; Dupuis, M.; Zawodzinski, T. A. A Comparative Ab Initio Study of the Primary Hydration and Proton Dissociation of Various Imide and Sulfonic Acid Ionomers. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (7), 1801–1813. <https://doi.org/10.1021/jp209822k>.
- (42) Yu, L.; Pizio, B. S.; Vaden, T. D. Conductivity and Spectroscopic Investigation of Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide Solution in Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (22), 6553–6560. <https://doi.org/10.1021/jp301883e>.
- (43) Fujii, K.; Fujimori, T.; Takamuku, T.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. Conformational Equilibrium of Bis(Trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion of a Room-Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (16), 8179–8183. <https://doi.org/10.1021/jp0612477>.
- (44) Giernoth, R.; Bröhl, A.; Brehm, M.; Lingscheid, Y. Interactions in Ionic Liquids Probed by in Situ NMR Spectroscopy. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 55–58. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.010>.
- (45) Pregosin, P. S. Ion Pairing Using PGSE Diffusion Methods. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49* (3), 261–288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2006.09.001>.
- (46) Weingärtner, H. NMR Studies of Ionic Liquids: Structure and Dynamics. *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.* **2013**, *18* (3), 183–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocis.2013.04.001>.
- (47) Milton Silverstein, R.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identification Spectrometrique de Composés Organiques*; De Boeck supérieur, 2007.
- (48) Liptaj, T.; Marták, J.; Schlosser, Š. NMR Study of Structural Changes of Alkyl-Phosphonium Decanoate Ionic Liquid Induced by Water and Butyric Acid Extraction. *J. Mol. Liq.* **2020**, *302*, 112573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112573>.

- (49) Garaga, M. N.; Nayeri, M.; Martinelli, A. Effect of the Alkyl Chain Length in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids on Inter-Molecular Interactions and Rotational Dynamics: A Combined Vibrational and NMR Spectroscopic Study. *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 169–177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.055>.
- (50) Castiglione, F.; Appetecchi, G. B.; Passerini, S.; Panzeri, W.; Indelicato, S.; Mele, A. Multiple Points of View of Heteronuclear NOE: Long Range vs Short Range Contacts in Pyrrolidinium Based Ionic Liquids in the Presence of Li Salts. *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 215–222. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.036>.
- (51) Mele, A.; Romanò, G.; Giannone, M.; Ragg, E.; Fronza, G.; Raos, G.; Marcon, V. The Local Structure of Ionic Liquids: Cation–Cation NOE Interactions and Internuclear Distances in Neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (7), 1123–1126. <https://doi.org/10.1002/anie.200503745>.
- (52) Lingscheid, Y.; Arenz, S.; Giernoth, R. Heteronuclear NOE Spectroscopy of Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (1), 261–266. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100622>.
- (53) Heimer, N. E.; Del Sesto, R. E.; Carper, W. R. Evidence for Spin Diffusion in a H,H-NOESY Study of Imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42* (1), 71–75. <https://doi.org/10.1002/mrc.1318>.
- (54) Avram, L.; Cohen, Y. Diffusion NMR of Molecular Cages and Capsules. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (2), 586–602. <https://doi.org/10.1039/C4CS00197D>.
- (55) Johnson, C. S. Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34* (3), 203–256. [https://doi.org/10.1016/S0079-6565\(99\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6565(99)00003-5).
- (56) Trefi, S.; Gilard, V.; Malet-Martino, M.; Martino, R. Generic Ciprofloxacin Tablets Contain the Stated Amount of Drug and Different Impurity Profiles: A ¹⁹F, ¹H and DOSY NMR Analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**, *44* (3), 743–754. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.02.031>.
- (57) Cameron, K. S.; Fielding, L. NMR Diffusion Spectroscopy as a Measure of Host–Guest Complex Association Constants and as a Probe of Complex Size. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (21), 6891–6895. <https://doi.org/10.1021/jo010081x>.
- (58) Escobar, L.; Li, Y.-S.; Cohen, Y.; Yu, Y.; Rebek Jr., J.; Ballester, P. Kinetic Stabilities and Exchange Dynamics of Water-Soluble Bis-Formamide Caviplexes Studied Using Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy (DOSY). *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (37), 8220–8225. <https://doi.org/10.1002/chem.202000781>.
- (59) Wheate, N. J.; Kumar, P. G. A.; Torres, A. M.; Aldrich-Wright, J. R.; Price, W. S. Examination of Cucurbit[7]Uril and Its Host–Guest Complexes by Diffusion Nuclear Magnetic Resonance. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (8), 2311–2314. <https://doi.org/10.1021/jp709847p>.
- (60) Ge, W.; Zhang, J. H.; Pedersen, C. M.; Zhao, T.; Yue, F.; Chen, C.; Wang, P.; Wang, Y.; Qiao, Y. DOSY NMR: A Versatile Analytical Chromatographic Tool for Lignocellulosic

- Biomass Conversion. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (3), 1193–1200. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01259>.
- (61) Macchioni, A.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, C.; Zuccaccia, D. Determining Accurate Molecular Sizes in Solution through NMR Diffusion Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (3), 479–489. <https://doi.org/10.1039/B615067P>.
- (62) Evans, R.; Deng, Z.; Rogerson, A. K.; McLachlan, A. S.; Richards, J. J.; Nilsson, M.; Morris, G. A. Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (11), 3199–3202. <https://doi.org/10.1002/anie.201207403>.
- (63) Rollet, A.-L.; Porion, P.; Vaultier, M.; Billard, I.; Deschamps, M.; Bessada, C.; Jouvencal, L. Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (41), 11888–11891. <https://doi.org/10.1021/jp075378z>.
- (64) Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S. An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses. *J. Magn. Reson.* **1995**, *115* (2), 260–264. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jmra.1995.1176>.
- (65) Cohen, Y.; Avram, L.; Frish, L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (4), 520–554. <https://doi.org/10.1002/anie.200300637>.
- (66) Pregosin, P. S. Applications of NMR Diffusion Methods with Emphasis on Ion Pairing in Inorganic Chemistry: A Mini-Review. *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55* (5), 405–413. <https://doi.org/10.1002/mrc.4394>.
- (67) Pregosin, P. S. NMR Spectroscopy and Ion Pairing: Measuring and Understanding How Ions Interact. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81* (4), 615–633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-08-06>.
- (68) Nordness, O.; Brennecke, J. F. Ion Dissociation in Ionic Liquids and Ionic Liquid Solutions. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (23), 12873–12902. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00373>.
- (69) Ueno, K.; Tokuda, H.; Watanabe, M. Ionicity in Ionic Liquids: Correlation with Ionic Structure and Physicochemical Properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (8), 1649–1658. <https://doi.org/10.1039/B921462N>.
- (70) Kirchner, B.; Malberg, F.; Firaha, D. S.; Hollóczki, O. Ion Pairing in Ionic Liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27* (46), 463002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/46/463002>.
- (71) Martínez-Viviente, E.; Pregosin, P. S. Low Temperature ¹H-, ¹⁹F-, and ³¹P-PGSE Diffusion Measurements. Applications to Cationic Alcohol Complexes. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86* (7), 2364–2378. <https://doi.org/10.1002/hlca.200390190>.
- (72) Gaillard, C.; Boltoeva, M.; Billard, I.; Georg, S.; Mazan, V.; Ouadi, A. Ionic Liquid-Based Uranium(VI) Extraction with Malonamide Extractant: Cation Exchange vs. Neutral Extraction. *RSC Adv.* **2016**, *6* (74), 70141–70151. <https://doi.org/10.1039/C6RA11345A>.

- (73) Tran, C. D.; De Paoli Lacerda, S. H.; Oliveira, D. Absorption of Water by Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Anions on Concentration and State of Water. *Appl Spectrosc* **2003**, *57* (2), 152–157. <https://doi.org/10.1366/000370203321535051>.
- (74) Harris, R. K.; Becker, E. D.; Cabral de Menezes, S. M.; Goodfellow, R.; Granger, P. NMR Nomenclature. Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (11), 1795–1818.
- (75) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (76) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>.
- (77) Babij, N. R.; McCusker, E. O.; Whiteker, G. T.; Canturk, B.; Choy, N.; Creemer, L. C.; Amicis, C. V. D.; Hewlett, N. M.; Johnson, P. L.; Knobelsdorf, J. A.; Li, F.; Lorsbach, B. A.; Nugent, B. M.; Ryan, S. J.; Smith, M. R.; Yang, Q. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (3), 661–667. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00417>.
- (78) Fizer, M.; Filep, M.; Fizer, O.; Fričová, O.; Mariychuk, R. Cetylpyridinium Picrate: Spectroscopy, Conductivity and DFT Investigation of the Structure of a New Ionic Liquid. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1229*, 129803. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129803>.
- (79) Martinelli, A.; Maréchal, M.; Östlund, Å.; Cambedouzou, J. Insights into the Interplay between Molecular Structure and Diffusional Motion in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids: A Combined PFG NMR and X-Ray Scattering Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (15), 5510–5517. <https://doi.org/10.1039/C3CP00097D>.
- (80) Umecky, T.; Saito, Y.; Matsumoto, H. Direct Measurements of Ionic Mobility of Ionic Liquids Using the Electric Field Applying Pulsed Gradient Spin–Echo NMR. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (25), 8466–8468. <https://doi.org/10.1021/jp9043946>.
- (81) Chung, S. H.; Lopato, R.; Greenbaum, S. G.; Shirota, H.; Castner, E. W.; Wishart, J. F. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Dynamics of Imidazolium Ionic Liquids with –CH₂Si(CH₃)₃ vs –CH₂C(CH₃)₃ Substituents. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4885–4893. <https://doi.org/10.1021/jp071755w>.
- (82) Almeida, H. F. D.; Freire, M. G.; Fernandes, A. M.; Lopes-da-Silva, J. A.; Morgado, P.; Shimizu, K.; Filipe, E. J. M.; Canongia Lopes, J. N.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Cation Alkyl Side Chain Length and Symmetry Effects on the Surface Tension of Ionic Liquids. *Langmuir* **2014**, *30* (22), 6408–6418. <https://doi.org/10.1021/la501308q>.
- (83) Rocha, M. A. A.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Russina, O.; Triolo, A.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F. Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (37), 10889–10897. <https://doi.org/10.1021/jp406374a>.

- (84) Pardon, A.; Bonhomme, O.; Gaillard, C.; Brevet, P.-F.; Benichou, E. Nonlinear Optical Signature of Nanostructural Transition in Ionic Liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *322*, 114976. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114976>.
- (85) Borodin, O.; Gorecki, W.; Smith, G. D.; Armand, M. Molecular Dynamics Simulation and Pulsed-Field Gradient NMR Studies of Bis(Fluorosulfonyl)Imide (FSI) and Bis[(Trifluoromethyl)Sulfonyl]Imide (TFSI)-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (20), 6786–6798. <https://doi.org/10.1021/jp911950q>.
- (86) Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Seki, S.; Fujii, K.; Suenaga, M.; Umebayashi, Y. Studies on the Translational and Rotational Motions of Ionic Liquids Composed of N-Methyl-N-Propyl-Pyrrolidinium (P13) Cation and Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide and Bis(Fluorosulfonyl)Amide Anions and Their Binary Systems Including Lithium Salts. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133* (19), 194505. <https://doi.org/10.1063/1.3505307>.
- (87) Simpson, A. J.; Woods, G.; Mehrzad, O. Spectral Editing of Organic Mixtures into Pure Components Using NMR Spectroscopy and Ultraviscous Solvents. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (1), 186–194. <https://doi.org/10.1021/ac702119d>.
- (88) Pandey, S.; Fletcher, K. A.; Baker, S. N.; Baker, G. A. Correlation between the Fluorescent Response of Microfluidity Probes and the Water Content and Viscosity of Ionic Liquid and Water Mixtures. *Analyst* **2004**, *129* (7), 569–573. <https://doi.org/10.1039/B402145M>.
- (89) Panja, S.; Mohapatra, P. K.; Tripathi, S. C.; Gandhi, P. M.; Janardan, P. A Highly Efficient Solvent System Containing TODGA in Room Temperature Ionic Liquids for Actinide Extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *96*, 289–295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.015>.
- (90) Deepika, P.; Sabharwal, K. N.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Studies on the Use of N,N,N',N'-Tetra(2-Ethylhexyl) Diglycolamide (TEHDGA) for Actinide Partitioning II: Investigation on Radiolytic Stability. *Solvent Extr. Ion. Exch.* **2011**, *29* (2), 230–246. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.539145>.
- (91) Huang, M.-M.; Jiang, Y.; Sasisanker, P.; Driver, G. W.; Weingärtner, H. Static Relative Dielectric Permittivities of Ionic Liquids at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (4), 1494–1499. <https://doi.org/10.1021/je101184s>.
- (92) Kaintz, A.; Baker, G.; Benesi, A.; Maroncelli, M. Solute Diffusion in Ionic Liquids, NMR Measurements and Comparisons to Conventional Solvents. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (39), 11697–11708. <https://doi.org/10.1021/jp405393d>.
- (93) Mazan, V.; Boltoeva, M. Y.; Tereshatov, E. E.; Folden III, C. M. Mutual Solubility of Water and Hydrophobic Ionic Liquids in the Presence of Hydrochloric Acid. *RCS Adv.* **2016**, *6* (61), 56260–56270. <https://doi.org/10.1039/C6RA06791C>.
- (94) Chen, J.-H.; Sambol, E. B.; Kennealey, P. T.; O'Connor, R. B.; DeCarolis, P. L.; Cory, D. G.; Singer, S. Water Suppression without Signal Loss in HR-MAS ¹H NMR of Cells and Tissues. *Journal of Magnetic Resonance* **2004**, *171* (1), 143–150. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmr.2004.08.009>.

- (95) Anicich, V. G.; Sen, A. D. Deuterium Exchange in the Systems of H₂O⁺/H₂O and H₃O⁺/H₂O. *Int. J. Mass. spectrom. Ion Process.* **1998**, *172* (1), 1–14. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00257-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00257-7).
- (96) Duplan, J. C.; Mahi, L.; Brunet, J. L. NMR Determination of the Equilibrium Constant for the Liquid H₂O–D₂O Mixture. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413* (4), 400–403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.07.005>.
- (97) Hlushak, S.; Simonin, J. P.; De Sio, S.; Bernard, O.; Ruas, A.; Pochon, P.; Jan, S.; Moisy, P. Speciation in Aqueous Solutions of Nitric Acid. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (8), 2853–2860. <https://doi.org/10.1039/C2DT32256K>.
- (98) Katsuta, S.; Watanabe, Y.; Araki, Y.; Kudo, Y. Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid into Various Ionic Liquids: Relationship between Extraction Efficiency and Aqueous Solubility of Ionic Liquids. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4* (2), 564–571. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00976>.
- (99) Dupont, D.; Depuydt, D.; Binnemans, K. Overview of the Effect of Salts on Biphasic Ionic Liquid/Water Solvent Extraction Systems: Anion Exchange, Mutual Solubility, and Thermomorphic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (22), 6747–6757. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02980>.
- (100) Mazan, V.; Billard, I.; Papaiconomou, N. Experimental Connections between Aqueous–Aqueous and Aqueous–Ionic Liquid Biphasic Systems. *RSC Adv.* **2014**, *4* (26), 13371–13384. <https://doi.org/10.1039/C4RA00645C>.
- (101) Joshi, R.; Pasilis, S. P. The Effect of Tributylphosphate and Tributyl Phosphine Oxide on Hydrogen Bonding Interactions between Water and the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Cation in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide. *J. Mol. Liq.* **2015**, *209*, 381–386. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.042>.
- (102) Cabrita, E. J.; Berger, S.; Bräuer, P.; Kärger, J. High-Resolution DOSY NMR with Spins in Different Chemical Surroundings: Influence of Particle Exchange. *J. Magn. Reson.* **2002**, *157* (1), 124–131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jmre.2002.2574>.
- (103) Cabrita, E. J.; Berger, S. HR-DOSY as a New Tool for the Study of Chemical Exchange Phenomena. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (13), S122–S127. <https://doi.org/10.1002/mrc.1082>.
- (104) Saihara, K.; Yoshimura, Y.; Ohta, S.; Shimizu, A. Properties of Water Confined in Ionic Liquids. *Scientific Reports* **2015**, *5* (1), 10619. <https://doi.org/10.1038/srep10619>.
- (105) Davidowski, S. K.; Thompson, F.; Huang, W.; Hasani, M.; Amin, S. A.; Angell, C. A.; Yarger, J. L. NMR Characterization of Ionicity and Transport Properties for a Series of Diethylmethylamine Based Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (18), 4279–4285. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01203>.
- (106) Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. Brønsted Acid–Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (17), 4024–4033. <https://doi.org/10.1021/jp022347p>.

- (107) Wang, M.; Jaegers, N. R.; Lee, M.-S.; Wan, C.; Hu, J. Z.; Shi, H.; Mei, D.; Burton, S. D.; Camaioni, D. M.; Gutiérrez, O. Y.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Wang, Y.; Lercher, J. A. Genesis and Stability of Hydronium Ions in Zeolite Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (8), 3444–3455. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07969>.
- (108) Semmer-Herlédan, V.; Heeribout, L.; Batamack, P.; Dorémieux-Morin, C.; Fraissard, J.; Gola, A.; Benazzi, E. Comparison of the Acid Strength of Dealuminated H-Faujasites Determined by ¹H NMR after Water Adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34* (2), 157–169. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00170-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00170-5).
- (109) Fadeeva, T. A.; Husson, P.; DeVine, J. A.; Costa Gomes, M. F.; Greenbaum, S. G.; Castner, E. W. Interactions between Water and 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (6), 064503. <https://doi.org/10.1063/1.4928065>.
- (110) Mazan, V.; Boltoeva, M. Insight into the Ionic Interactions in Neat Ionic Liquids by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. *J. Mol. Liq.* **2017**, *240*, 74–79. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.021>.
- (111) Menjoge, A.; Dixon, J.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J.; Vasenkov, S. Influence of Water on Diffusion in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Pulsed Field Gradient NMR Study. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6353–6359. <https://doi.org/10.1021/jp900902n>.
- (112) Devell, L. Measurements of the Self-Diffusion of Water in Pure Water, H₂O-D₂O Mixtures and Solutions of Electrolytes. **1962**, *16* (9), 2177–2188.
- (113) Rocha, M. A.; Shiflett, M. B. Water Sorption and Diffusivity in [C₂C₁im][BF₄], [C₄C₁im][OAc], and [C₄C₁im][Cl]. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (4), 1743–1753. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05689>.
- (114) Andanson, J.-M.; Traïkia, M.; Husson, P. Ionic Association and Interactions in Aqueous Methylsulfate Alkyl-Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *77*, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.031>.
- (115) Roth, C.; Appelhagen, A.; Jobst, N.; Ludwig, R. Microheterogeneities in Ionic-Liquid–Methanol Solutions Studied by FTIR Spectroscopy, DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (7), 1708–1717. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.201101022>.
- (116) Aguilar, J. A.; Adams, R. W.; Nilsson, M.; Morris, G. A. Suppressing Exchange Effects in Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.* **2014**, *238*, 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2013.10.018>.
- (117) Chen, A.; Shapiro, M. Nuclear Overhauser Effect on Diffusion Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (22), 5338–5339. <https://doi.org/10.1021/ja990541s>.
- (118) Yaghini, N.; Nordstierna, L.; Martinelli, A. Effect of Water on the Transport Properties of Protic and Aprotic Imidazolium Ionic Liquids – an Analysis of Self-Diffusivity, Conductivity, and Proton Exchange Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (20), 9266–9275. <https://doi.org/10.1039/C4CP00527A>.

- (119) Mazan, V.; Boltoeva, M. Aqueous Acidic Solution - Ionic Liquid Biphasic System: An Original Investigation by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 684–693. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.086>.
- (120) Heintz, A.; Lehmann, J. K.; Schmidt, E.; Wandschneider, A. Diffusion Coefficients of Imidazolium Based Ionic Liquids in Aqueous Solutions. *J. Solution Chem.* **2009**, *38* (8), 1079–1083. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9431-2>.
- (121) Sarraute, S.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H. Diffusion Coefficients of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids in Water, Methanol, and Acetonitrile at Infinite Dilution. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54* (9), 2389–2394. <https://doi.org/10.1021/je800817b>.
- (122) Lucas, L. H.; Yan, J.; Larive, C. K.; Zartler, E. R.; Shapiro, M. J. Transferred Nuclear Overhauser Effect in Nuclear Magnetic Resonance Diffusion Measurements of Ligand–Protein Binding. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (3), 627–634. <https://doi.org/10.1021/ac020563o>.
- (123) Barba, M. I.; Larrechi, M. S.; Coronas, A. Quantitative Analysis of Free Water in Ionic Liquid-Water Mixtures. *Talanta* **2019**, *199*, 407–414. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.087>.
- (124) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (24), 6269–6271. <https://doi.org/10.1021/j100308a038>.
- (125) Baaden, M.; Burgard, M.; Wipff, G. TBP at the Water–Oil Interface: The Effect of TBP Concentration and Water Acidity Investigated by Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (45), 11131–11141. <https://doi.org/10.1021/jp011890n>.
- (126) Köddermann, T.; Paschek, D.; Ludwig, R. Molecular Dynamic Simulations of Ionic Liquids: A Reliable Description of Structure, Thermodynamics and Dynamics. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (17), 2464–2470. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700552>.
- (127) Katsuta, S.; Ogawa, R.; Yamaguchi, N.; Ishitani, T.; Takeda, Y. Ion Pair Formation of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Salts in Water. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (1), 248–251. <https://doi.org/10.1021/je060369p>.

CONCLUSION GENERALE

Les liquides ioniques représentent une grande classe de solvants avec des points de fusion inférieur à 100°C. Ils sont constitués d'un cation organique associé à un anion inorganique ou organique. Leur caractère « ionique » leur confère des propriétés différentes des solvants moléculaires : le choix judicieux du cation et de l'anion permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques. Grâce à leur hydrophobicité, la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec n variable remplace avantageusement les solvants moléculaires dans les procédés d'extraction liquide/liquide des ions métalliques. Les systèmes biphasiques composés de solution d'acides HCl, HNO_3 et HClO_4 ainsi que les liquides ioniques de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$ et 10 , $[\text{Me}_3\text{BuN}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sont étudiés.

Afin de comprendre les mécanismes d'extraction liquide/liquide des ions métalliques comme les lanthanides, actinides ou thallium ; l'identification et la quantification des échanges entre les LI et les solutions aqueuses acides sont nécessaires. Les dosages des ions hydroniums et anions des acides minéraux, ainsi que l'eau dans les LI sont facilement réalisables. Néanmoins les dosages des cations et anions des LI dans les solutions acides n'étaient pas optimisés. La mise en place de la résonance magnétique nucléaire quantitative a permis de doser les cations par RMNq ^1H et les anions par RMNq ^{19}F des LI dans les solutions aqueuses acides. Plusieurs mécanismes d'échanges ont été mis en évidence, entre les LI et les solutions d'acides, un effet de « salting out » avec DCl, de « salting in » avec HClO_4 et un effet intermédiaire avec DNO_3 . Ces tendances suivent la série des anions décrite par F. Hofmeister.

La RMNq a ensuite été appliquée au dosage des cations et anion de $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ des systèmes biphasiques aqueux//LI utilisés dans les procédés de l'ELL de l'ion uranyle en milieu acide nitrique avec un ligand et du thallium en milieu acide chlorhydrique. Les nouvelles données expérimentales ont permis d'affiner notre compréhension des mécanismes et de proposer des modèles d'ELL de ces ions métalliques. Ces mesures ont montré l'importance de la nature et de la composition des systèmes biphasique aqueux//LI sur l'ELL des ions métalliques. Par la suite, la méthode de RMNq a été appliquée à l'ELL du lithium avec les systèmes biphasiques aqueux $\text{HX}//[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ à l'aide du ligand TBP dissous dans ce LI (Thèse de A. Masmoudi soutenue en décembre 2020).

Différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (diffraction aux rayons X, infrarouge, Raman...) ont été utilisées sur les LI purs ou saturés en eau. Avec les LI de la série $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ purs et secs, il a été montré que dès que $n > 6$ des hétérogénéités apparaissent due à la formation de micro domaines apolaires par les chaînes alkyles. Cette valeur a été confirmée par des mesures de Diffusion Ordered Spectroscopy RMN (DOSY RMN) où le coefficient de diffusion de $[C_n\text{mim}^+]$ est mesuré par DOSY RMN ^1H et celui de l'anion par DOSY RMN ^{19}F .

Chaque technique spectroscopique comme l'infrarouge, Raman, diffraction aux rayons X...apporte ses informations sur la structure des LI aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à des échelles nanométrique ou mésoscopique. La RMN une et deux dimensions fournit des éléments structuraux complémentaires. Comme un « puzzle » où chaque technique amène sa pièce pour constituer un schéma global sur la structure des LI. L'application de plusieurs techniques de RMN une et deux dimensions sur la phase $[C_4mim][Tf_2N]$ des systèmes biphasiques aqueux//LI, permet d'obtenir des informations supplémentaires aussi bien à une échelle moléculaire autour d'un noyau, qu'à une échelle macroscopique avec la mobilité des ions. Ainsi, les études des phases LI par RMN, des systèmes biphasiques composés des solutions acides DCI, DNO_3 à plusieurs concentrations et du liquide ionique $[C_4mim][Tf_2N]$ ont montré que l'eau, les ions D_3O^+ et nitrates sont des inclusions dans le réseau du LI sans vraiment perturber sa structure. Avec l'acide $H[Tf_2N]$, son effet de « salting in » engendre une quantité d'eau extraite qui va petit à petit disloquer le réseau de $[C_4mim][Tf_2N]$ sans pour autant aller jusqu'à la dislocation complète avec la formation de pair d'ion ou d'ions solvatés par l'eau. Dans tous les cas, une fraction de l'eau extraite est dite libre et circule à sa propre vitesse à travers le réseau de $[C_4mim][Tf_2N]$. Tandis que l'autre fraction est dite « liée » et forment des liaisons hydrogène avec les anions $[Tf_2N^-]$. La RMN une et deux dimensions appliquée à la phase LI des systèmes biphasiques aqueux//LI, a montré que l'eau extraite par le LI joue le rôle essentiel sur l'évolution de la structure du LI, par rapport aux autre espèces extraites.

Les liquides ioniques ont prouvé leur efficacité lors de l'ELL des ions métalliques tel que l'uranyle ou le thallium(III). Néanmoins, le champ d'application de l'ELL est vaste et des nouveaux sujets émergent comme le retraitement des déchets électroniques contenant des terres rares. Par ailleurs, l'utilisation des LI avec un anion contenant des atomes de fluors ne se révèle pas si « écoresponsable » du fait de la non biodégradation de l'anion. Ils peuvent être remplacés par des mélanges eutectiques plus « verts ». Ils sont composés d'une molécule donneuse de liaisons hydrogène associé à une molécule acceptrice de liaisons hydrogène. Les différentes techniques de RMN développées, peuvent être appliquées à l'étude des système biphasiques aqueux//eutectiques pour la compréhension du comportement des eutectiques vis-à-vis des solutions aqueuses acides en vue de leurs utilisations dans l'ELL et de la purification des terres rares.

ANNEXES : LISTE DES PUBLICATIONS

Insight into the Ionic Interactions in Neat Ionic Liquids by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. Mazan, V.; Boltoeva, M. *J. Mol. Liq.* **2017**, *240*, 74–79. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.021>.

Aqueous Acidic Solution - Ionic Liquid Biphasic System: An Original Investigation by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. Mazan, V.; Boltoeva, M. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 684–693. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.086>.

Aqueous N-H Acid Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide Solution - [C₄mim][Tf₂N] Ionic Liquid Biphasic System: An Original Investigation by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. Mazan, V.; Boltoeva, M. *J. Fluorine Chem.* **2021**, *245*, 109782. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109782>.



Insight into the ionic interactions in neat ionic liquids by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance



Valérie Mazan^{a,*}, Maria Boltoeva^a

^a Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 January 2017

Accepted 6 May 2017

Available online 7 May 2017

Keywords:

Ionic liquid

DOSY NMR

Self-diffusion coefficient

Ion pairing

Hydrogen bonding

ABSTRACT

In this article, the transport properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium [$C_n\text{mim}^+$] ($n = 2, 4, 6, 8$ and 10) or *N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium [$C_3C_1\text{pyrr}^+$] cations and *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide [TF_2N^-] anions were studied by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance (DOSY NMR). The self-diffusion coefficients D of the cations and anions were measured. The values of D decrease in order [$C_2\text{mim}$][TF_2N] > [$C_4\text{mim}$][TF_2N] \approx [$C_3C_1\text{pyrr}$][TF_2N] > [$C_6\text{mim}$][TF_2N] > [$C_8\text{mim}$][TF_2N] > [$C_{10}\text{mim}$][TF_2N]. For [$C_n\text{mim}$][TF_2N] with $n = 2, 4$ and 6 and [$C_3C_1\text{pyrr}$][TF_2N], the ionic liquid cation diffused faster than anion, for $n = 8$, the cation and anion diffused almost with the same speed and the cations and anions diffused together for $n = 10$. The motion of each ion of [$C_n\text{mim}$][TF_2N] and [$C_3C_1\text{pyrr}$][TF_2N] is connected with macroscopic physical properties such as viscosity, conductivity and microscopic aspects as intermolecular forces, local microstructure and dynamic heterogeneities of cations. Each coulombic force, hydrogen bonding and Van der Waals interactions play a role and the equilibrium between them is changed with the length of alkyl chain in the imidazolium-based ionic liquid.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are a wide class of salts with melting point lower than 100°C and even part of them are liquid at room temperature. ILs consist entirely of ions, namely of asymmetric bulky organic cation and organic or inorganic anion. The cations used for the preparation of common and more investigated ILs are alkyl-substituted ammonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium and pyrrolidinium [1]. Common anionic components of ILs are halides, hexafluorophosphate, tetrafluoroborate, tosylate, methanesulfonate and *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide. The physicochemical properties of ILs such as density, viscosity, and miscibility with other solvents can be adjusted by appropriate choice of cationic and anionic part of IL. Ionic liquids possess attractive physicochemical properties, such as high chemical and thermal stability [2], non-flammability [3], and very low vapour pressure [4,5] which make them a promising alternative to conventional organic solvents [6]. The ILs 1-alkyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide (henceforth indicated as [$C_n\text{mim}$][TF_2N], where $n = 2, 4, 6, 8$ and 10) and *N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide ([$C_3C_1\text{pyrr}$][TF_2N]) were studied in this work.

The physicochemical properties of ILs are connected with their structure and intermolecular interactions between each ion. The bulk

structure of ionic liquids can be seen at several scales. A microscopic scale is characterised by coulombic and Van der Waals interactions between each ion. A mesoscopic network, bigger than microscopic structure, is built by hydrogen-bond ions clusters or self-assembled nanostructure [7,8]. The structure of [$C_n\text{mim}$][TF_2N] ionic liquids was studied by molecular dynamics (MD) simulations [9]. For $n \leq 4$ a dispersed phase were described but for $n > 7$, it's a bi-continuous mesoscopic phase which was found. Russina and co-workers demonstrated the existence of structural heterogeneities at nanometre scale by small-wide angle X-ray scattering (SWAXS) in [$C_n\text{mim}$][TF_2N] ($1 \leq n \leq 10$) ionic liquids [10–12]. They observed three major peaks: one at $\approx 13\text{ nm}^{-1}$, an intermediate one centred at $\approx 9\text{ nm}^{-1}$ and a major one at $\approx 2\text{--}4\text{ nm}^{-1}$. These three peaks depict cation-anion direct contact pairs, closest cation-anion or anion-anion distances within the polar network and ion-ion distance mediated by nonpolar domains. The peak at $2\text{--}4\text{ nm}^{-1}$ was the consequence of the segregation of the alkyl chains into mesoscopic domains. For Russina and co-workers the nanosegregation of [$C_n\text{mim}$][TF_2N] ionic liquids began for $n \geq 3$. The peak observed at $\approx 13\text{ nm}^{-1}$ seems to be unaffected by the length of alkyl chain.

MD simulations demonstrated that the [$C_n\text{mim}^+$] cation is surrounded by anions and there is an anion depletion zone near the nonpolar alkyl chain which leads at a non-uniform environment around the cation [13,14]. So, Köddermann and co-workers [15] calculated by MD simulation the translational diffusion coefficient and demonstrated the existence of dynamical heterogeneities inside the bulk of [$C_2\text{mim}$][TF_2N] ionic liquid. Liu and Maginn [14] improved this idea by

* Corresponding author.

E-mail address: valerie.mazan@iphc.cnrs.fr (V. Mazan).

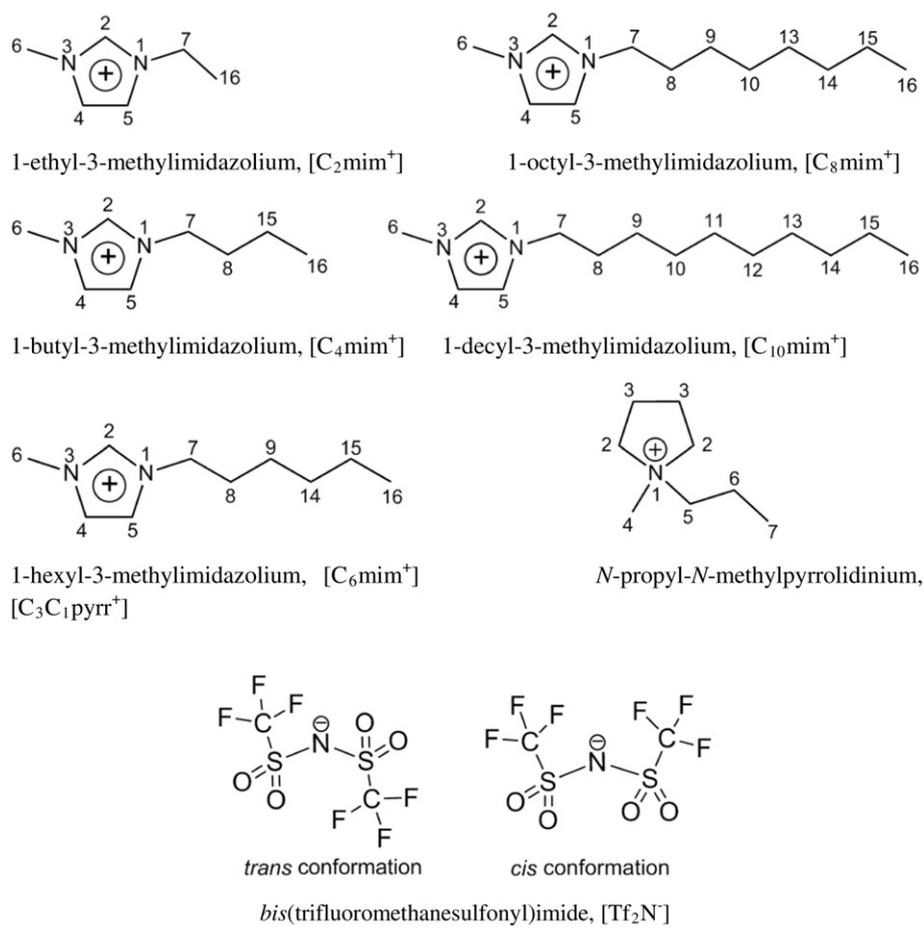


Fig. 1. Chemical structures of the ionic liquid cations and anion investigated in the present work.

studying the structure and transport properties of the $[C_nmim][Tf_2N]$ ionic liquid by MD. They showed that the cations diffuse faster than anions which revealed anisotropy in cation displacement. $[C_4mim^+]$ cation preferentially slides along the plane of the ring and along the axis of the alkyl chains.

With this consideration, how do the ions of $[C_nmim][Tf_2N]$ ($1 \leq n \leq 10$) ionic liquids move and do their motions depend on the longer of alkyl chain? The Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance (DOSY NMR) provide information on the motion of the ions of $[C_nmim][Tf_2N]$ ($1 \leq n \leq 10$) ionic liquids.

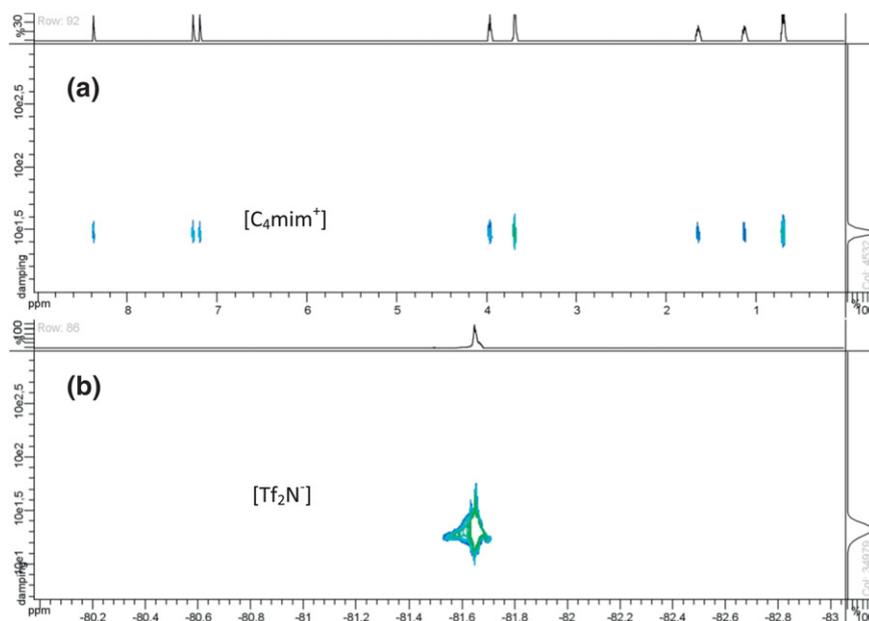


Fig. 2. 1H (a) and ^{19}F (b) DOSY spectra of neat $[C_4mim][Tf_2N]$.

DOSY NMR is a two dimensional NMR technique which gives a precise analysis of a complex mixture without any prior separation of the different components. Molecules are discriminated by their translational self-diffusion coefficient D originated from the Brownian molecular motion. DOSY NMR spectra display a frequency scale and a self-diffusion coefficient scale. Two dimension maps are obtained where each NMR

signal is correlated with one or several diffusion coefficient [16]. So each component from a mixture might be identified even if chemical shifts are similar.

In the case of $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, self-diffusion coefficients of cation and anion are measured separately, by ^1H DOSY and ^{19}F DOSY respectively. These experiments bring information on the

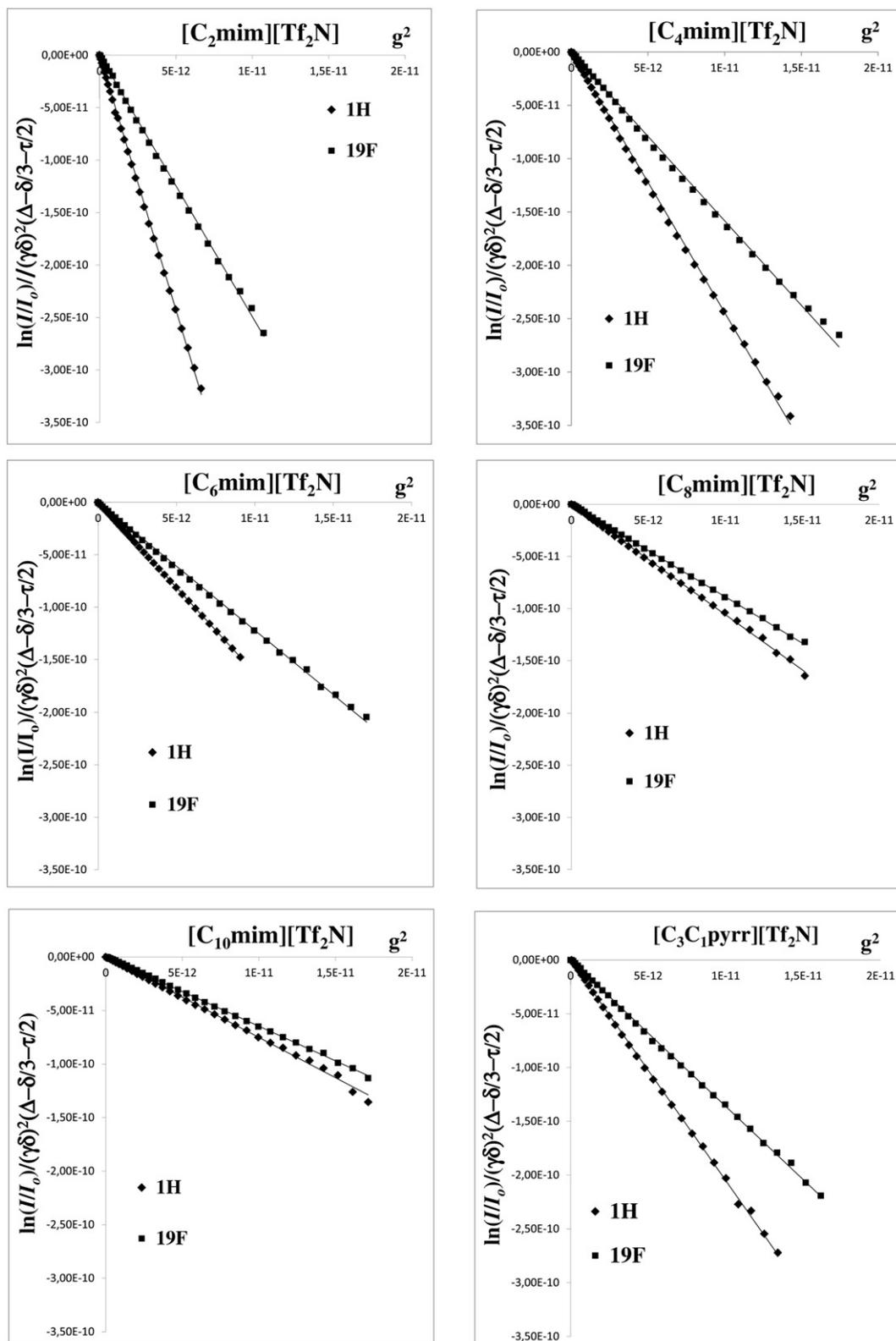


Fig. 3. Log attenuation plot of the ^1H and ^{19}F diffusion measurements for $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ or 10) and $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

motion of ionic liquids ions and their interactions between each other. In this work ^1H , ^{19}F one dimensional NMR and ^1H , ^{19}F DOSY NMR results are gathered to understand motion and interaction of each ion in neat $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, (where $n = 2, 4, 6, 8$ and 10) and $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquids.

2. Experimental

2.1. Materials

Deuterated dimethyl sulfoxide ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, Sigma-Aldrich) and deuterated chloroform (CDCl_3 , Sigma-Aldrich) were of 99 atom % purity of deuterium. High purity grade (99.5%) ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (henceforth indicated as $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, where $n = 2, 4, 6, 8$ and 10) and *N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (abbreviated as $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$) were purchased from Solvionic (Toulouse, France). The chemical structures of the ionic liquids investigated in the present work and the atom numbering of the cations are depicted in Fig. 1.

Data values of viscosity and conductivity of the ILs studied in this work are provided in Table SI 1 in supplementary information.

2.2. Sample preparation

$[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ or 10) and $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquids were dried prior to use under reduced pressure following a previously published procedure [17]. Typically, the residual water content was <0.03 wt% (0.005 mol fractions). For NMR measurements, a double sample tube was used in order to separate the IL sample and the lock solvent. The coaxial inner tube (1.4 mm I.D., 1.7 mm O.D.) was filled with a small volume of dried ionic liquid (0.1 mL). To avoid the reloading of IL sample with water from the atmosphere, the capillary tube was carefully sealed [18,19]. Then, it was inserted into the outer tube (regular 5 mm NMR glass tube) along with the deuterated solvent, namely with $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ for $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and CDCl_3 for $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid. The residual internal peaks of $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (2.50 ppm) and CDCl_3 (7.24 ppm) were used as reference chemical shifts of ^1H [20,21].

2.3. NMR measurements

^1H and ^{19}F one dimensional NMR spectra were recorded on a Bruker 300 MHz spectrometer with a 5 mm PABBO BB-1H/D Z-GRD probe. The DOSY NMR experiments were carried out on a Bruker 600 MHz spectrometer equipped with a high strength z gradient probe DOTY Scientific, developing a pulse field gradient of 500 G/cm. All NMR measurements were carried out at 298 K.

The self-diffusion coefficients, D , of each species were measured with pulsed field gradient NMR experiments. The pulse sequence used was a stimulated echo with bipolar gradients and a longitudinal eddy current delay (BPLED). The diffusion part of the spin echo signal intensity I can be expressed by [16,22–24]:

$$I = I_0 \exp\left[-(\gamma g \delta)^2 D (\Delta - \delta/3 - \tau/2)\right] \quad (1)$$

$$\ln I/I_0 = -D(\gamma g \delta)^2 g^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2) \quad (2)$$

where I_0 is the reference intensity of the echo spin signal (unattenuated intensity), I is the observed signal intensity, D is the self-diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), γ is the magnetogyric ratio of the nuclei being studied ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$) with γ ^1H 267,522,128 and γ ^{19}F 251,814,800 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$ [25], δ is the duration of the gradient pulse (s), g is the strength of gradient pulse ($\text{T} \cdot \text{m}^{-1}$ on the z axis), Δ is the diffusion time (s), τ is the delay between the two gradients of a bipolar

pulse (s). For $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion the self-diffusion coefficient, D_- was determined using ^{19}F NMR spectroscopy, and for 1-alkyl-3-methylimidazolium and *N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium cations, D_+ ^1H NMR spectroscopy was used. Thus, the self-diffusion coefficients of IL constituent anion and cation were determined individually. The experimental errors in D are estimated to be 10% and ± 0.01 ppm on the chemical shift.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the spectrum of neat $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid, in which ^1H NMR spectrum of IL cation and ^{19}F NMR spectrum of IL anion is correlated with the variation of the self-diffusion D ($\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). The bottom horizontal axis represents chemical shift of ^1H (Fig. 2a) or ^{19}F (Fig. 2b). The top horizontal and vertical inserts show the 'classic' ^1H and ^{19}F spectra, and the diffusion peaks, respectively.

The ^1H and ^{19}F DOSY spectra of the other ionic liquids studied in the present work are shown in Supporting information (Fig. SI 1 for $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 6, 8, 10$) and Fig. SI 2 for $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$). As can be seen, for all investigated ionic liquids only one diffusion value for each cation and anion were observed. At the NMR time scale the diffusion of proton and fluorine don't bring any proof of heterogeneity in size that could be due to different water or cluster/aggregates [7,8,26].

The Fig. 3 shows the experimental ^1H and ^{19}F diffusion measurements by plotting $\ln(I/I_0) / (\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)$ versus magnetic gradient g^2 for each ionic liquid $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ and 10) and $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$. As can be seen the angle between the two regression lines in the studied set of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ -based ILs decreases in order $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

The self-diffusion D_+ or D_- are the slope of the regression line $\ln(I/I_0) / (\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)$ versus magnetic gradient g^2 for each ^1H and ^{19}F spin. The self-diffusion coefficients D_+ for cation and D_- for anion of each ILs studied are displayed in Table 1. In order to evaluate different motion between cation and anion, R is defined by the ratio D_+/D_- . The Fig. 3 displays the R values of $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ and 10) as a function of the number of carbon atoms at the longer alkyl chain, n .

As can be seen from Table 1 the values of D_+ and D_- decrease in order $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] > [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Tokuda and co-workers obtained the same tendency at 30 °C [27]. Umecky and co-workers [28] measured similar values for $n = 2$ and 4 under measurement uncertainty at 25 °C. For the ionic liquids $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ with $n = 2, 4, 6$ the values of cationic self-diffusion coefficients (D_+) are higher than those of anionic self-diffusion coefficients (D_-) [27,29–31] and are almost equal for $n = 8$ and equal for $n = 10$.

The viscosity in the studied set of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ -based ILs increases in order $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Table SI 1). So the decrease of self-diffusions could be connected to the increase of the ILs viscosity as it was demonstrated [7]. Moreover, Martinelli and co-workers [32] estimated the microviscosity at the molecular level for $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ and 16). While $n < 10$ the values of microviscosity are in good agreement with macroscopic viscosity. In

Table 1

Self-diffusions coefficients D_+ for cation and D_- for anion of each ILs studied in this work and ratio R defined by D_+/D_- at 298 K.

Ionic liquid	D_+ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D_- ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	R
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$5.04 \cdot 10^{-11}$	$2.94 \cdot 10^{-11}$	1.71
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$3.00 \cdot 10^{-11}$	$2.10 \cdot 10^{-11}$	1.43
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$1.60 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-11}$	1.15
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$1.06 \cdot 10^{-11}$	$9.82 \cdot 10^{-12}$	1.08
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$9.30 \cdot 10^{-12}$	$8.80 \cdot 10^{-12}$	1.06
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$2.90 \cdot 10^{-11}$	$2.20 \cdot 10^{-11}$	1.32

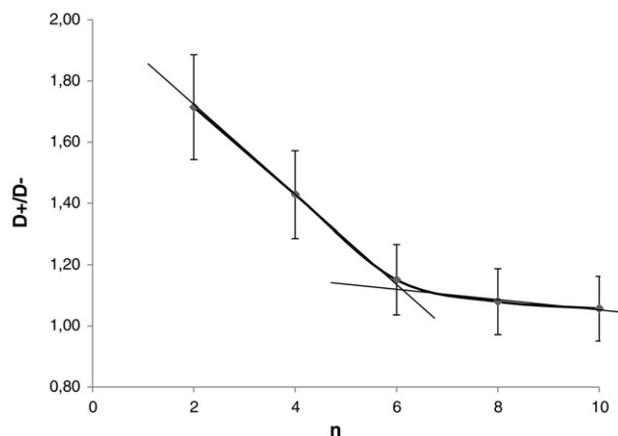


Fig. 4. R values for $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ as a function of the alkyl chain length at 298 K.

a first approximation, the comparison of the macroscopic parameters such as viscosity and conductivity with microscopic parameters as self-diffusion is in a good correlation [33].

The approximate dimensions of $[C_4\text{mim}^+]$ and $[C_6\text{mim}^+]$ cations and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion are reported by [34,35]. For $n = 2$, the cation is slightly smaller than $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion, for $n = 4$ the size is similar between cation and anion, and for $n > 6$ the cation is larger than anion. So normally for $n = 2$ and 4 the imidazolium cation should spread with the same speed that anion, and for $n > 6$ the cation should spread slower than anion. Our experimental data show that the cation diffuses faster than anion for $n = 2, 4, 6$. So the comparison of values between D_+ and D_- cannot be explained only by the size of ions in ILs. To explain this behaviour, aggregates as well as polar/apolar domains should be taken into account.

As can be seen in Fig. 4, R depends on the alkyl chain length and an inflection point is located at $n \approx 6$. This point is also called the critical alkyl chain length [36,37]. In addition to SWAXS measurements and molecular dynamic simulations, the DOSY NMR experiments showed that in the mesoscopic phase for $n > 7$ the ions of these ILs diffuse at almost the same speed. For $n = 2, 4$ and to a less extent for $n = 5$, cations diffuse quickly than anions. These results might be explained by the gradual transformation of the polar network to a mesoscopic frame with polar and non-polar domains as n increases. $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions aren't diluted in the nonpolar domains and get closer to $[C_n\text{mim}^+]$ cations [9]. As predicted by MD simulation in the case of $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [14], the $[C_n\text{mim}^+]$ cations have a higher degree of dynamic heterogeneity than $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions which leads to a faster diffusion of cations than anion.

Considering the ionic liquid $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, the positive charge is located on one nitrogen atom instead of for imidazolium ring where the charge is around five atoms [38]. The fraction of *trans* conformer form of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ is 0.468 for $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and 0.565 for $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [39]. Thus the nitrogen of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ is more reachable with $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ than $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. The cations and anions of $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ IL are more associated than $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ or $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ as the experimental data on the two regression lines $\ln(I/I_0) / (\gamma\delta)^2(\Delta - \delta/3 - \tau/2)$ versus magnetic gradient g^2 of ^1H and

^{19}F spin of $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2$ or 4) and $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ suggest. The interactions between anion and cation in IL $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ are stronger than in $[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ or $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

To get supplementary information on the intermolecular interaction between cation and anion in the ionic liquid frame, the nuclear Overhauser effect (NOE) can be used. ^1H - ^1H NOESY and ^1H - ^{19}F HOESY experiments were carried on the neat $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid. Spectra were recorded with a mixing time of 500, 150, 100, 50, 30, 10, 5, 10, and 0.1 ms. The build-up curve was not satisfactory. The high viscosity of $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ improves effects of spin diffusion [40] even with a short mixing time ≤ 50 ms [41,42]. Unfortunately, the NOE NMR experiments can't be used on neat $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquids.

^1H chemical shifts of cation and ^{19}F chemical shift of anion of each ILs studied are shown in Table 2. The n° X of carbon C(X)-H is indicated in Fig. 1. The ^1H reference is at 2.50 ppm with residual signal of DMSO for imidazolium cation. The chemical shift of fluorine is indicated for information purpose only because its chemical shift is very difficult to predict [43]. The ^1H NMR spectra are displayed in Fig. S1 3 for $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$).

For all $[C_n\text{mim}^+]$ cations, the ^1H connected at the carbon ($n^\circ 2$), between the two nitrogen atoms on the imidazolium ring, undergoes the largest down-field shift with increasing the length of the alkyl chain. Proton chemical shifts on carbon 4, 5 and 6 are down-field shifted in the same range. For the alkyl chain it is less obvious. For all ^1H (except ^1H on alkyl chain) the chemical shift values in studied set of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ -based ILs down-field in order $[C_2\text{mim}] > [C_4\text{mim}] > [C_6\text{mim}] > [C_8\text{mim}] > [C_{10}\text{mim}]$ [32]. The ^{19}F of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion are slightly impacted by the down-field shift. The ^{19}F chemical shift is -80.97 ppm for the anion of $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

The chemical shift C(2)-H, C(4)-H, C(5)-H, C(6)-H of the series $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ down-field as n increased due to the emphasise of hydrogen bond between $[C_n\text{mim}^+]$ cation and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion. The C(2)-H proton of the $[C_n\text{mim}^+]$ cation is more impacted by the H-bond than C(4)-H, C(5)-H, C(6)-H proton as the chemical shift variation of it showed. In the case of imidazolium ring the C(2)-H is known to have an acidic character, it's the main site to form hydrogen bonding. Thus the formation of hydrogen bonds is encouraged with several sites of imidazolium ring and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion [44,45]. The hydrogen bonding between $[C_n\text{mim}^+]$ cation and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion increases as n increases. The hydrogen bonding with the $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion and the inductive effect of its proximity to the imidazolium ring contributes to the chemical shift. The chemical down-field shift of the aromatic ring is mainly due to the hydrogen bonding [46].

4. Conclusion

In this work, ^1H , ^{19}F on dimensional NMR and DOSY NMR measurements on $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 6, 8$ and 10) and $[C_3C_1\text{pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ were gathered to study the motion of each ions. It was shown that the length of the alkyl chain in imidazolium ring affects the motion of each ion by the measures of self-diffusion. The imidazolium cations have higher self-diffusion coefficients than the *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide anion for $n \leq 6$ and almost equals for $n = 8$ and equal for $n = 10$. The self-diffusion depends on the

Table 2
Chemical shift for each ^1H of cation and ^{19}F of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ for imidazolium-based ILs studied in this work.

Ionic liquid	^1H NMR chemical shift								^{19}F $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$
	C(2)-H	C(5)-H	C(4)-H	C(7)-H	C(6)-H	C(8)-H	C(9-15)-H	C(16)-H	
$[C_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	7.93	6.87	6.79	3.63	3.29	/	/	0.89	-81.84
$[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	7.99	6.90	6.82	3.60	3.33	1.28	0.76	0.33	-81.69
$[C_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	8.06	6.94	6.86	3.64	3.36	1.34	0.76	0.30	-81.55
$[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	8.08	6.95	6.87	3.65	3.37	1.36	0.78	0.33	-81.49
$[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	8.11	6.96	6.89	3.66	3.39	1.38	0.82	0.37	-81.39

magnitude of the interactions between the anion and cation, local microstructure and dynamics heterogeneities. These observations are connected with the physico-chemical properties which are reported to be dependent on the alkyl chain length with an inflection point around $n = 5$ [33,36,47]. Considering microscopic phenomena, coulombic forces, hydrogen bonding and Van der Waals interactions play their roles and the equilibrium between them changes with the longer of alkyl chain in the imidazolium ring.

Acknowledgments

The authors thank Maurice Coppe for 1D NMR measurements and Dr. Lionel Allouche (Université de Strasbourg, Institut de Chimie) for fruitful discussions. Special thanks are due Dr. Bruno Vincent for 2D NMR measurements and values advices. The present work was financially supported by the Interdisciplinary Mission at the Centre National de la Recherche Scientifique of France (CNRS) in the frame of the project "PHENOM".

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.021>.

References

- [1] H. Weingartner, *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 654–670.
- [2] R.E. Del Sesto, T.M. McCleskey, C. Macomber, K.C. Ott, A.T. Koppisch, G.A. Baker, A.K. Burrell, *Thermochim. Acta* 491 (2009) 118–120.
- [3] H.-J. Liaw, S.-K. Huang, H.-Y. Chen, S.-N. Liu, *Procedia Eng.* 45 (2012) 502–506.
- [4] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nat. Lett.* 439 (2006) 831–834.
- [5] P. Wasserscheid, *Nature* 439 (2006) 797.
- [6] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, J. Chem. Technol. Biotechnol. 20 (2005) 1089–1096.
- [7] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.S.A.B. Hasan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6103–6110.
- [8] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426.
- [9] K. Shimizu, C.E.S. Bernades, J.N.C. Lopes, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 567–576.
- [10] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, J.L.G. Hines, R.A. Bartsch, E.L. Quitevis, N. Plechkova, K.R. Seddon, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 424121–424130.
- [11] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2011) 27–13.
- [12] D. Xiao, J.L.G. Hines, S. Li, R.A. Bartsch, E.L. Quitevis, O. Russina, A. Triolo, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6426–6433.
- [13] S.M. Urahata, M.C.C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 1855–1863.
- [14] H. Liu, E. Maginn, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 124507.
- [15] T. Köddermann, R. Ludwig, D. Paschek, *ChemPhysChem* 9 (2008) 1851–1858.
- [16] J.C.S. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 34 (1999) 203–256.
- [17] I. Billard, S. Georg, *Helv. Chim. Acta* 92 (2009) 2227–2237.
- [18] E. Martinez-Viviente, P. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* 86 (2003) 2364–2378.
- [19] Y. Lingscheid, S. Arenz, R. Giernoth, *ChemPhysChem* 13 (2012) 261–266.
- [20] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7512–7515.
- [21] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* 29 (2010) 2176–2179.
- [22] L. Avram, Y. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 586–602.
- [23] D. Wu, A. Chen, J.C.S. Johnson, *J. Magn. Reson.* 115 (1995) 260–624.
- [24] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int.* 44 (2005) 520–554.
- [25] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M.C.d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1795–1818.
- [26] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1649–1658.
- [27] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.S.A.B. Hasan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19593–19600.
- [28] T. Umecy, Y. Saito, H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 8466–8468.
- [29] I. Nicotera, C. Oliviero, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, S. Passerine, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22814–22819.
- [30] A. Martinelli, M. Marechal, A. Ostlund, J. Cambedouzou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5510–5517.
- [31] K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Fuji, M. Suenaga, Y. Umabayashi, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 194505.
- [32] M.N. Garaga, M. Nayeri, A. Martinelli, *J. Mol. Liq.* 210 (2015) 169–177.
- [33] J.N.A.C. Lopes, A.A.H. Padua, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3330–3335.
- [34] S. Perkin, L. Crowhurst, H. Niedermeyer, T. Welton, A.M. Smith, N.N. Gosvami, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6572–6574.
- [35] M.A. Gebbie, M. Valtiner, X. Banquy, E.T. Fox, W.A. Henderson, J.N. Israelachvili, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 24.
- [36] M.A.A. Rocha, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, O. Russina, A. Triolo, J.A.P. Coutinho, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 10889–10897.
- [37] H.F.D. Almeida, M.G. Freire, A.M. Fernandes, J.A. Lopes-da-Silva, P. Morgado, K. Shimizu, E.J.M. Filipe, J.N.C. Lopes, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, *Langmuir* 30 (2014) 6408–6418.
- [38] N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, *Green Chem.* 9 (2007) 177–183.
- [39] O. Borodin, W. Gorecki, G.D. Smith, M. Armand, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 6786–6798.
- [40] A.J. Simpson, G. Woods, O. Mehrzad, *Anal. Chem.* 80 (2008) 186–194.
- [41] N.E. Heimer, R.E.D. Sesto, W.R. Carper, *Magn. Reson. Chem.* 42 (2004) 71–75.
- [42] R. Giernoth, A. Brohl, M. Brehm, Y. Lingscheid, *J. Mol. Liq.* 192 (2014) 55–58.
- [43] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Identification spectrométrie de composés organiques*, De Boeck, 2007.
- [44] E.I. Izgorodina, D.R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 14659–14667.
- [45] P.A. Hunt, C.R. Ashworth, R.P. Matthews, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1257–1288.
- [46] S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlström, P. Johansson, Y. Ouchi, D. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9591–9601.
- [47] V. Mazan, M.Y. Boltoeva, E.E. Tereshatov, C.M. Folden, *RSC Adv.* 6 (2016) 56260–56270.



Aqueous acidic solution - ionic liquid biphasic system: An original investigation by diffusion ordered spectroscopy nuclear magnetic resonance

Valérie Mazan*, Maria Boltoeva

Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 January 2018

Received in revised form 13 August 2018

Accepted 14 August 2018

Available online 18 August 2018

Keywords:

Ionic liquid

NMR 1 and 2 dimensional

Self-diffusion coefficient

ABSTRACT

Transfers of solutes from an aqueous phase to an ionic liquid phase and vice versa has been well studied for years. On the other hand, influence of the transferred solutes on the structure of the ionic liquid phase is not yet evaluated. Therefore, we focus on the aqueous - ionic liquid biphasic system composed of two immiscible phase containing nitric or hydrochloric acid and the [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid. They have been yet examined in terms of water and acid solubility in the ionic liquid rich phase. After mixing and separation of the two phases, a part of water, H₃O⁺ and nitrates species were transferred into the [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid phase, but not chloride anions. The presence of the solutes water, H₃O⁺ and nitrates in [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid phase could modify local structure of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid. So far, our goal is to evaluate this structural change using several tools. For this, one dimensional ¹H, ¹⁹F and ¹⁵N Nuclear Magnetic Resonance, Nuclear Overhauser effect and Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance were carried out on the [C₄mim][Tf₂N] liquid ionic phase. We observed that some of water molecules were free and formed local microstructure as water pocket inside the ionic liquid frame. The others were hydrogen bonded to [Tf₂N]⁻ anions via their oxygen atoms from sulfonyl groups. The free water fraction decreased as the concentration of [HNO₃]_{aq, init} increased. In case of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid mixed with hydrochloric acid, the fraction of hydrogen bonded water molecules was more important than with nitric acid.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are good alternative to replace classical solvents in liquid-liquid extraction process because of their unique physicochemical properties like high chemical and thermal stability [1], non-flammability and very low vapor pressure [2]. As example, 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (henceforth indicated as [C_nmim][Tf₂N], where $n = 2, 4, 6, 8$ and 10), is a typical class of ILs [3–5]. Their capacity as solvents for metal extraction is a proof of the interest and show why they are studied.

Bulk structure of neat [C_nmim][Tf₂N] ($1 \leq n \leq 10$) ionic liquids was intensively studied by small-wide angle X-ray scattering (SWAXS) [6–8], by Infra-Red and Raman spectroscopies [9]. The microscopic scale was characterized by coulombic and Van der Waals interactions between each ion. Hydrogen bond, ions cluster or self-assembled nanostructure built a mesoscopic network [10,11]. For $n \leq 4$ a dispersed phase was described and for $n > 7$ a mesoscopic phase was observed with polar and non-polar domains. Transport properties of 1-alkyl-3-

methylimidazolium [C_nmim⁺] ($n = 2, 4, 6, 8$ and 10) cations and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [Tf₂N⁻] anions were studied by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance (DOSY NMR) [12,13]. Cations and anions self-diffusion coefficients D were measured. The D values decreased in order [C₂mim][Tf₂N] > [C₄mim][Tf₂N] > [C₆mim][Tf₂N] > [C₈mim][Tf₂N] > [C₁₀mim][Tf₂N]. The imidazolium cations self-diffusion coefficients were more higher than the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion for $n \leq 6$ and almost equals for $n = 8$ and equal for $n = 10$. The motion of each ion of [C_nmim][Tf₂N] was interconnected with macroscopic physical properties such as viscosity, conductivity and microscopic aspects as intermolecular forces, local microstructure and dynamic heterogeneities of cations. Considering microscopic phenomena, coulombic forces, hydrogen bonding and Van der Waals interactions played their roles and the equilibrium between them changes with the longer of imidazolium ring alkyl chain.

Aqueous - ionic liquid biphasic systems are composed of two immiscible phases as an acidic aqueous phase (nitric, hydrochloric acid ...) and an ionic liquid as [C_nmim][Tf₂N]. In our previous work [14–16], we demonstrated the partial transfer of water, H₃O⁺ and anion of acid into the ionic liquid phase despite their hydrophobicity. The partial aqueous solubility of the [C_nmim⁺] cation and [Tf₂N⁻] anion was

* Corresponding author.

E-mail address: mazan@unistra.fr (V. Mazan).

measured. The aqueous – [C_nmim][Tf₂N] ionic liquid biphasic systems are well defined considering equilibrium and transfer of ions between IL and aqueous acidic phases.

With a microscopic point of view, the presence of water and ions might affect local structure of imidazolium based ionic liquid. Sieffert and Wipff [17] and Danten et al. [18] demonstrated by molecular simulation, that water molecules were generally hydrogen-bonded to two [Tf₂N⁻] anions via their oxygen atoms in [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid. A part of water was “quasi free” and the other one could form H-bonds with [Tf₂N⁻] anions [19]. Exchange of water molecule from one anion to the other occurred within a few picoseconds. This exchange could not be seen with NMR measurements because the timescale was in the order of milliseconds. Authors calculated that the [C₄mim⁺] cations made weaker H-bond with water than [Tf₂N⁻] anions. Others DFT studies on [C₂mim][Tf₂N] suggested that water molecules was associated with the IL in two forms. One strong single H-bond to the anion while the other hydrogen atom was “quasi free” and with two H-bonds either to two anions or to one anion only (double donor) [19–21]. Kurnia et al. studied the solubility of water into imidazolium based [Tf₂N⁻] ionic liquids by an experimental and theoretical approach. They showed that the solvation of water in ILs occur mainly between IL anion [Tf₂N⁻] and water for $n \leq 6$. For $6 < n < 12$, water interacted with [Tf₂N⁻] anion and IL cation in the polar region [22,23]. To the best of our knowledge, no experimental studies by SWAXS have been carried on imidazolium based [Tf₂N⁻] ionic liquids saturated with water. Confined water and hidden water pocket was highlighted by small-angle X-ray scattering (SAXS) and small-angle neutron scattering (SANS) conducted on 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid [24].

Transport properties of [C₄mim][Tf₂N] and water system have been studied by molecular dynamics simulations [17,25] and by DOSY NMR [26]. The self-diffusion coefficients variation of each ions [C₄mim⁺] and [Tf₂N⁻] versus water amount was slightly significant until the water saturated the ionic liquid phase. Water's self-diffusion coefficient increased as the amount of water in ILs phase increased. Authors postulated that water could form micro domains in [C₄mim][Tf₂N] phase and supported the idea of free and bond water [26].

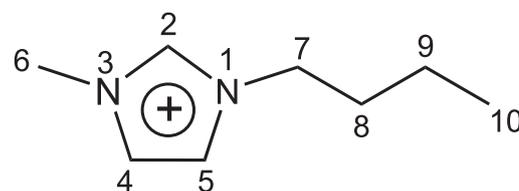
Organic phase of biphasic system, composed of [C₄mim][Tf₂N] contacted with water, nitric and hydrochloric acid solutions of required concentrations, was studied in first time by ¹H, ¹⁹F and ¹⁵N one dimensional NMR. Unfortunately, nuclear Overhauser effect measurements could not be carried on neat [C_nmim][Tf₂N] ionic liquid because of their high viscosity [12] which leads to spin diffusion. By contrast, the transfer of water into ionic liquid phase involved a decrease of ionic liquid phase viscosity [27]. So, in second time new tests of nuclear Overhauser effect measurements were carried on selected samples. In third time, the [C₄mim⁺], [Tf₂N⁻], water and H₃O⁺ ions self-diffusions coefficients were measured in [C₄mim][Tf₂N] phase. This is the first time that the results of the three methods have been collected to understand the behavior of water molecules, H₃O⁺ and nitrate species in the [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid phase.

2. Experimental

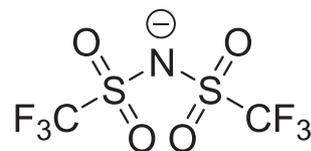
2.1. Materials

High purity grade (99.9%) ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (henceforth indicated as [C₄mim][Tf₂N]) was purchased from Solvionic (Toulouse, France). Chemical structure of the ionic liquid investigated in present work and the atom numbering of the cation are depicted in Fig. 1.

Deuterium oxide (D₂O), deuterated dimethyl sulfoxide (C₂D₆OS, [D₆]DMSO) and deuterio-nitric acid (DNO₃, 65 wt%) of analytical grade (Sigma-Aldrich) were of 99 atom % purity of deuterium. Concentrated nitric acid (HNO₃, 65 wt%) was purchased from Merck and hydrochloric acid (HCl 35 wt%) from Sigma-Aldrich. Sodium trifluoroacetate (CF₃COONa, 98%) was obtained from Alfa Aesar. Deionized water



1-butyl-3-methylimidazolium, [C₄mim⁺]



bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [Tf₂N⁻]

Fig. 1. Chemical structure of ionic liquid cation and anion used in present work.

(ELGA PURELAB DV25) with a specific resistance of 18.2 MΩ·cm was used to prepare the nitric and hydrochloric acid solutions.

2.2. Sample preparation

An aliquot of aqueous nitric or hydrochloric acid solution of required concentration was placed in an Eppendorf test tube (2 mL) together with neat [C₄mim][Tf₂N] (organic-to-aqueous phase ratio of 1:1) [28]. Volume of ionic liquid was accurately evaluated from the mass by using the density of dry [C₄mim][Tf₂N] (1.43 g·cm⁻³ at 25 °C [29]). Aqueous solutions containing 4.0, 5.3 and 7.2 M nitric acid ([HNO₃]_{aq, init}) and 2.0 and 4.0 M deuterio-nitric acid were prepared by diluting HNO₃ or DNO₃ with D₂O, respectively. Aqueous solution containing 7.15 M hydrochloric acid was prepared by diluting concentrated HCl with D₂O ([HCl]_{aq, init}). 1.144 g of [C₄mimTf₂N] corresponding 0.8 mL was precisely weighted (Sartorius, BP 2215 model with an accuracy of ±0.1 mg) and 0.8 mL of nitric or hydrochloric acid solution was added. Tubes were agitated during 3 h on a mechanical shaker (IKA vibrax VXR basic) at $t = 23 \pm 2$ °C, at atmospheric pressure. Then, the samples were centrifuged for 4 min at 7000 rpm (Micro Star 12, VWR) and phases were separated. ILs phases were collected to be analyzed by NMR.

NMR measurements required a double sample tube was used in order to separate the IL sample and the lock solvent. The coaxial inner tube (1.4 mm I.D., 1.7 mm O.D.) was filled with a small volume of ionic liquid (0.1 mL) and it was carefully sealed [30,31]. Then, the capillary tube was inserted into outer tube (regular 5 mm NMR glass tube) along with the deuterated solvent, namely with [D₆]DMSO/CF₃COONa. Residual internal peaks of [D₆]DMSO (2.50 ppm) was used as ¹H chemical shifts reference [32, 33], while the ¹⁹F chemical shifts were referenced to the peak of CF₃COONa dissolved in [D₆]DMSO (−74.00 ppm) [34]. Quantity of CF₃COONa in [D₆]DMSO was approximately equal to the mole number of [Tf₂N⁻] anions in the capillary insert.

2.3. NMR measurements

NMR acquisition method was described in our previous work [12] on neat ionic liquid. The same method was used on biphasic samples. Briefly, the one dimensional spectra of ¹H and ¹⁹F were recorded on a Bruker 300 MHz instrument with a 5 mm PABBO BB-1H/D Z-GRD probe. The chemical shift uncertainty measurement was ±0.01 ppm.

DOSY NMR experiments were carried out on a Bruker 600 MHz spectrometer equipped with a high strength z gradient probe DOTY Scientific, developing a pulse field gradient of 500 G/cm. Self-diffusion coefficients, *D*, of each species were measured with pulsed field gradient

NMR experiments. Pulse sequence used was a stimulated echo with bipolar gradients and a longitudinal eddy current delay (BPLED) [35–37].

The $[C_4mim]^+$ self-diffusion coefficient was measured by 1H NMR and named D_+ and the one of water D_{HOD} . The $[Tf_2N]^-$ self-diffusion coefficient was measured via ^{19}F DOSY NMR and named D_- . Thus, the self-diffusion coefficients of IL constituent anion and cation were determined individually. The experimental errors in D were estimated to be 10%. R was defined by the ratio D_+ divided by D_- [12].

One dimensional ^{15}N spectra, two dimensional 1H – ^{15}N Heteronuclear Multiple Quantum Coherence HMQC and 1H – 1H Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy NOESY spectra were recorded on a Bruker 500 MHz avance III HD instrument equipped with a 5 mm cryo probe BBO on selected samples. All NMR measurements were carried out at 298 K.

2.4. Other analytical measurements

The protons' aqueous concentration was determined by acid-base titration (SCHOTT instrument Titroline easy) using NaOH standard solutions (Carlo Erba). Total water content in the ionic liquid phase was determined by the coulometric Karl-Fisher technique (Hydranal®-Coulomat E, Fluka) [12]. Measurements uncertainties were 2% in the molar concentration of H^+ or D^+ in aqueous phase and 5% on the molar fraction of water in ILs phases.

3. Results and discussion

NMR measurements for $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid phase contacted with aqueous acidic phases are divided in three parts. First part shows the 1-dimensional NMR results of 1H , ^{19}F and ^{15}N spin. Second part describes the NOE effects observed on a selection of samples. Third part presents the results of DOSY NMR.

3.1. Sample composition

Four types of liquid-liquid extraction experiments were performed by mixing neat $[C_4mim][Tf_2N]$ organic phase with aqueous solution containing:

- 0.50 H_2O /0.50 D_2O in v/v named HOD
- Deuterated nitric acid in D_2O at 1.99 and 3.91 M
- Nitric acid in D_2O at 4.00, 5.28 and 7.22 M
- Hydrochloric acid in D_2O at 7.14 M.

In the aqueous phase, only primary isotopic exchange processes are taken in account [38] (before contact with ionic liquid phase), the equilibria can be described by the following reactions:



The dissociation of nitric and hydrochloric acid is taken in account:



Speciation in aqueous solution of nitric acid was studied by Raman spectroscopy [39]. Three species of nitric acid were highlighted, free nitrate ions, ion pairs and neutral HNO_3 molecules. For $[HNO_3]_{aq, init} < 2$ M free nitrates species were predominant, in a range of 3–8 M the quantity of ion pairs is double as many than HNO_3 molecules. Table SI 2 gives the molar concentration of each nitric acid species in aqueous solution for $[HNO_3]_{aq, init} = 4, 5$ and 7.12 M.

Thus H_2O , D_2O , HOD, H_2DO^+ , HNO_3 , NO_3^- , Cl^- and H_3O^+ existed in aqueous phase and equilibria were reached very quickly [40]. The use

of H_2O only, yields to a broad signal of water which could overlap others signals and disturbed the NMR measurements. The biphasic system is noted as HOD/ HNO_3 // $[C_4mim][Tf_2N]$, or HOD/ HCl // $[C_4mim][Tf_2N]$ following the aqueous phase initial composition. The two immiscible phases, acidic aqueous and ionic liquid were contacted and separated.

Despite the $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid hydrophobicity, water saturates the organic phase [41]. In our previous works [14,15], the partial solubility of $[C_4mim][Tf_2N]$ in aqueous nitric acid phase and the transfer of water with a small amount of HNO_3 in IL phase was demonstrated. Samples were chosen according to the solubility curve of $[C_4mim][Tf_2N]$ in aqueous nitric acid solution. Neat $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid contacted with hydrochloric acid solution was saturated with water and only a tiny part of H_3O^+ was transferred into the ionic liquid phase. Chloride anions were not extracted by the organic phase [16]. From these known results, the composition of aqueous phases and mole fraction of all entities presented in ILs phase after liquid-liquid extraction are described in Table 1.

The use of nitric acid solutions with increasing concentrations promoted the transfer of water molecules, H_3O^+ and nitrates species in the ionic liquid phase during mixing between the two phases. In our previous work [15] quantities transferred into the ionic liquid phase was determined as a function of the acid nitric initial concentration in aqueous phase. Table 1 displays the values of initial and final concentration of HNO_3 or DNO_3 in deuterated aqueous phase, the HOD, H^+/D^+ and nitrate species ions concentration transferred in IL phase. The H_3O^+ ion amount into ionic liquid phase is slightly lower than the nitrates species and one nitrate anion is extracted with three molecules of HOD by $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid. The water amount in the ionic liquid phase increases drastically when $[C_4mim][Tf_2N]$ is mixed with increasing nitric acid concentrations. For $[HNO_3]_{aq, init} = 7.22$ M, the HOD mole fraction extracted reaches almost $[C_4mim]^+$ and $[Tf_2N]^-$ anion mole fraction. Considering the molar fraction, the main species in ionic liquid phases are $[C_4mim]^+$ cation, $[Tf_2N]^-$ anion and HOD. The HOD concentration is *ca* 5 times higher than the mole fraction of H_3O^+ and acid anion. Minor species are H_3O^+ and nitrates whatever initial nitric acid concentration. In the case of hydrochloric acid, the ionic liquid phase contains only water, $[C_4mim]^+$ cations and $[Tf_2N]^-$ anions.

3.2. 1H , ^{19}F and ^{15}N 1D NMR measurements

1H 1D NMR spectra of ionic liquid phases contacted with several nitric acid solutions, were recorded. The $[D_6]DMSO$ residual Internal peak (2.50 ppm) was used as 1H chemicals shifts reference. Fig. 2 shows the 1H 1D spectra of $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid phase mixed with HNO_3 in deuterated water for each initial concentration.

$[C_4mim]^+$ cation chemicals shifts are given in Table SI 1. For all samples, $[C_4mim]^+$ proton chemical shift stayed constant. Water 1H NMR signal which was transferred into ionic liquid phase is located at ≈ 4.00 ppm [42,43]. It is slightly shielded in comparison to the usual water chemical shift at 4.79 ppm [33]. An additional peak appears at 2.38 ppm for the sample $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid saturated with HOD. This peak doesn't exist with neat $[C_4mim][Tf_2N]$ [12]. The $[C_2mim][Tf_2N]$ ionic liquid 1H spectrum containing 1.0 M of water showed a peak at 2.82 ppm [44]. In the case of $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid mixed with HNO_3 in deuterated phases with initial concentration at 4.00, 5.28 and 7.22 M, the additional proton peak appears at 5.12, 5.88, and 6.67 ppm respectively as Fig. 2 shows. In the case of ionic liquid phase contacted with HCl 7.14 M the chemical shift of this proton is 5.40 ppm as shown in Fig. SI 1.

A part of water which was extracted by ionic liquid phase, creates local microstructure or water pocket and could be considered as 'quasi free' [26,45]. Water could also be considered as an inclusion in the ionic liquid $[C_4mim][Tf_2N]$ supramolecular network [46]. Its 1H NMR chemical shift is 4 ppm. The other part of water is bonded and its chemical shift varies with the amount of water extracted by $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid. Thus, the protons signals at 5.12, 5.88, 6.67 and 5.40 ppm

Table 1
Samples composition of aqueous and ILs phases.

Composition of aqueous phases			Composition of [C ₄ mim][Tf ₂ N] phases [14,15]				
Acid used	[Acid] _{aq, init} M	[H ⁺ /D ⁺] _{aq, eq} M	Mole fraction of H ⁺ /D ⁺	Mole fraction of acid anion	Mole fraction of HOD	Mole fraction of [C ₄ mim ⁺]	Mole fraction of [Tf ₂ N ⁻]
/	0	pH = 6.01	/	/	0.13	0.43	0.43
DNO ₃ in D ₂ O	1.99	1.98	/	/	0.13	0.43	0.43
	3.91	3.62	0.03	0.05	0.16	0.37	0.37
HNO ₃ in D ₂ O	4.00	3.75	0.03	0.05	0.16	0.37	0.37
	5.28	4.91	0.04	0.06	0.19	0.35	0.35
	7.22	6.71	0.05	0.08	0.25	0.31	0.31
HCl in D ₂ O	7.14	6.98	0.02	/	0.13	0.43	0.43

for [HNO₃]_{aq, init} = 4.00, 5.28, 7.22 M and [HCl]_{aq, init} = 7.14 M, are assigned to bound water. Under this hypothesis, exchanges described by the equilibria (1), (2), (3) or (4) could be considered inside water pocket with several equilibria constants. One more reaction is added by the exchange between water free and bonded inside ionic liquid phase:



The nitrates and H₃O⁺ amount are minor compared to the one of water. So equilibria (1) and (5) are predominant.

¹⁹F 1D NMR spectra on the same ionic liquid phases were recorded. The reference was CF₃COONa dissolved in DMSO. The —CF₃ chemical shift was set at −74.00 ppm [34]. The —CF₃ chemical shift from [Tf₂N⁻] anion was ca. −80.60 ppm and the fluorine signal was a singlet for each sample. There were no displacements of the —CF₃ chemical shift from [Tf₂N⁻] anion. They were not disturbed by the addition of water, H₃O⁺ or nitrates ions into ionic liquid phase due to their incapacity to make H-bonds.

¹⁵N 1D NMR measurements were carried out on ionic liquid phase from HOD/[C₄mim][Tf₂N] and HOD/HNO₃/[C₄mim][Tf₂N] with [HNO₃]_{aq, init} = 7.22 M biphasic system as well as Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC) experiments to assign nitrogen of imidazolium ring. Spectra are shown in Figs. SI 2, SI 3 and SI 4. Nitrogen signals are well identified and an additional signal appears for the ionic liquid phase mixed with HNO₃ 7.22 M due to the partial transfer of nitrate into it. Table 2 depicts values of ¹⁵N chemical shift. The low value of the magnetogyric ratio [47] and the very slow relaxation time of ¹⁵N [34] imply very weak signals. It is not possible to measure peak area and to perform NOE measurements.

Table 2
¹⁵N chemical shift of the [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid phase contacted with [HNO₃]_{aq, init} = 0 and 7.22 M.

[C ₄ mim][Tf ₂ N] ionic liquid phase	δ ppm ¹⁵ N nitrates species	δ ppm ¹⁵ N(1)	δ ppm ¹⁵ N(3)	δ ppm ¹⁵ N (Tf ₂ N ⁻)
[HNO ₃] _{aq, init} = 0 M	/	184	171	140
[HNO ₃] _{aq, init} = 7.22 M	347	184	171	139

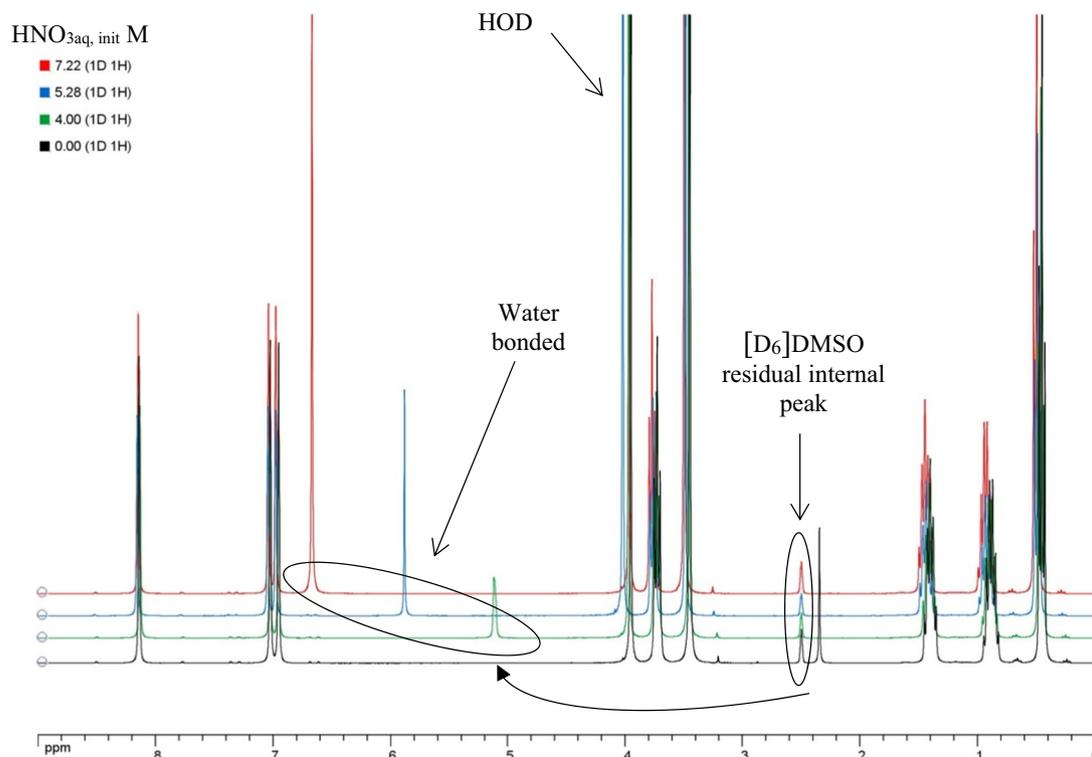


Fig. 2. ¹H 1D spectra of ionic liquid phase from HOD/HNO₃/[C₄mim][Tf₂N] biphasic system. [HNO₃]_{aq, init} = 0.00 M (black), 4.00 M (green), 5.28 M (blue) and 7.22 M (red).

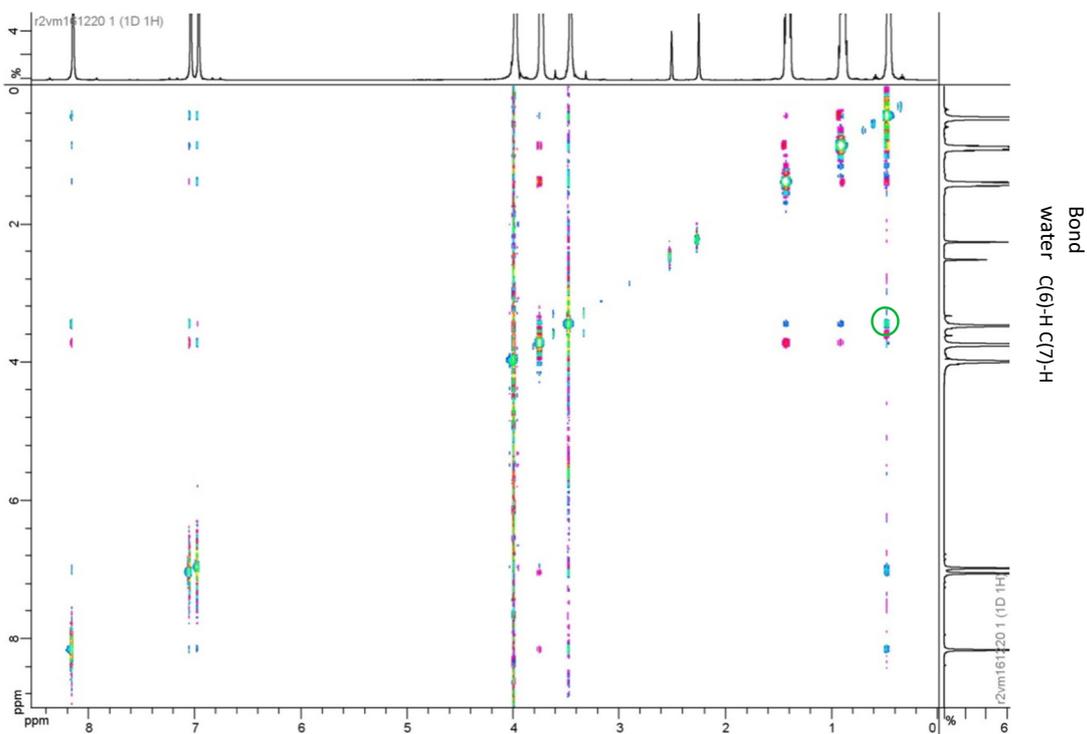


Fig. 3. ^1H – ^1H NOESY spectrum of ionic liquid phase from HOD// $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ biphasic system. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

3.3. Nuclear Overhauser effect

In our previous work [12], ^1H – ^1H NOESY and ^1H – ^{19}F HOESY NMR spectra were recorded on neat ionic liquid phase. The spin diffusion

through the molecule due to the high viscosity of the ionic liquid prevented the realization of measurements in NOE NMR [48]. By transfer of water into ionic liquid phase, the viscosity decreased [27]. So new tests were carried on ionic liquid phase from HOD// $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and

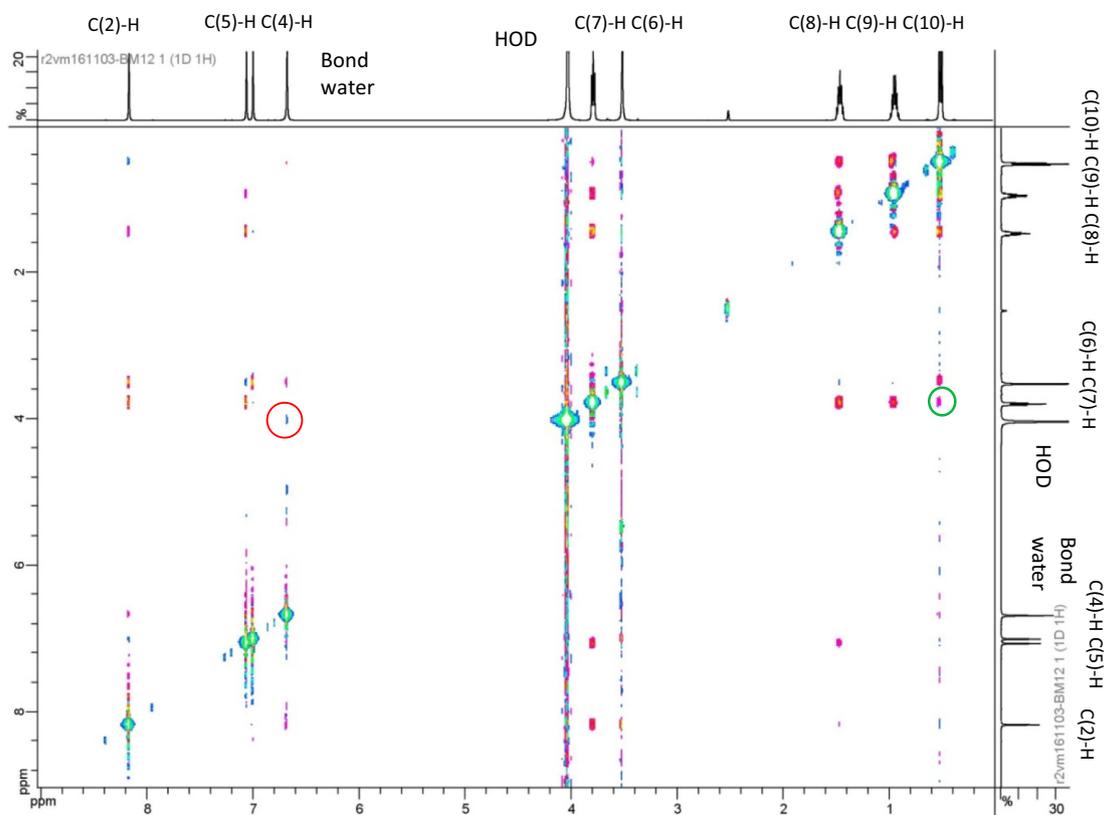


Fig. 4. ^1H – ^1H NOESY spectrum of ionic liquid phase from HOD/ HNO_3 // $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ biphasic system. The HNO_3 initial concentration is 7.22 M.

HOD/HNO₃//[C₄mim][Tf₂N] with [HNO₃]_{aq, init} = 7.22 M biphasic system. Figs. 3 and 4 shows ¹H–¹H NOESY spectra with correlation cross peak of cation spin and HOD free or not. The top horizontal and vertical inserts show ‘classic’ ¹H spectra of [C₄mim⁺] cation and atom numbering. Positive levels are in blue and green, negative levels are in red. Plots located on the diagonal straight line are positives and on either side of it, plots are positives and negatives. In the case of a system without spin diffusion, all signals outside the diagonal are signs contrary to those situated on the diagonal. So, diffusion spin seems to be always significant in [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid phase saturated with HOD or mixed with [HNO₃]_{aq, init} = 7.22 M and it is impossible to calculate inter molecular distance.

Nevertheless, in the case of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid saturated with HOD, ¹H C(4)—H, ¹H C(5)—H and ¹H C(2)—H correlates with ¹H of alkyl chain, ¹H C(6)—H and ¹H C(7)—H. Another interesting correlation shows the spatial proximity between ¹H C(6)—H and ¹H C(10)—H (green circle in Fig. 3). NOE measurements exhibit a head – to – tail rather than head – to – head aggregation motives of [C₄mim⁺] cations [49]. There is no correlation observed between the bound water proton and the [C₄mim⁺] cation proton. Fig. 5 describes a schematic view of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid frame saturated with water.

In the case of HOD/HNO₃//[C₄mim][Tf₂N] with [HNO₃]_{aq, init} = 7.22 M biphasic system, as shown in Fig. 4, NOE cross-peaks (green circle) are clearly detected between ¹H C(6)—H and ¹H C(10)—H. In other way this signal indicates a spatial proximity between N—CH₃ and methyl from the alkyl chain of [C₄mim⁺] cation. Intensity of cross-peak between imidazolium rings ¹H C(2)—H, ¹H C(5)—H, ¹H C(4)—H and alkyl chain ¹H C(8)—H, ¹H C(9)—H, ¹H C(10)—H is less important than with ionic liquid phase saturated with water. That means the distance between the [C₄mim⁺] cations imidazolium rings increases slightly. The [C₄mim⁺] cations seem to be placed in single file and water inserts between imidazolium rings as shown the Fig. 6.

The linked water proton at 6.67 ppm correlates slightly with ¹H C(10)—H and ¹H C(6)—H. However, a correlation peak is clearly detected between proton from bound water and from HOD (red circle in Fig. 4). This shows exchange between linked water and free water as described by reaction (5).

In both cases, ¹H C(7)—H correlates with ¹H C(8)—H, ¹H C(9)—H, ¹H C(10)—H of the imidazolium alkyl chain. The cross peak intensity decreases along the alkyl chain, as Figs. 3 and 4 shows. So, the alkyl

chain stays stretch instead of curling up whatever the water mole fraction in ionic liquid phase.

The loss of correlation between the imidazolium ring protons means an increase in the intermolecular distance between them. Nevertheless, there remains a spatial proximity between the methyl group N—CH₃ proton and those of methyl group connected at the end of carbon chain. The water mole fraction increasing and the partial transfer of ions H₃O⁺ and NO₃[−] cause [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid network to swell while retains the head – to – tail pattern of [C₄mim⁺] cation [23].

In the case of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid saturated with water, no correlation has been observed between bound water and cation. On the other hand, in the case of ionic liquid mixed with [HNO₃]_{aq, init} = 7.22 M, correlation peaks are observed between bound water and [C₄mim⁺] methyl groups protons. This implies a gradual solvation of the cations with water molecules. Moreover, a correlation cross-peak is observed between bound water and HOD (red circle in Fig. 4). This implies a spatial proximity of <5 Å between HOD and linked water. This correlation reinforces the idea of exchange between bound water and free water as described in Eq. (5).

3.4. Transport properties of ionic species and ionic interactions

Diffusion NMR measurements were carried out on ionic liquid phase contacted with HOD, nitric or hydrochloric acid. The [C₄mim⁺] cations self-diffusions D_+ , [Tf₂N[−]] anions D_- and values of ratio $R = D_+/D_-$ are reported in Table 3. All self-diffusion coefficients D_+ and D_- in ILs phases from biphasic samples are higher than pure and dried [C₄mim][Tf₂N] ($D_+ = 3.00 \cdot 10^{-11}$ and $D_- = 2.10 \cdot 10^{-11}$ m² s^{−1}) [12]. As can be seen in Table 3, the D_+ values are always higher than those of D_- regardless of the initial acid concentration in the aqueous phase. The R value with pure and dried [C₄mim][Tf₂N] is 1.43 [12]. The ratio R decreases with the increase of the nitric acid initial concentration. In the case of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid mixed with [HCl]_{aq, init} = 7.14 M, the ratio R is 1.28, minor value than for neat [C₄mim][Tf₂N]. The diffusivities of ionic liquid cation and anion increase upon addition of water, which is rationalized by an overall decrease of viscosity [27,50,51].

The HOD self-diffusion D_{HOD} at $\delta = 4$ ppm is easily detected. Proton signals at 5.12, 5.88 and 6.67 ppm for each nitric acid initial concentration in the deuterated phase and at 5.4 ppm in the case of hydrochloric acid are correctly identified. These chemical shifts are attributed to the

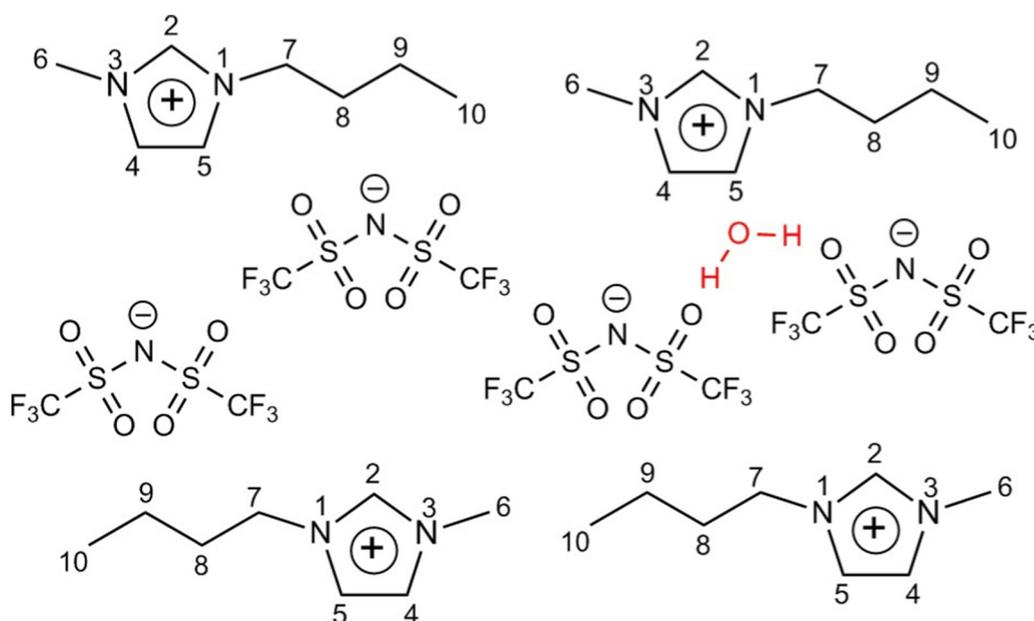


Fig. 5. A schematic view of the [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid frame saturated with water.

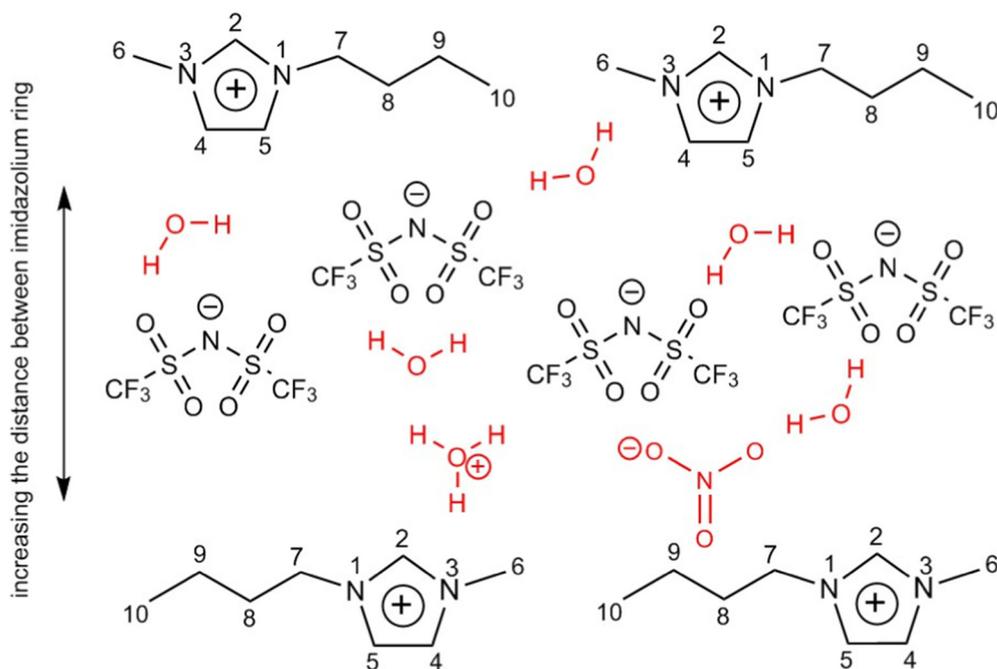


Fig. 6. A schematic view of the $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid frame contacted with $[HNO_3]_{aq, init} = 7.22$ M.

protons of bound water molecules. Self-diffusion coefficient $D_{bond\ water}$ is reported in Table 3. Some signals are observed on ^{19}F spectra and self-diffusion coefficient $D_{other\ ^{19}F\ species}$ could be measured. The Table 3 depicts the entire self-diffusion coefficient of all spots identified on 1H and ^{19}F DOSY spectra.

Fig. 7 shows the spectrum of sample HOD// $[C_4mim][Tf_2N]$, in which 1H NMR spectrum of IL cation and ^{19}F NMR spectrum of IL anion are correlated with the variation of self-diffusion D ($\mu m^2\ s^{-1}$). The bottom horizontal axis represents chemical shift of 1H (Fig. 7a) or ^{19}F (Fig. 7b). The top horizontal and vertical inserts show the 'classic' 1H and ^{19}F spectra, and the diffusion peaks, respectively. 1H DOSY spectra and ^{19}F DOSY spectra of $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid phase contacted with several concentration of HNO_3 and HCl are displayed in supplementary information (Figs. SI 5 to SI 8).

As seen in Fig. 7, the main signal is due to the $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid cations and anions. On the 1H spectrum, HOD signal at 4.00 ppm is on the top. The additional signal at 2.38 ppm is located between the HOD signal and $[C_4mim]^+$ and goes at almost the same speed as species detected by ^{19}F DOSY NMR. Considering ^{19}F spectrum, several signals appear in addition to the main signal of $[Tf_2N]^-$. Two other species composed of $[Tf_2N]^-$ anions move faster than all others species detected in ionic liquid phase, but the signal is tiny and no identification can be realized.

Self-diffusion coefficient of the signal at 2.38 ppm is close to one of a self-diffusion coefficient of other Tf_2N^- species as seen in Table 1. A part of water is engaged in hydrogen bond with $[Tf_2N]^-$ anions via its sulfonyl oxygen group [44]. The additional peak at 2.38 ppm is attributed to $H-O-D$ linked with $[Tf_2N]^-$ anions. $Tf_2N^- \cdots H-O-D \cdots Tf_2N^-$ moved faster than each ion of $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid phase. Thus, $[Tf_2N]^-$ anion, although its hydrophobic nature, may form quite strong hydrogen bonds with water by his SO_2 group.

HOD diffuses at the same speed ca. $4.90 \cdot 10^{-10}\ m^2\ s^{-1}$ through the frame of ionic liquid phase regardless of the initial nitric or hydrochloric acid concentration. The self-diffusion coefficient of pure HOD is $2.11 \cdot 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ [52]. So, HOD is slows down by electrostatic interactions and chemical exchanges between it and the ionic species presented inside the ionic liquid phase. Furthermore, free water diffuses ca. ten times faster than $[C_4mim]^+$ cation and $[Tf_2N]^-$ anion inside ionic liquid phase. All this elements emphasizes the idea that free water molecules moves in own microstructure inside $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid phase [17,26].

Another part of HOD, H_3O^+ or nitrates could interact between each other and both with the $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid cation and anion. Cammarata and co-workers [53,54] demonstrated by using infra-red spectroscopy that water molecules interacts stronger with nitrates ions than with $[Tf_2N]^-$ anions in ionic liquid phase. NO_3^- ions form H-

Table 3

Self-diffusion coefficients of $[C_4mim]^+$, of $[Tf_2N]^-$, R values, HOD, bond water, other species of ^{19}F detected in ILs phases.

Acid	$[HX]_{aq, init}$ M	D_+ ($m^2\ s^{-1}$)	D_- ($m^2\ s^{-1}$)	R	D_{HOD} ($m^2\ s^{-1}$)	$D_{bond\ water}$ ($m^2\ s^{-1}$)	$D_{other\ ^{19}F\ species}$ ($m^2\ s^{-1}$)
/	0	$3.75 \cdot 10^{-11}$	$2.63 \cdot 10^{-11}$	1.43	$4.97 \cdot 10^{-10}$	$3.72 \cdot 10^{-10}$	$^a 2.05 \cdot 10^{-9}$ $^a 8.4 \cdot 10^{-10}$ $3.11 \cdot 10^{-10}$
DNO ₃ in D ₂ O	1.99	$3.70 \cdot 10^{-11}$	$2.80 \cdot 10^{-11}$	1.32	Not measured		
	3.91	$4.20 \cdot 10^{-11}$	$3.20 \cdot 10^{-11}$	1.31			
HNO ₃ in D ₂ O	4.00	$3.84 \cdot 10^{-11}$	$3.02 \cdot 10^{-11}$	1.27	$4.92 \cdot 10^{-10}$	$2.45 \cdot 10^{-10}$	$1.70 \cdot 10^{-9}$
	5.28	$4.54 \cdot 10^{-11}$	$3.64 \cdot 10^{-11}$	1.25	$4.85 \cdot 10^{-10}$	$2.21 \cdot 10^{-10}$	$^a 5.98 \cdot 10^{-10}$
	7.22	$5.72 \cdot 10^{-11}$	$4.80 \cdot 10^{-11}$	1.19	$4.94 \cdot 10^{-10}$	$2.14 \cdot 10^{-10}$	$^a 1.89 \cdot 10^{-10}$
		$^b 5.30 \cdot 10^{-11}$					
HCl in D ₂ O	7.14	$3.32 \cdot 10^{-11}$	$2.60 \cdot 10^{-11}$	1.28	$4.82 \cdot 10^{-10}$	$1.71 \cdot 10^{-10}$	$^a 1.23 \cdot 10^{-9}$

^a Indicates that the measurements of self-diffusion were difficult because of low intensity of signal.

^b See text.

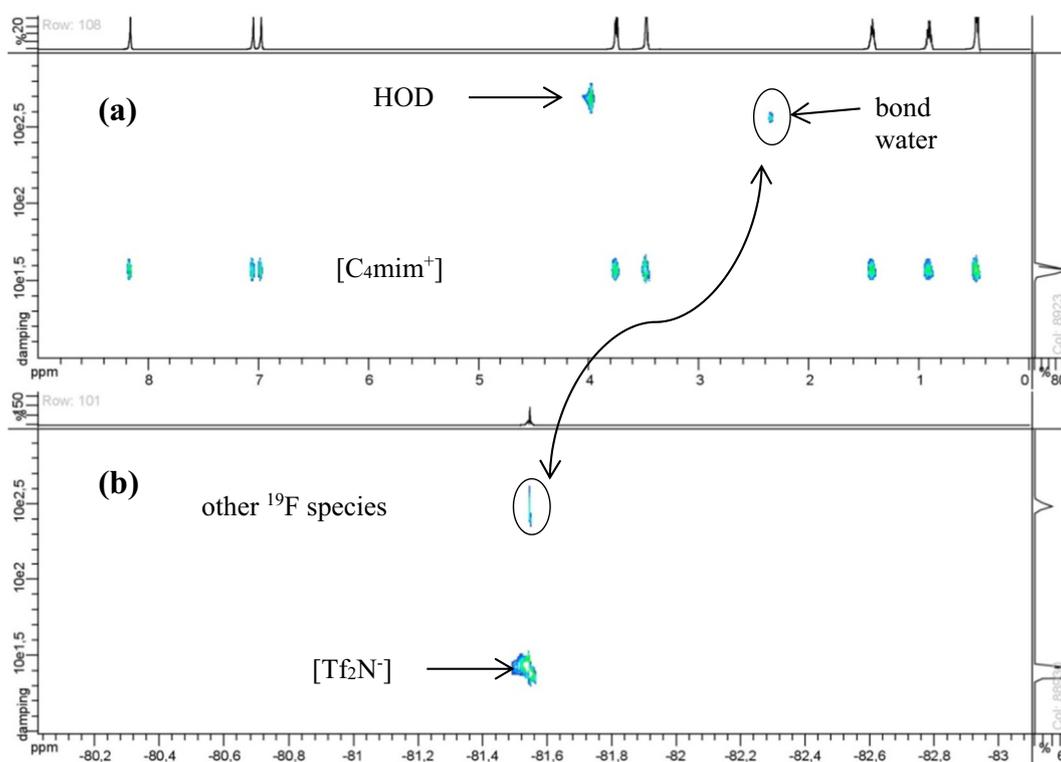


Fig. 7. ^1H DOSY spectra (a) and ^{19}F DOSY spectra (b) of ionic liquid phase from the biphasic system HOD/[C₄mim][Tf₂N].

bonds with water molecules. In ionic liquid phase, nitrates amount is very low as compared to that of water which is extracted by ionic liquid as described in Table 1. The chemical species $\text{Tf}_2\text{N}^- \cdots \text{H}-\text{O}-\text{D} \cdots \text{Tf}_2\text{N}^-$ are no more observed while the HNO_3 is transferred in the ionic liquid phase. Free $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ are observed at $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 4 \text{ M}$ with a self-diffusion coefficient at $1.70 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and are not detected for $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} > 4 \text{ M}$. Two self-diffusion coefficients are close to the background at $5.98 \cdot 10^{-10}$ and $1.89 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and can be attributed at the species $\text{Tf}_2\text{N}^- \cdots \text{H}-\text{O}-\text{D} \cdots \text{HNO}_3$. The exchange becomes faster as mole fraction of HOD increases in the ionic liquid phase [55,56]. Some species are detected by ^{19}F DOSY NMR, but above $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 4 \text{ M}$ signals are closed to the background and it is not possible to conclude.

Self-diffusion assigned to bond water is a combination between self-diffusion of free water and the one of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion. Assuming that the exchanges between bound and free species are fast and undetectable with the time scale of the NMR, the diffusion coefficients can be written by the following equation [26,57].

$$D_{\text{obs}} = f_{\text{free}} D_{\text{free}} + f_{\text{bound}} D_{\text{bound}} \quad (6)$$

In our case, D_{obs} is $D_{\text{bond water}}$, D_{free} is D_{HOD} and D_{bound} is D_{-} .

$$D_{\text{bondwater}} = f_{\text{free}} D_{\text{HOD}} + (1 - f_{\text{free}}) D_{-} \quad (7)$$

$$f_{\text{free}} = \frac{D_{\text{bond water}} - D_{-}}{D_{\text{HOD}} - D_{-}} \quad (8)$$

The free water fraction f_{free} is calculated from the self-diffusion coefficient measured in the ionic liquid phase according to Eq. (8). The values are 0.73, 0.47, 0.41, and 0.37 for each sample at $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 0.00, 4.00, 5.28$ and 7.22 M , and 0.32 with $[\text{HCl}]_{\text{aq, init}} = 7.14 \text{ M}$. So, bond water fraction increases with the total water amount increasing in the ionic liquid phase. This, favors the formation of hydrogen bonds and exchange with the free water molecules as described by Eq. (5) which is rationalized by the deshielding of proton from water linked (see Fig. 2).

At the same HOD chemical shift at ca. 4 ppm one other self-diffusion coefficient measured at $5.30 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (circle in red in Fig. S1 7) at $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 7.22 \text{ M}$ in deuterated phase. These signals reveal NOE effects which interfere with diffusion measurement [58,59]. That means free water molecules are closed to the $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cations with distance $< 5 \text{ \AA}$.

The $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cation and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion diffusions coefficients tend towards a similar value as shown by the decrease of ratio R. The water amount in ionic liquid phase increases with the partial transfer of HNO_3 . Water induces a standardization of the $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cation and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion diffusion coefficients. Water is an inclusion inside the frame build by $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cations and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions [26,46,60] as shown in Fig. 5. The frame of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid begins to dismantle by the transfer of HOD, H_3O^+ and nitrates. Anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ are solvated by water molecules and cations $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ are placed in the second solvation sphere [22,61].

4. Conclusion

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid contacted with acidic aqueous solutions, extracts water and to a lesser extent H_3O^+ and nitrates ions. A part of water is quasi free and moves ca. ten faster than $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cations and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions. Free water can be considered as an inclusion in the frame of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid. The other part of water is bonded with $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions by its oxygen from sulfonyl group. As the amount of water, H_3O^+ and nitrates ions increases in the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid phase, the bond water fraction increases. The network is little by little dismantled. $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cations and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions get closer and move together as the values of R shown. They gather to form aggregates which include bond water with $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cations and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions, H_3O^+ , nitrates ions. These clusters are solvated by free water.

Acknowledgments

The authors thank Maurice Coppe for 1D NMR measurements and Dr Lionel Allouche (Université de Strasbourg, Institut de Chimie) for

fruitful discussions. Special thanks are due Dr Bruno Vincent for 2D NMR measurements and values advises.

Funding

The present work was financially supported by the Interdisciplinary Mission at the Centre National de la Recherche Scientifique of France (CNRS) in the frame of the project “PHENOM”.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.086>.

References

- [1] M. Villanueva, A. Coronas, J. Garcia, J. Salgado, Thermal stability of ionic liquid for their application as new absorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15718–15727.
- [2] D.M. Fox, J.W. Gilman, A.B. Morgan, J.R. Shields, P.H. Maupin, R.E. Lyon, H.C.D. Long, P.C. Trulove, Flammability and thermal analysis characterization of imidazolium-based ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6327–6332.
- [3] E.E. Tereshatov, M.Y. Boltoeva, V. Mazan, M. Volia, C.M. F. III, Thallium transfer from hydrochloric acid media into pure ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 2311–2322.
- [4] N. Papaiconomou, S. Génand-Pinaz, J.-M. Leveque, S. Guittonneau, Selective extraction of gold and platinum in water using ionic liquids. A simple two-step extraction process, *Dalton Trans.* 42 (2013) 1979–1982.
- [5] I.B.N. Papaiconomou, E. Chainet, Extraction of iridium(IV) from aqueous solutions using hydrophilic/hydrophobic ionic liquids, *RSC Adv.* 4 (2014) 48260–48266.
- [6] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, J.L.G. Hines, R.A. Bartsch, E.L. Quitevis, N. Plechkova, K.R. Seddon, Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethane)sulfonyl)amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation, *J. Phys.: Condens. Matter.* 21 (2009) 424121–424130.
- [7] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, Mesoscopic structural heterogeneities in room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2011) 27–33.
- [8] D. Xiao, J.L.G. Hines, S. Li, R.A. Bartsch, E.L. Quitevis, O. Russina, A. Triolo, Effect of cation symmetry and alkyl chain length on the structure and intermolecular dynamics of 1,3-dialkylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6426–6433.
- [9] C. Roth, S. Chatzipapadopoulos, D. Kerlé, F. Frieriszk, M. Lutgens, S. Lochbrunner, O. Kuhn, R. Ludwig, Hydrogen bonding in ionic liquids probed by linear and nonlinear vibrational spectroscopy, *New J. Phys.* 14 (2012) 1–15.
- [10] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.S.A.B. Hasan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6103–6110.
- [11] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and nanostructure in ionic liquids, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426.
- [12] V. Mazan, M. Boltoeva, Insight into the ionic interactions in neat ionic liquids by diffusion ordered spectroscopy nuclear magnetic resonance, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 74–79.
- [13] A. Martinelli, M. Marechal, A. Ostlund, J. Cambedouzou, Insights into the interplay between molecular structure and diffusional motion in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids: a combined PFG NMR and X-ray scattering study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5510–5517.
- [14] V. Mazan, I. Billard, N. Papaiconomou, Experimental connections between aqueous-aqueous and aqueous-ionic liquid biphasic systems, *RSC Adv.* 4 (2014) 13371–13384.
- [15] C. Gaillard, V. Mazan, S. Georg, O. Klimchuk, M. Sypula, I. Billard, R. Schurhammer, G. Wipff, Acid extraction to a hydrophobic ionic liquid: the role of added tributylphosphate investigated by experiments and simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5187–5199.
- [16] V. Mazan, M.Y. Boltoeva, E.E. Tereshatov, C.M. Folden, Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid, *RSC Adv.* 6 (2016) 56260–56270.
- [17] N. Sieffert, G. Wipff, The [BMI][TF2N] ionic liquid/water binary system: a molecular dynamics study of phase separation and of the liquid-liquid interface, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 13076–13085.
- [18] Y. Danten, M.I. Cabaço, M. Besnard, Interaction of water diluted in 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids by vibrational spectroscopy modeling, *J. Mol. Liq.* 153 (2010) 57–66.
- [19] T. Koddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, The association of water in ionic liquids: a reliable measure of polarity, *Angew. Chem. Int.* 45 (2006) 3697–3702.
- [20] C. Fong-Padron, E.M. Cabaleiro-Lago, J. Rodriguez-Otero, Water interaction with ion pairs from ionic liquids. Computational study and performance assessment of several common functionals, *Chem. Phys. Lett.* 593 (2014) 181–188.
- [21] A.R. Porter, S.Y. Liem, P.L.A. Popelier, Room temperature ionic liquids containing low water concentrations—a molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4240–4248.
- [22] K.A. Kurnia, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Comprehensive study on the impact of the cation alkyl side chain length on the solubility of water in ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 210 (2015) 264–271.
- [23] K.K. Kurnia, T.E. Sintra, C.M.S.S. Neves, K. Shimizu, J.N.C. Lopes, F. Gonçalves, S.P.M. Ventura, M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, The effect of the cation alkyl chain branching on mutual solubilities with water and toxicities, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 19952–19963.
- [24] H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, Y. Yoshimura, S. Tsuge, T. Hanasaki, K. Ohishi, S. Takata, J.-i. Suzuki, Direct evidence of confined water in room-temperature ionic liquids by complementary use of small-angle X-ray and neutron scattering, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1175–1180.
- [25] H.V. Spohr, G.N. Patey, The influence of water on the structural and transport properties of model ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 234510–1,13.
- [26] A.L. Rollet, P. Porion, M. Vaultier, I. Billard, M. Deschamps, C. Bessada, L. Jouvensal, Anomalous diffusion of water in [BMIM][TFSI] room-temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 11888–11891.
- [27] J.A. Widegren, A. Laesecke, J.W. Magee, The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature, *Chem. Commun.* 0 (2005) 1610–1612.
- [28] I. Billard, S. Georg, Reactivity towards europium(III) of the radiolysis products of the ionic liquid 1-methyl-3-butyl-1H-imidazolium bis ((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (C4-minTf2N) and effect of water: a TRLS (time resolved laser induced fluorescence) preliminary study, *Helv. Chim. Acta* 92 (2009) 2227–2237.
- [29] C.A. Nieto de Castro, E. Langa, A.L. Morais, M.L.M. Lopes, M.J.V. Lourenço, F.J.V. Santos, M.S.C.S. Santos, J.N.C. Lopes, H.L.M. Veiga, M. Macatrão, J.M.S.S. Esperança, C.S. Marques, L.P.N. Rebelo, C.A.M. Afonso, Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids [C4mim][NTf2], [C4mim][dca], [C2mim][EtOSO3] and [Aliquat][dca], *Fluid Phase Equilib.* 294 (2010) 157–179.
- [30] E. Martínez-Viviente, P. Pregosin, Low temperature 1H-, 19F-, and 31P-PGSE diffusion measurements. Applications to cationic alcohol complexes, *Helv. Chim. Acta* 86 (2003) 2364–2378.
- [31] Y. Lingscheid, S. Arenz, R. Giernoth, Heteronuclear NOE spectroscopy of ionic liquids, *ChemPhysChem* 13 (2012) 261–266.
- [32] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7512–7515.
- [33] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist, *Organometallics* 29 (2010) 2176–2179.
- [34] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *De Boeck, Identification spectrométrique de composés organiques*, 2007.
- [35] L. Avram, Y. Cohen, Diffusion NMR of molecular cages capsules, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 586–602.
- [36] D. Wu, A. Chen, J.C.S. Johnson, An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses, *J. Magn. Reson.* 115 (1995) 260–264.
- [37] J.C.S. Johnson, Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications, *Progr. Nucl. Mag. Res. Sp.* 34 (1999) 203–256.
- [38] V.G. Anichich, A.D. Sen, Deuterium exchange in the systems of H₂O/H₂O and H₂O/H₂O, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 172 (1998) 1–14.
- [39] S. Hlushak, J.P. Simonin, S.D. Sio, O. Bernard, A. Ruas, P. Pochon, S. Jan, P. Moisy, Speciation in aqueous solutions of nitric acid, *Dalton Trans.* 42 (2013) 2853–2860.
- [40] J.C. Duplan, L. Mahi, J.L. Brunet, NMR investigation of the equilibrium constant for the liquid H₂O-D₂O mixture, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 400–403.
- [41] M.G. Freire, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Mutual solubilities of water and the [Cnmim][Tf2N] hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1604–1610.
- [42] E.J. Cabrita, S. Berger, P. Brauer, J. Karger, High-resolution NMR with spins in different chemical surroundings: influence of particle exchange, *J. Magn. Reson.* 157 (2002) 124–131.
- [43] E.J. Cabrita, S. Berger, HR-DOSY as a new tool for the study of chemical exchange phenomena, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) S122–S127.
- [44] R. Joshi, S.P. Pasielis, The effect of tributylphosphate and tributyl phosphine oxide on hydrogen bonding interactions between water and the 1-ethyl-3-methylimidazolium cation in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 381–386.
- [45] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, A. Shimizu, Properties of water confined in ionic liquids, *Sci. Rep.* 5 (2015), 10619.
- [46] H.K. Stassen, R. Ludwig, A. Wulf, J. Dupont, Imidazolium salt ion pairs in solution, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 8324–8335.
- [47] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M.C.d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, N.M.R. Nomenclature, Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts, *Pur. Appl. Chem.* 73 (2001) 1795–1818.
- [48] R. Giernoth, A. Brohl, M. Brehm, Y. Lingscheid, Interactions in ionic liquids probed by in situ NMR spectroscopy, *J. Mol. Liq.* 192 (2014) 55–58.
- [49] G.R.A. Mele, et al., The local structure of ionic liquids: cation-cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF4] and [BDMIM][BF4], *Angew. Chem. Int.* 45 (2006) 1123–1126.
- [50] S. Pandey, K.A. Fletcher, S.N. Baker, G.A. Baker, Correlation between the fluorescent response of microfluidity probes and the water content and viscosity of ionic liquid and water mixtures, *Analyst* 129 (2004) 569–573.
- [51] N. Yaghini, L. Nordstierna, A. Martinelli, Effect of water on the transport properties of protic and aprotic imidazolium ionic liquids - an analysis of self-diffusivity, conductivity, and proton exchange mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9266–9275.
- [52] L. Devell, Measurements of the self-diffusion of water in pure water, H₂O-D₂O mixtures and solutions of electrolytes, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 2177–2188.

- [53] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5192–5200.
- [54] P.A. Hunt, C.R. Ashworth, R.P. Matthews, Hydrogen bonding in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1257–1288.
- [55] E. Krahn, C. Marie, K. Nash, Probing organic phase ligand exchange kinetics of 4f/5f solvent extraction systems with NMR spectroscopy, *Coord. Chem. Rev.* 316 (2016) 21–35.
- [56] J.C.S. Johnson, Effects of chemical exchange in diffusion-ordered 2D NMR spectra, *J. Magn. Reson.* 102 (1993) 214–218.
- [57] L.H. Lucas, J. Yang, C.K. Larive, E.R. Zartler, M.J. Shapiro, Transferred nuclear Overhauser effect in nuclear magnetic resonance diffusion measurements of ligand-protein binding, *Anal. Chem.* 75 (2003) 627–634.
- [58] J.A. Aguilar, R.W. Adams, M. Nilsson, G.A. Morris, Suppressing exchange effects in diffusion-ordered NMR spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 238 (2014) 16–19.
- [59] A. Chen, M. Shapiro, Nuclear Overhauser effect on diffusion measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5338–5339.
- [60] M. Zanatta, A.L. Girard, G. Marin, G. Ebeling, F.P.d. Santos, C. Valsecchi, H. Stassen, P.R. Livotto, W. Lewis, J. Dupont, Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 18297–18304.
- [61] Y. Umehayashi, S. Mori, K. Fujii, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Hayamizu, S.-i. Ishiguro, Raman spectroscopic studies and ab initio calculations on conformational isomerism of 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide solvated to a lithium ion in ionic liquids: effects of the second solvation sphere of the lithium ion, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 6513–6521.



Aqueous N-H acid *bis*(trifluoromethylsulfonyl) imide Solution - [C₄mim][Tf₂N] Ionic Liquid Biphasic System: an Original Investigation by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance

Valérie Mazan^{a,*},¹, Maria Boltoeva^b

^a Université de Strasbourg, Université de Haute-Alsace, CNRS, LIMA, UMR 7042, ECPM, 25 Rue Becquerel, 67000 Strasbourg, France

^b Université de Strasbourg, CNRS, IPHC UMR 7178, F-67000 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Ionic liquid
NMR 1 and 2 dimensional
DOSY NMR
Self-diffusion coefficient
H[Tf₂N]

ABSTRACT

Transfers of solutes from an aqueous solution to an ionic liquid and vice versa has been well studied for years. On the other hand, influence of transferred solutes on the ionic liquid's network is not yet evaluated. Therefore, we focus on the aqueous - ionic liquid biphasic system composed of two immiscible solutions containing N-H acid *bis*(trifluoromethylsulfonyl) imide and [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid. After mixing and separation of the two phases, a part of water, H₃O⁺, [Tf₂N⁻] and H[Tf₂N] anions are transferred into [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid because H[Tf₂N] has a salting in effect. The presence of this solutes might modify the local structure of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid. So far, our goal is to evaluate this structural change using several tools. For this, one dimensional ¹H, ¹⁹F and Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance were carried out on [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid. We observed that some of water molecules are free and formed local microstructure as water pocket inside the ionic liquid network. The others are hydrogen bonded to [Tf₂N⁻] anions as Tf₂N⁻⋯H-O-D⋯Tf₂N⁻ for example. As long as the mole fraction of water in the ionic liquid remains less than or equal to that of [C₄mim⁺] or [Tf₂N⁻] the structure of the network is maintained. Free water moves at its own speed and bound water is an inclusion in the [C₄mim][Tf₂N] network. As soon as the mole fraction of the water is greater than that of [C₄mim⁺] or [Tf₂N⁻], the network of [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid is gradually dislocated. Charged clusters composed with [C₄mim⁺], [Tf₂N⁻] and bond water are build and free water flow between them.

1. Introduction

N-H acid *bis*(trifluoromethylsulfonyl) imide henceforth named H[Tf₂N] is a hygroscopic white solid which is soluble in organic solvents such as benzene or dichloromethane [1]. In organic synthesis, new reactions between H[Tf₂N] and carbodiimides allow the synthesis of several derivatives of guanidine [2]. In mineral synthesis, metallic or alkaline ions replace the proton to form salts of X[Tf₂N] with X = Li⁺, K⁺, Co²⁺ or Zn²⁺. Lithium salts can be used as conductive salt in lithium-ion batteries by providing Li ions [3]. Bronsted N-H *bis* acid (trifluoromethanesulfonyl)imide is a proton source that is used in non-aqueous electrolytes [4], conductive materials [4] or proton exchange membrane fuel cell [5,6]. These fuel cells provide a continuous electrical current for portable electronics or home applications as well as for cars or aircraft [6]. In order to understand the transport and

conductivity properties of "free" protons the study of H[Tf₂N] dissociation and proton solvation mechanisms is necessary.

Another application of the H[Tf₂N] is its use to synthesize ionic liquids. Ionic liquids (ILs) are good alternative to replace classical solvents because of their unique physicochemical properties like high chemical and thermal stability [7], non-flammability and very low vapour pressure [8]. They consist of an organic cation as imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium or quaternary ammonium associated with an inorganic or organic anion as halides, nitrate, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate or *bis*(trifluoromethylsulfonyl) imide [9,10]. Physical-chemical properties such as density, viscosity, miscibility to water can be modulated by a judicious choice of cation and anion. For example, ionic liquids composed of a halides or nitrate anion and an imidazolium ring are solid at room temperature and are water soluble. The hydrophobicity of ionic liquids is increased using the anion *bis*

* Corresponding author: Tel: +33 (0)3 68 85 28 35

¹ Present address: Université de Strasbourg, Université de Haute-Alsace, CNRS, LIMA, UMR 7042, ECPM, 25 Rue Becquerel, 67000 Strasbourg, France

E-mail addresses: mazan@unistra.fr (V. Mazan), maria.boltoeva@iphc.cnrs.fr (M. Boltoeva).

<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109782>

Received 1 December 2020; Received in revised form 23 March 2021; Accepted 24 March 2021

Available online 27 March 2021

0022-1139/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

(trifluoromethylsulfonyl)amide $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ or Hexafluorophosphate $[\text{PF}_6^-]$ [11–13].

In our previous work we demonstrated that, HCl was not extracted [14], HNO_3 was slightly extracted [15,16] and $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ [11] was extracted by the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid. The transfer of solutes in the ionic liquid was accompanied by a transfer of water into it. Sieffert, Wipff [17] and Danten *et al* [18] demonstrated by molecular simulation, that water molecules are generally hydrogen-bonded to two $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions via their oxygen atoms in the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid. A part of water is “quasi free” and the other one might form H-bonds with $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions [19]. In our previous work, we studied the biphasic system composed of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid contacted with nitric and hydrochloric aqueous solutions with several initial concentration of acids. We used ^1H and ^{19}F Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance (DOSY NMR) method to study transport properties of ionic liquid. The transfer of water and a tiny part of H_3O^+ and NO_3^- affected the diffusion of $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ ions. The network of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid begins to dismantle when the concentration of water and nitric acid reaches 40% in ionic liquid [20].

The biphasic system, composed of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ contacted with and N-H acid *bis*(trifluoromethylsulfonyl) imide solutions at different concentrations, was studied by ^1H , ^{19}F one dimensional NMR. Self-diffusion coefficient of $[\text{C}_4\text{mim}^+]$, $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$, water and H_3O^+ ions were measured in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ phase by ^1H and ^{19}F DOSY NMR to understand the behavior of water and ionic species into the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid.

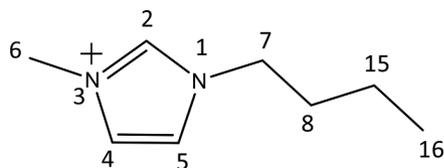
2. Results and discussion

1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethanesulfonyl)imide (henceforth indicated as $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (IL) is one of the most studied ionic liquid. Fig. 1 depicts chemical structure of the ionic liquid and the atom numbering of the cation.

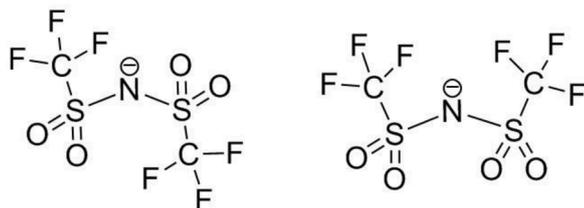
2.1. $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ solution composition

In order to avoid an overly intense H_2O signal that will mask the signals of other protons and disrupt NMR measurements, a mixture of $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ was used. The aqueous solutions had the following compositions:

- 0.50 $\text{H}_2\text{O}/0.50 \text{D}_2\text{O}$ in v/v named HOD



1-butyl-3-methylimidazolium



trans conformation

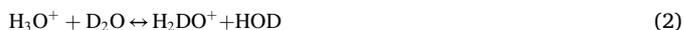
cis conformation

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Fig. 1. Chemical structure of ionic liquid cations and anion used in the present work.

- $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq, init}}$ acid in HOD at 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 and 3.00 M

In aqueous solution, only primary isotopic exchange processes were taken in account [21] (before contact with ionic liquid), the equilibria is described by following reactions:



The equilibrium constant of the equation (1) was measured and calculated theoretically. These values range from 3.41 to 4.0 to 298 K [22]. These exchanges are very fast, the species HOD was the majority.

The dissociation of $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ acid was taken in account:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]}{[\text{HTf}_2\text{N}]} \quad (4)$$

Several pK_a values were listed in scientific publications. The first value measured was 1.7 [23], then $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ was considered as a strong acid with $\text{pK}_a < 0$ [24,25] and Katsuta *et al* determined $\text{pK}_a = 0.16$ [26]. This last value is taken in account for our experiments. Thus H_2O , D_2O , HOD, H_2DO^+ , $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ and H_3O^+ exist in aqueous solution and the equilibria are reached very quickly [22].

2.2. Aqueous-ionic liquid biphasic samples composition named HOD/H $[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

In previous work [14], it has been demonstrated that $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid extract $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ and water. The two immiscible phases, acidic aqueous solutions and ionic liquid are contacted and separated. The two phase mixed to a single one for $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, init}} \geq 3\text{M}$ [15]. From these known results, Table 1 describes compositions of aqueous solutions and mole fraction of all entities presented in the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ after liquid-liquid extraction. All calculations are explained in the supplementary information and the values are collected in Tab SI 1, SI 2 and SI 3.

In all samples, the mole fraction of HOD and that of the H_3O^+ or D_3O^+ ions increases as the $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, init}}$ concentration increases while the mole fraction of cations $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ decreases. Up to a concentration of $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, int}} \leq 1.00 \text{M}$, ions $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ are the majority species. When $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, int}} = 1.50 \text{M}$, mole fractions of HOD, $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ are equivalent. As soon as the concentration of $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, int}}$ is greater than 1.50 M, water becomes the majority species in the ionic liquid. The H_3O^+ or D_3O^+ ions remain the minority species for each biphasic sample. For an initial concentration of $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, int}} = 3.00 \text{M}$, the sample becomes monophasic. The molar fraction of the H_3O^+ or D_3O^+ ions is equivalent to that of the cations $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and both are almost twice as small as the anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. With the “salting in” effect of $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, it can dissolve the ionic liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ that HNO_3 acids cannot achieve, let alone HCl. The solubility of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ is 15 mM in pure water [16] and 1.70 M with $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq, int}} = 3.00 \text{M}$ in the monophasic sample.

2.3. ^1H and ^{19}F 1D NMR measurements

^1H and ^{19}F 1D NMR spectra of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid contacted with $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ solution, were recorded. The internal residual peak of $[\text{D}_6]$ DMSO at 2.50 ppm was used as the reference of chemicals shifts. For each NMR spectra measurement, a new 0.75 ml bulb of dry DMSO was opened. Then, NMR tube was immediately closed with a cap surrounding with parafilm to prevent water humidity. Fig. 2 shows the ^1H 1D spectra of sample at each initial concentration of $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ in aqueous solution. Table SI 4 gives signals of cation $[\text{C}_4\text{mim}^+]$. For each sample, the chemical shift of $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ protons stayed constant.

In our previous work, ^1H NMR measurements were carried on the

Table 1
samples compositions of aqueous and ILs solutions

Composition of aqueous solutions		Composition of [C ₄ mim][Tf ₂ N] solutions				
H[Tf ₂ N] _{aq, init} M [18]	[H ⁺ or D ⁺] _{aq, eq} M [18]	[H ⁺ or D ⁺] _{org, eq} M	Mole fraction of HOD	Mole fraction of H ⁺ or D ⁺	Mole fraction of [C ₄ mim ⁺]	Mole fraction of [Tf ₂ N ⁻]
0	pH = 6.01	/	0.13	0.00	0.43	0.43
0.50	0.49	0.01	0.17	0.001	0.42	0.42
1.00	0.93	0.075	0.23	0.008	0.38	0.38
1.50	1.34	0.165	0.31	0.016	0.33	0.34
2.00	1.71	0.29	0.43	0.02	0.27	0.30
2.50	1.97	0.53	0.45	0.04	0.25	0.28
3.00	1.50	1.50	0.44	0.13	0.15	0.28
monophasic sample						

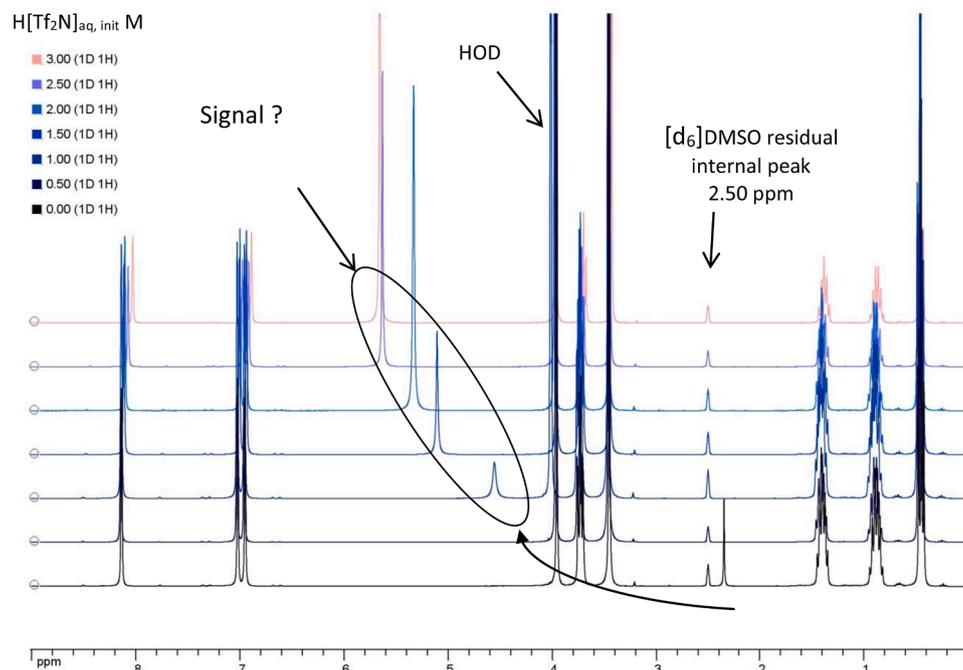


Fig. 2. ¹H 1D spectra of the HOD/H[Tf₂N]/[C₄mim][Tf₂N] biphasic system.

[C₄mim][Tf₂N] ionic liquid from biphasic sample composed of deuterated nitric acid without any H₂O and this IL, no signal was detected at 4 ppm [20]. The use of mixture D₂O/H₂O 50/50 in v/v provided a water signal. The ¹H NMR signal of water which is transferred into the ionic liquid is located at ≈ 4.00 ppm [27,28]. The signal detected at 4 ppm whose chemical shift stay constant for each sample is attributed to HOD. It's slightly shielded in comparison to the usual chemical shift of water at 4.79 ppm [29].

As seen in our previous work [20], an additional peak appears at 2.38 ppm for the sample [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid saturated with HOD. The [C₂mim][Tf₂N] ionic liquid ¹H spectrum containing 1.0 M of water showed a peak at 2.82 ppm [30]. This result is very similar to our result for water-saturated [C₄mim][Tf₂N]. A signal of proton appears at 4.56, 5.11, 5.33, 5.63, and 5.66 ppm as the initial concentration of [H[Tf₂N]]_{aq, init} = 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 and 3.00 M in aqueous solutions.

Davidowski *et al* studied a series of protic ionic liquid based on diethylmethylamine with several Bronsted acids including H[Tf₂N]. This series was studied by ¹H NMR measurements. The signals of diethylmethylamine were clearly identified. An additional signal between 6 and 14 ppm depending on the nature of the acid, was attributed to the hydrogen atom that has been transferred from Bronsted acid to the base. The exchangeable proton chemical shift was 6.7 ppm for H[Tf₂N]. This proton exchanges between the base and the acid was very fast, only one signal was observed given the time scale of the ¹H NMR [31]. Noda *et al*

studied an imidazole and N-H acid bis (trifluoromethanesulfonyl) imide based ionic liquid depending on the content of H[Tf₂N], by measuring ¹H NMR spectra. The chemical shift of proton on the nitrogen atoms of the imidazole were located between 11.5 and 15 ppm. The proton in C(2)-H did not evolve according to the H[Tf₂N] content and was located at 7.5 ppm. For a composition of 25/75 in imidazole and H[Tf₂N], the proton brought by the acid was visible at 10 ppm [32]. In addition, the ¹H NMR spectra of the H[Tf₂N] solid mixtures dissolved in the ionic liquid [C₂mim][Tf₂N] indicated a chemical shift of the acid proton ranging from 8.8 to 10 ppm depending on the mole fraction of H[Tf₂N]. This proton was detectable from a mole fraction in H[Tf₂N] of 0.51 [4]. A C4-T sample consisting of 1.28 g of H[Tf₂N] dissolved in 1.23 g of [C₄mim][Tf₂N] was measured in ¹H NMR. The mole fractions are respectively 0.31, 0.49, 0.18 and 0.02 for H₃O⁺, [Tf₂N⁻], [C₄mim⁺] and H₂O. The spectrum is presented in Fig 3.

The proton brought by the acid was detected between 7.00 to 7.75 ppm. The width of the peak was due to the exchange of it with the water traces presented in the sample. All measurements conducted by Davidowski *et al*, Noda *et al*, McCune *et al* and on the C4-T sample were carried out on water-free samples. Furthermore, the crown ether 18-crown-6-ether (18C6) was a good hydrogen-bonding acceptor that binds H₃O⁺ cation selectively due to its cavity size resulting in the formation of an [H₃O⁺ • 18C6] complex cation. By the addition of 18C6 to HTf₂N•H₂O, H₃O⁺ was stabilized as [H₃O⁺ • 18C6]Tf₂N⁻. H₃O⁺

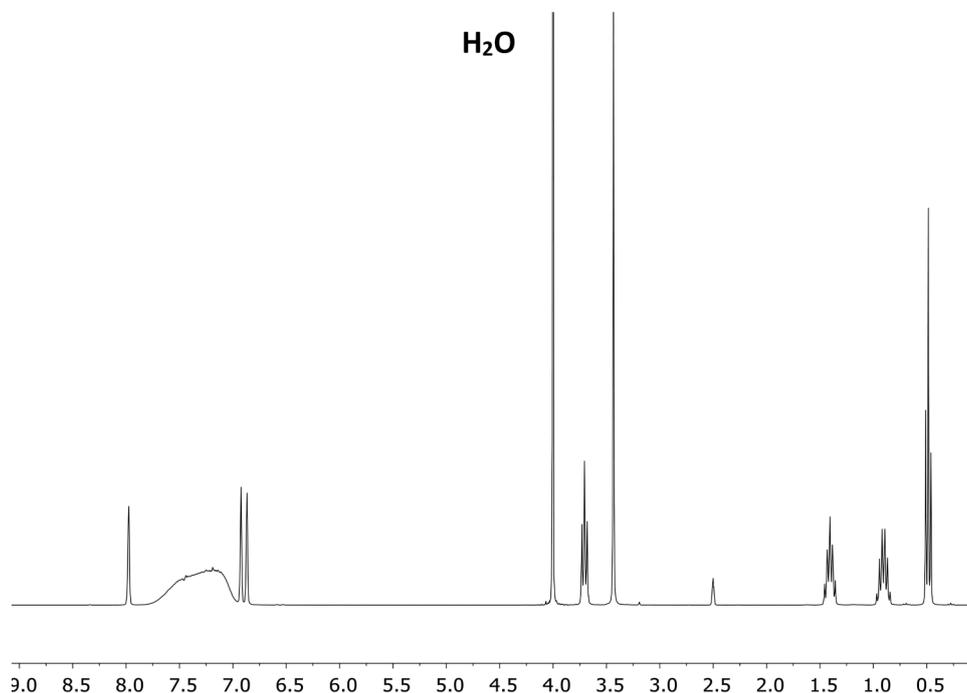


Fig. 3. ^1H RMN spectrum of sample C4-T

chemical shift was measured at 10.85 ppm [33].

Free H_3O^+ ions in water solution have an expected chemical displacement between 7 and 12 ppm [34]. Nevertheless, the spectrum of a 1 M $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ solution have only one peak at 5 ppm. The exchanges between the protons brought by the acids and HOD are very fast. No signal greater than 8.2 ppm of ^1H NMR spectra on the ionic liquid solution of biphasic samples was measured. Moreover, Hydronium ions were not detected because their molar fractions remain small compared to HOD and cation $[\text{C}_4\text{mim}^+]$. Peaks identified by "signal?" are not attributed to H_3O^+ .

The study of acid zeolite hydration by NMR showed that when the water content increases, water interacts with Bronsted acid sites to generate H_3O^+ ions, these have a chemical shift at 9 ppm. Large peaks observed between 5 to 8 ppm were assigned to adsorbed water and hydrogen bonds between water and Bronsted acid sites [34]. As with H-fausajite-type zeolite, the signal of adsorbed water at the Lewis acid sites was located at 6.5 ppm. Chemical shift increases to 7 ppm till one water molecule interacts with one Bronsted acid site This signal was always present for a ratio of three water molecules for an acid site [35]. With our studies, for each spectra, the surface of the peak "signal?" (normalized with the surface of the doublet) was integrated. Then, as Fig 4 shows, it depends on the molar fraction of the anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. The monophasic sample was not considered.

The surface of the peak increases as the mole fraction of the anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ decreases. The water molecule can bind by hydrogen bonds to the anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ [17,19,36]. When the water content increases in the ionic liquid, the number of hydrogen bonds with this anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ therefore increases, so the peak called "signal?" is attributed to bound water. In all cases the chemical shift of the peak attributed to the linked water was moved to the high frequencies. Indeed, when the amount of water is low, the water molecules preferably bind to the anions $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. Then when the content increases, the proportion of hydrogen bonding between the water molecules increases compared to that between water and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ which leads to a deshielding of the proton and its chemical shift increases as seen with Fig. 2 [37].

^{19}F 1D NMR spectra were recorded, the reference was CF_3COONa dissolved in DMSO and its chemical shift was set at -74.00 ppm [38]. The chemical shift of $-\text{CF}_3$ from $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion of the ionic liquid is slightly

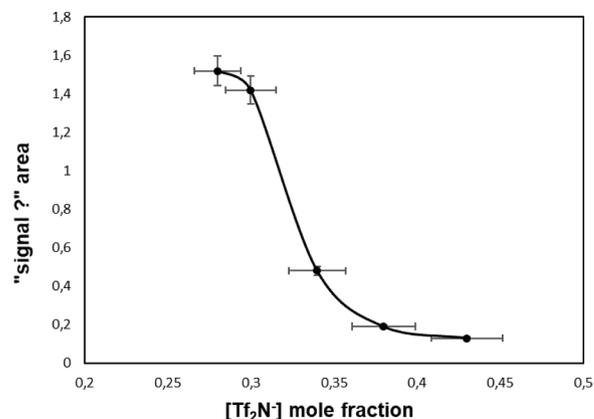


Fig. 4. "signal?" area of ionic liquid from biphasic sample HOD/ $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

affected by the presence of water as seen from spectra Fig. SI 1. The fluorine signal is on singlet for each sample. The amount of water increases in the ionic liquid but disturbs very slightly the environment of $-\text{CF}_3$ group of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anion.

2.4. Transport properties of ionic species and ionic interactions

Diffusion NMR measurements were carried out on ionic liquid phase contacted with HOD [20] and with $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ aqueous solutions. Fig. SI 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8 in supplementary information display all spectra of ionic liquid. Table 2 reports self-diffusion coefficients of $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ cations D_+ , $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions D_- and values of ratio $R = D_+/D_-$. All the self-diffusion coefficients D_+ and D_- in IL from biphasic samples are higher than $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pure and dried ($D_+ = 3.00 \cdot 10^{-11}$, $D_- = 2.10 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $R = 1,43$) [39]. As seen in Table 2, D_+ is always superior to D_- and their self-diffusion coefficients increase as the concentration of $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ in aqueous solutions increases. Due to the growth of water content in the ionic liquid, viscosity of it decreases, implying an increase in self-diffusion coefficients of each component.

Table 2Self-diffusion coefficient of [C₄mim⁺], of [Tf₂N⁻], R values, HOD, bond water, other species of ¹⁹F detected in ILs phases.

Composition of aqueous phases H[Tf ₂ N] _{aq, init} M [18]	The self-diffusions of [C ₄ mim ⁺], of [Tf ₂ N ⁻], R values, D_{HOD} , $D_{bond\ water}$ and $D_{other\ ^{19}F\ species}$ observed in the organic phase					
	D_+ (m ² s ⁻¹)	D_- (m ² s ⁻¹)	R	D_{HOD} (m ² s ⁻¹)	$D_{bond\ water}$ (m ² s ⁻¹)	$D_{other\ Tf_2N^- \ species}$ (m ² s ⁻¹)
0	3.75.10 ⁻¹¹	2.63.10 ⁻¹¹	1.43	4.97.10 ⁻¹⁰	3.72.10 ⁻¹⁰	*2.05.10 ⁻⁹ *8.4.10 ⁻¹⁰ 3.11.10 ⁻¹⁰
0.502	3.90.10 ⁻¹¹	3.03.10 ⁻¹¹	1.29	4.84.10 ⁻¹⁰	*3.11.10 ⁻¹⁰	*1.4.10 ⁻¹⁰
1.001	4.24.10 ⁻¹¹	3.38.10 ⁻¹¹	1.25	4.80.10 ⁻¹⁰	2.39.10 ⁻¹⁰	2.68.10 ⁻⁹ 1.70.10 ⁻⁹ not observed
1.502	4.54.10 ⁻¹¹	3.83.10 ⁻¹¹	1.19	4.92.10 ⁻¹⁰	2.10.10 ⁻¹⁰	
2.002	5.84.10 ⁻¹¹	4.96.10 ⁻¹¹	1.18	4.80.10 ⁻¹⁰	2.30.10 ⁻¹⁰	
2.500	7.14.10 ⁻¹¹	6.30.10 ⁻¹¹	1.13	4.86.10 ⁻¹⁰	2.78.10 ⁻¹⁰	
3.003	1.08.10 ⁻¹⁰	1.12.10 ⁻¹⁰	0.96	4.89.10 ⁻¹⁰	4.60.10 ⁻¹⁰	
Monophasic sample						

* indicate that the measure of self-diffusion is difficult because the signal is tiny and close to the background.

[39]. With biphasic samples, R decreases from 1.43 to 1.13 and reaches ≈ 1 with the monophasic sample.

Table 2 reports self-diffusion coefficients of HOD D_{HOD} , bond water $D_{bond\ water}$ and other species $D_{other\ Tf_2N^- \ species}$ measured in ionic liquid. The HOD self-diffusion coefficient remains constant for all samples but still below $2.11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ measured in an H₂O-D₂O mixture [40]. On the other hand, $D_{bond\ water}$ decreases when the [H[Tf₂N]]_{aq,init} concentration remains below or equal to 1.50 M and then increases for a higher concentration until it reaches the D_{HOD} value for the monophasic sample. The lowest value of $D_{bond\ water}$ related corresponds to [H[Tf₂N]]_{aq,init} = 1.50 M, for which the molar fraction of water is equivalent to that of [C₄mim⁺] and [Tf₂N⁻] in the ionic liquid.

$D_{bond\ water}$ and $D_{other\ Tf_2N^- \ species}$ have similar values when [C₄mim][Tf₂N] is saturated with water. This is less obvious when [H[Tf₂N]]_{aq,init} = 0.50 M or 1.00 M. Hydrogen bonds might form with the anion [Tf₂N⁻] via its oxygen atoms between two anions and the two hydrogen atoms of the same water molecule or by double bonding hydrogen to a single anion or by simple hydrogen bond [17–19]. So H-O-D linked with [Tf₂N⁻] anions as Tf₂N⁻⋯H-O-D⋯Tf₂N⁻ for example moved together as D measurements show and faster than each ion of [C₄mim][Tf₂N] [20]. But, at 0.50 M of [H[Tf₂N]]_{aq, init} is not obvious to conclude as regard the $D_{other\ Tf_2N^- \ species}$ because signal is tiny and close to the background. At 1.00 M of [H[Tf₂N]]_{aq, init}, two species move more approximately ten faster than bond water, it might be H[Tf₂N] or free [Tf₂N⁻]. For a concentration greater than 1.50 M in [H[Tf₂N]]_{aq,init}, there is no more signal detected for other [Tf₂N⁻] species. Water inside the ionic liquid, dilutes [C₄mim⁺] and [Tf₂N⁻] ions and a fortiori the other [Tf₂N⁻] species. So their self-diffusion coefficient cannot be measured.

Yu *et al* measured conductivity and studied by spectroscopy Fourier transform infrared, as well as molecular simulation of [C₄mim][Tf₂N] solutions containing solid H[Tf₂N] with several concentrations. For a concentration of less than 0.1M H[Tf₂N], acid is completely dissociated and for a higher concentration it is partially dissociated. Free ions are solvated by the sulfonyl groups of the anion [Tf₂N⁻] and then for higher concentrations a fraction of H[Tf₂N] is protonated on the amide site [6]. The dissociation of H[Tf₂N] in ionic liquid might be occurred as describe by equation (5). A simple extrapolation of the H[Tf₂N] dissociation constant measured in water solution is not possible in the ionic liquid.



As long as the [H[Tf₂N]]_{aq, init} < 1.50 M, others species of [Tf₂N⁻] or H[Tf₂N] moved quickly than the main species. The exchange described by equation (5) is enough slow to measure self-coefficients diffusions of [Tf₂N⁻] and H[Tf₂N]. [H[Tf₂N]]_{aq, init} > 1.50 M, mole fraction of water is bigger than of the anion [Tf₂N⁻] in the IL and as a result, water dilutes the species present. That why the speed of exchange described with equation (5) increase and others species of [Tf₂N⁻] or H[Tf₂N] could not be seen by time NMR scale. Fig. 5 could be described the exchange between H[Tf₂N] and [Tf₂N⁻] anion in ionic liquid phase [6].

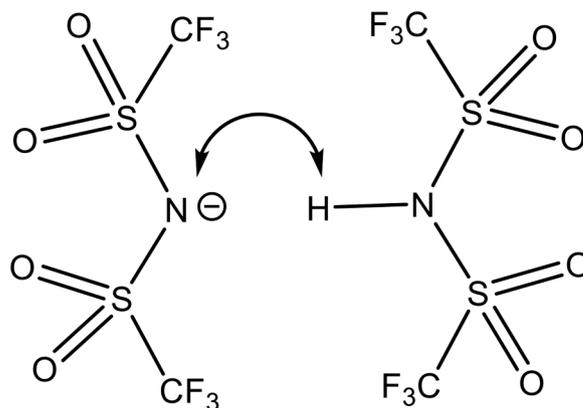


Fig. 5. Proton exchange between anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and N-H bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

In pure [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid, both *trans* and *cis* [Tf₂N⁻] exist as described in Fig. 1. The standard Gibbs free energy difference between *trans* and *cis* conformation is reported to be as small as 0.2 kJ/mol [41] or 3.5 kJ/mol [42]. When [Tf₂N⁻] solvates protons in organic phase, the *cis* conformation is predominant [6]. The same trend was observed with the solvation of lithium ion by [Tf₂N⁻] in [C₄mim][Tf₂N] ionic liquid [41].

The exchanges between bound water and free water through the ionic liquid network are described by equation (6). The self-diffusion of one species can be written by equation 7. Through the assumption of fast exchange between free and associated species in NMR time scale, self-diffusion coefficient of bonded water can thus be written by equation (8), so self-diffusion assigned to bond water is a combination between self-diffusion of free water and the one of [Tf₂N⁻] anion as described with equation 8 [43,44].



$$D_{\text{obs}} = f_{\text{free}} D_{\text{free}} + f_{\text{bound}} D_{\text{bound}} \quad (7)$$

In our case, D_{obs} is $D_{\text{bond\ water}}$, D_{free} is D_{HOD} and D_{bound} is D_- .

$$D_{\text{bond\ water}} = f_{\text{free}} D_{\text{HOD}} + (1 - f_{\text{free}}) D_- \quad (8)$$

$$f_{\text{free}} = \frac{D_{\text{bond\ water}} - D_-}{D_{\text{HOD}} - D_-} \quad (9)$$

Fraction f_{free} of free water is calculated from self-diffusion coefficient measured in the ionic liquid phase according to (9). The values are 0.73, 0.62, 0.46, 0.38, 0.42, 0.51 and 0.92 for each sample at [H[Tf₂N]]_{aq, init} = 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 and 3.00 M, respectively. Fig. 6 displays the free fraction of water as a function of [H[Tf₂N]]_{aq, init}.

As long as the [H[Tf₂N]]_{aq, init} is less than 1.50 M, bond water fraction

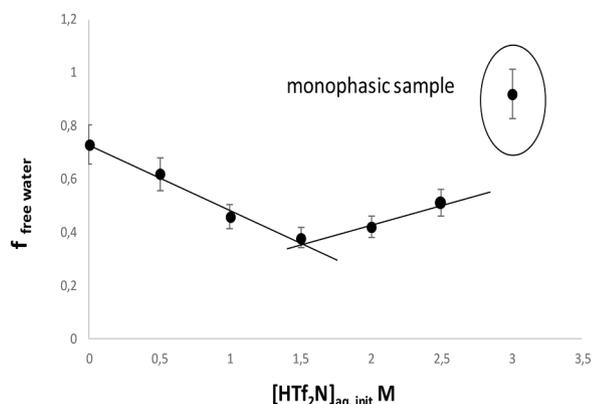


Fig. 6. Free water fraction as a function of $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ M

increases with the total amount of water increasing in ionic liquid phase. This promotes the formation of hydrogen bonds and exchange with free water as described by equation (6) which is rationalized by the deshielding of proton from water linked (see Fig. 2.). For $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ greater than 1.50 M, bond water fraction decreases as the mole fraction of HOD increases.

Barba *et al* analyzed aqueous solutions of different water-soluble ionic liquids as $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ with $\text{X} = \text{Cl}$ or Br , by neat infrared spectroscopy at 298.15 K. They demonstrated that the amount of free water in ionic liquid aqueous solutions depends on the concentration of them. The percentage of free water decreases as the $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ concentration increases in aqueous solution [45]. Thermodynamics studies of imidazolium-based IL water system, revealed that IL clusters were formed and water molecules flow between them when the molar fraction of IL is above 0.5. With our biphasic systems, the sum of the molar fractions of $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ is always greater than 0.5, thus, this type of structure might be considered. In the case of the monophasic sample, this is less obvious given the water content and the H_3O^+ ions, the amount of which is becoming significant.

The Fig. 7 describes a schematic view of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid network saturated with water [20]. Water molecule hydrogen bonding with $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ by their sulfonyl group is drawn in blue.

When, we have studied biphasic systems composed of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid, HCl acids with a concentration at 7.14 M and HNO_3 with several concentrations [20], salting in effect is lower than with $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ acid. This means that the amount of water and to a lesser extent the amount of ions H_3O^+ , NO_3^- or Cl^- transferred in the ionic liquid phase is lower than with $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$. As a result, the network of ionic liquid is less disturbed with biphasic systems composed of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and HCl or HNO_3 acids. The transfer of water, H_3O^+ , $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ and $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ species through the salting in effect of N-H acid *bis*

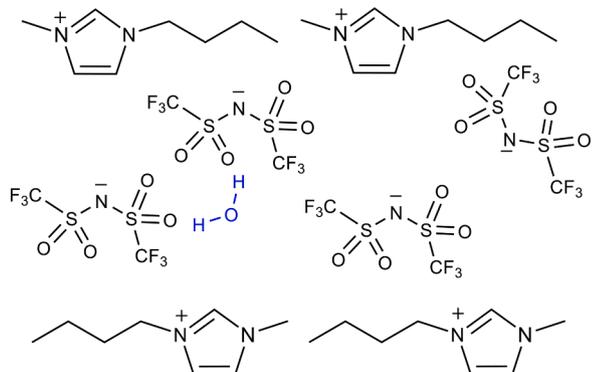


Fig. 7. Schematic view the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid frame saturated with water from our previous work

(trifluoromethylsulfonyl) imide involves changes in the structure of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid network. Fig. 8 schematically describes the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid network after contact with $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ solution at 1.50 M and Fig. 9 with a 3.00 M solution. These figures respect the different proportions of chemical species based on their molar fractions given in Table 1. In addition, $-\text{CF}_3$ group does not take part in the formation of hydrogen bonds. This is confirmed by the small variation in chemical shift of fluorine as shown in Fig.SI 1.

Clark *et al* studied the primary hydration and proton dissociation of $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ incorporated in an ionomer with the density functional theory. They observed that spontaneous proton dissociation occurred upon addition of three molecules of water and the transition to a solvent separated ion pair when four molecules of water were introduced in system [5]. An extrapolation might be considered with $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ as an ionomer and $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ as an inclusion. As long as the $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ is less than 1.50 M, the number of water molecule is less than of those $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions, so only hydrogen bond via sulfonyl group occurred [17, 18]. Till $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} > 1.50$ M the number of water molecules is greater than that of $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ but less than two molecule for one $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$. $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ was extracted by $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [14], thus $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ anions and $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ coexist in the ionic liquid even if they are not detected by NMR measurements. As in the case of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ saturated with water, extracted species can be considered inclusions in the ionic liquid network as long as the $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ is less than 1.50 M. Partial ion pairing between cation $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and anion $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ is slightly affected by the presence of species HOD and $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$ transferred into ionic liquid as R values show. The structure of imidazolium based ionic liquid is well known [46–48]. Coulombic forces between the cation and anion are predominant but the hydrogen bond and Van der Waals interactions build the ionic liquid network [49,50]. By adding species as HOD, H_3O^+ , $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ and $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]$, in first time this species are inclusions in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ IL network and it is very little affected by their presence.

For $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}}$ greater than 1.50 M, the water's mole fraction is greater than that of $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ mole fraction in IL. Cations and anions move at almost the same speed. Thus, the IL network is more and more dismantle while anion and cation form charged clusters with bond water. Charged clusters might be described as $(\text{C}_4\text{mim}^+, \text{Tf}_2\text{N}^-)_i$, H_2O_x [45]. The solution of $[\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]]_{\text{aq,init}}$ 3.00 M dissolved $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Cations and anions diffuse at identical velocities but about five times slower than HOD or bound water. For highly diluted solutions of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ in water, at 298 K the self-diffusion coefficients are $8.46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [51] and $8.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ and $8.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ [52] so $R = 0.95$. This means that $[\text{C}_4\text{mim}^+]$ and $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ diffuse almost eight times faster than those in the monophasic sample. In the first approximation, the species that diffuse in this sample are larger than those in the highly diluted solutions. According to Debye-Einstein's theory, the D coefficient is expressed according to temperature, Boltzmann's constant and a friction factor by the Stokes-Einstein equation. In the case of spherical particles that are much larger than the solvent and move evenly without interactions with each

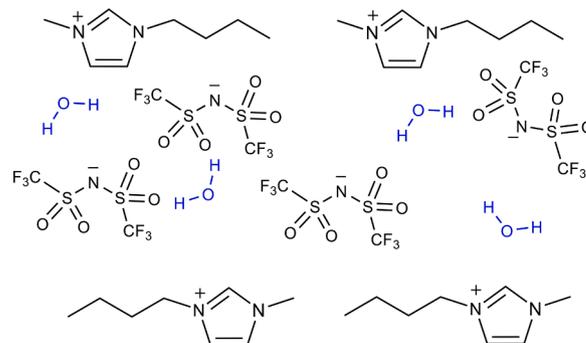


Fig. 8. Schematic view the $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ionic liquid frame contacted with $\text{H}[\text{Tf}_2\text{N}]_{\text{aq,init}} = 1.50$ M

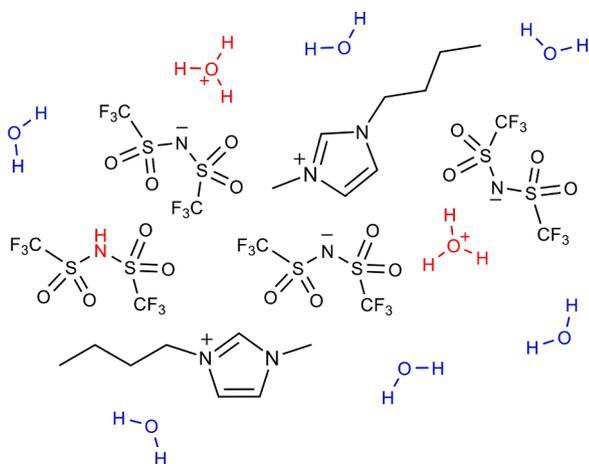


Fig. 9. Schematic view the $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid contacted with $[HTf_2N]_{aq,init} = 3.00$ M, (monophasic sample)

other, the friction factor is written according to the hydrodynamic radius and the viscosity of the solvent [53,54]. In reality, molecules are rarely hard spheres but rather ellipsoid shapes. Often the size and shape of the solutes are similar to that of the solvent. In addition, the effects of solvents, electrostatic interactions, hydrogen bonds, pi-pi stacking might coexist between the molecules of the solvent and that of the solute. With our experiments the validity of the Stokes–Einstein equation is very random, so size calculations of hydrodynamic radius are not applied [53,55]. As a result, species that diffuse in the monophasic sample have a larger diameter than those that diffuse into the highly diluted aqueous sample. This experimental results do not allow to draw any conclusions concerning the molecular structure of the ionic liquid, in particular they can provide no information about the question whether the ionic liquid is moving as an ion pair or as a pair of separated ions coupled to each other only by electrostatic forces [51]. The final stage of complete dissolution in acid solution of $H[Tf_2N]$ at 3.00 M, with solvent-shared ion pairs or free ions formation was not reached. Charged clusters composed $[C_4mim^+]$ and $[Tf_2N^-]$ were build and diffuse with lower speed than those measured in highly diluted aqueous solution and free water molecules flow between them [45].

3. Conclusion

$H[Tf_2N]$ has a salting in effect with $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid. This effect allows the extraction of water, H_3O^+ , $[Tf_2N^-]$ and $H[Tf_2N]$ species by $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid. As long as the molar fraction of water in the ionic liquid remains less than or equal to that of $[C_4mim^+]$ or $[Tf_2N^-]$ the structure of the network is maintained. Free water moves at its own speed and bound water is an inclusion in the $[C_4mim][Tf_2N]$ network. As soon as the mole fraction of the water is greater than that of $[C_4mim^+]$ or $[Tf_2N^-]$, the network of $[C_4mim][Tf_2N]$ ionic liquid is gradually dislocated and charged clusters composed with bond water, $[C_4mim^+]$ and $[Tf_2N^-]$ might be described as $(C_4mim^+, Tf_2N^-)_i \cdot H_2O_x$ and free water flow between them. When $[C_4mim][Tf_2N]$ dissolved in $H[Tf_2N]$ 3.00 M, $(C_4mim^+, Tf_2N^-)_i$ charged cluster might be considered.

4. Experimental

4.1. Materials

High purity grade (99.9%) ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (henceforth indicated as $[C_4mim][Tf_2N]$), was purchased from Solvionic (Toulouse, France).

Deuterium oxide (D_2O , Sigma Aldrich) and dimethyl sulfoxide- d_6 ($[d_6]DMSO$, Sigma Aldrich) were of 99 atom % purity of deuterium.

Dimethyl sulfoxide is very hygroscopic. The residual peak of the water absorbed in the deuterated DMSO has a chemical displacement of 3.33 ppm for H_2O . In this solvent, intermolecular exchanges between $[D_6]DMSO$ and H_2O are slow enough to observe the peak of HOD at 3.30 ppm as seen in Fig SI 9. This is why, for each sample, a new 0.75 ml bulb of $[D_6]DMSO$ dry is used to minimize the presence of water. The N-H acid bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ($H[Tf_2N]$, >99%) was purchased from Kanto Chemical Co, Inc. and sodium trifluoroacetate (CF_3COONa , 98%) was purchased from Alfa Aesar. Acidic solutions were prepared with deionized water (ELGA PURELAB DV25) with a specific resistance of 18.2 $M\Omega \cdot cm$.

4.2. Samples preparation

Biphasic samples were setting with neat $[C_4mim][Tf_2N]$ [23] and N-H acid bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (henceforth indicated as $H[Tf_2N]$) aqueous solution. The $H[Tf_2N]$ acid is a very hygroscopic salt, so heavy water was quickly added in the flask containing the powder. Initial solution was accurately titrated. Then, dilute solutions were prepared with a mix of heavy water and water. Aqueous solutions contained $H[Tf_2N]$ at 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 and 3.00 M. 1.144g of $[C_4mim][Tf_2N]$ corresponding at 0.8 mL was precisely weighted in an Eppendorf tube (2 ml). 0.8 ml of dilute $H[Tf_2N]$ acid solutions were added. The tubes were mixed during one hour on a mechanical shaker (IKA vibrax VXR basic) at $t = 23 \pm 2^\circ C$, at atmospheric pressure. Then, the samples were centrifuged for 4 min at 7000 rpm (Micro Star 12, VWR), the phases were separated and ILs phases were collected for NMR analysis.

NMR measurements required a double sample tube in order to separate the IL sample and the lock solvent. The coaxial inner tube (1.4 mm I.D., 1.7 mm O.D.) was filled with a small volume of ionic liquid (0.1 mL) and it was carefully sealed [56,57]. Then, the capillary tube was inserted into outer tube (regular 5 mm NMR glass tube) along with deuterated solvent, namely with $[D_6]DMSO/CF_3COONa$. Residual internal peaks of $[D_6]DMSO$ (2.50 ppm) was used as 1H chemical shifts reference [29,58], while the ^{19}F chemical shifts were referenced to the peak of CF_3COONa dissolved in $[D_6]DMSO$ (-74.00 ppm) [38]. Quantity of CF_3COONa in $[D_6]DMSO$ was approximately equal to the mole number of $[Tf_2N^-]$ anions in the capillary insert.

4.3. NMR Measurements

NMR acquisition method was described in our previous work [20, 39]. Briefly, the one-dimensional spectra of 1H and ^{19}F were recorded on a Bruker 300 MHz instrument with a 5 mm PABBO BB-1H/D Z-GRD probe. The chemical shift uncertainty measurement was ± 0.01 ppm.

DOSY NMR experiments were carried out on a Bruker 600 MHz spectrometer equipped with a high strength z gradient probe DOTY Scientific, developing a pulse field gradient of 500 G/cm. Self-diffusion coefficients, D , of each species were measured with pulsed field gradient NMR experiments. Pulse sequence used was a stimulated echo with bipolar gradients and a longitudinal eddy current delay (BPLED) [54,59, 60].

1H DOSY NMR method measured $[C_4mim^+]$ self-diffusion coefficients that named D_+ , and the one of water D_{HOD} . ^{19}F DOSY NMR method measured $[Tf_2N^-]$ self-diffusion coefficients that named D_- . Thus, self-diffusion coefficients of IL constituent anion and cation were determined individually. Experimental errors on D were estimated at 10%. R was defined by the ratio D_+ divided by D_- [39].

4.4. Other Analytical Measurements

Protons' aqueous concentration was determined by acid-base titration (SCHOTT instrument Titroline easy) using NaOH standard solutions (Carlo Erba). Uncertainty of measuring concentration of H^+ or D^+ in aqueous phase was 2%. Total water content in ionic liquid phase was

determined by coulometric Karl-Fisher technique (Hydranal®-Coulomat E, Fluka) and uncertainty was equal to 5%. Fluorinated species in aqueous solution are titrated by ^{19}F quantitative NMR [16].

Funding

The present work was financially supported by the Interdisciplinary Mission at the Centre National de la Recherche Scientifique of France (CNRS) in the frame of the project "PHENOM".

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors thank Maurice Coppe for 1D NMR measurements and Dr Lionel Allouche (Université de Strasbourg, Institut de Chimie, Fédération le Bel) for fruitful discussions. Special thanks are due Dr Bruno Vincent for 2D NMR measurements and values advices.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.jfluchem.2021.109782](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109782).

References

- [1] E.S. Stoyanov, K.-C. Kim, C.A. Reed, A Strong Acid that Does Not Protonate Water, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 9310–9315, <https://doi.org/10.1021/jp047409l>.
- [2] B.A. Shainyan, L.L. Tolstikova, Unexpected formation of N,N',N'' -trialkylguanidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide salts from carbodiimides and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Fluorine Chem.* 168 (2014) 40–43, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.08.007>.
- [3] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Allain, J.-Y. Sanchez, S. Passerini, Enabling LiTFSI-based Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries by Using Linear Fluorinated Carbonates as (Co)Solvent, *ChemSusChem* 7 (2014) 2939–2946, <https://doi.org/10.1002/cssc.201402502>.
- [4] J.A. McCune, P. He, M. Petkovic, F. Coleman, J. Estager, J.D. Holbrey, K.R. Seddon, M. Swadzba-Kwasny, Brønsted acids in ionic liquids: how acidity depends on the liquid structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 23233–23243, <https://doi.org/10.1039/C4CP03217A>.
- [5] J.K. Clark, S.J. Paddison, M. Eikerling, M. Dupuis, T.A. Zawodzinski, A Comparative Ab Initio Study of the Primary Hydration and Proton Dissociation of Various Imide and Sulfonic Acid Ionomers, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 1801–1813, <https://doi.org/10.1021/jp209822k>.
- [6] L. Yu, B.S. Pizio, T.D. Vaden, Conductivity and Spectroscopic Investigation of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Solution in Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 6553–6560, <https://doi.org/10.1021/jp301883e>.
- [7] M. Villanueva, A. Coronas, J. García, J. Salgado, Thermal Stability of Ionic Liquids for Their Application as New Absorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15718–15727, <https://doi.org/10.1021/ie401656e>.
- [8] D.M. Fox, J.W. Gilman, A.B. Morgan, J.R. Shields, P.H. Maupin, R.E. Lyon, H.C. De Long, P.C. Trulove, Flammability and Thermal Analysis Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6327–6332, <https://doi.org/10.1021/ie800665u>.
- [9] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, S. Zeinali Heris, Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications, *Chem. Eng. Res. Des.* 160 (2020) 264–300, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>.
- [10] P. Isoaari, V. Srivastava, M. Sillanpää, Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: Current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies, *Sci. Total Environ.* 690 (2019) 604–619, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.421>.
- [11] S.A. Ansari, L. Liu, L. Rao, Binary lanthanide(III)/nitrate and ternary lanthanide(III)/nitrate/chloride complexes in an ionic liquid containing water: optical absorption and luminescence studies, *Dalton Trans* 44 (2015) 2907–2914, <https://doi.org/10.1039/C4DT03479A>.
- [12] A. Berthod, M.J. Ruiz-Angel, S. Hugué, Nonmolecular Solvents in Separation Methods: Dual Nature of Room Temperature Ionic Liquids, *Anal. Chem.* 77 (2005) 4071–4080, <https://doi.org/10.1021/ac050304+>.
- [13] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems, *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 449–454, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.033>.
- [14] V. Mazan, M.Y. Boltoeva, E.E. Tereshatov, C.M. Folden III, Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid, *RSC Adv* 6 (2016) 56260–56270, <https://doi.org/10.1039/C6RA06791C>.
- [15] C. Gaillard, V. Mazan, S. Georg, O. Klimchuk, M. Sypula, I. Billard, R. Schurhammer, G. Wipff, Acid extraction to a hydrophobic ionic liquid: the role of added tributylphosphate investigated by experiments and simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5187–5199, <https://doi.org/10.1039/C2CP40129K>.
- [16] V. Mazan, I. Billard, N. Papaiconomou, Experimental connections between aqueous–aqueous and aqueous–ionic liquid biphasic systems, *RSC Adv* 4 (2014) 13371–13384, <https://doi.org/10.1039/C4RA00645C>.
- [17] N. Sieffert, G. Wipff, The [BM][Tf2N] Ionic Liquid/Water Binary System: A Molecular Dynamics Study of Phase Separation and of the Liquid–Liquid Interface, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13076–13085, <https://doi.org/10.1021/jp061849q>.
- [18] Y. Danten, M.I. Cabaço, M. Besnard, Interaction of water diluted in 1-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids by vibrational spectroscopy modeling, *Journal of Molecular Liquids* 153 (2010) 57–66, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.07.001>.
- [19] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3697–3702, <https://doi.org/10.1002/anie.200504471>.
- [20] V. Mazan, M. Boltoeva, Aqueous acidic solution - ionic liquid biphasic system: An original investigation by diffusion ordered spectroscopy nuclear magnetic resonance, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 684–693, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.086>.
- [21] V.G. Anicich, A.D. Sen, Deuterium exchange in the systems of $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process.* 172 (1998) 1–14, [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00257-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00257-7).
- [22] J.C. Duplan, L. Mahi, J.L. Brunet, NMR determination of the equilibrium constant for the liquid $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ mixture, *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 400–403, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.07.005>.
- [23] J. Foropoulos, D.D. DesMarteau, Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, (CF₃SO₂)₂NH, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3720–3723, <https://doi.org/10.1021/ic00191a011>.
- [24] D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, Lewis base ionic liquids, *Chem. Commun* (2006) 1905–1917, <https://doi.org/10.1039/B516961P>.
- [25] K.E. Johnson, R.M. Pagni, J. Bartmess, Brønsted Acids in Ionic Liquids: Fundamentals, Organic Reactions, and Comparisons, *Monatsh. Chem.* 138 (2007) 1077–1101, <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0755-6>.
- [26] S. Katsuta, Y. Watanabe, Y. Araki, Y. Kudo, Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid into Various Ionic Liquids: Relationship between Extraction Efficiency and Aqueous Solubility of Ionic Liquids, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 564–571, <https://doi.org/10.1021/acscuschemeng.5b00976>.
- [27] E.J. Cabrita, S. Berger, P. Bräuer, J. Kärgel, High-Resolution DOSY NMR with Spins in Different Chemical Surroundings: Influence of Particle Exchange, *J. Magn. Reson.* 157 (2002) 124–131, <https://doi.org/10.1006/jmre.2002.2574>.
- [28] E.J. Cabrita, S. Berger, HR-DOSY as a new tool for the study of chemical exchange phenomena, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) S122–S127, <https://doi.org/10.1002/mrc.1082>.
- [29] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, *Organometallics* 29 (2010) 2176–2179, <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- [30] R. Joshi, S.P. Pasilis, The effect of tributylphosphate and tributyl phosphine oxide on hydrogen bonding interactions between water and the 1-ethyl-3-methylimidazolium cation in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Journal of Molecular Liquids* 209 (2015) 381–386, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.042>.
- [31] S.K. Davidowski, F. Thompson, W. Huang, M. Hasani, S.A. Amin, C.A. Angell, J. L. Yarger, NMR Characterization of Ionicity and Transport Properties for a Series of Diethylmethylamine Based Protic Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 4279–4285, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01203>.
- [32] A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, Brønsted Acid–Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4024–4033, <https://doi.org/10.1021/jp022347p>.
- [33] A. Kitada, S. Takeoka, K. Kintsu, K. Fukami, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Murase, A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Facile Synthesis of Air-Stable Ionic Liquid with Strong Brønsted Acidity, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) H121–H127, <https://doi.org/10.1149/2.0481803jes>.
- [34] M. Wang, N.R. Jaegers, M.-S. Lee, C. Wan, J.Z. Hu, H. Shi, D. Mei, S.D. Burton, D. M. Camaioni, O.Y. Gutiérrez, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, Y. Wang, J.A. Lercher, Genesis and Stability of Hydronium Ions in Zeolite Channels, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 3444–3455, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07969>.
- [35] V. Semmer-Herlédan, L. Heeribout, P. Batamack, C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard, A. Gola, E. Benazzi, Comparison of the acid strength of dealuminated H-faujasites determined by ^1H NMR after water adsorption, *Microporous and Mesoporous Mater.* 34 (2000) 157–169, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00170-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00170-5).
- [36] A.R. Porter, S.Y. Liem, P.L.A. Popelier, Room temperature ionic liquids containing low water concentrations—a molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4240–4248, <https://doi.org/10.1039/B718011J>.
- [37] T.A. Fadeeva, P. Husson, J.A. DeVine, M.F. Costa Gomes, S.G. Greenbaum, E. W. Castner, Interactions between water and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 143 (2015), 064503, <https://doi.org/10.1063/1.4928065>.
- [38] R. Milton Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Identification Spectrometrique de Composés Organiques*, De Boeck supérieur, 2007.

- [39] V. Mazan, M. Boltoeva, Insight into the ionic interactions in neat ionic liquids by Diffusion Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 74–79, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.021>.
- [40] L. Devell, Measurements of the Self-diffusion of Water in Pure Water, H₂O-D₂O Mixtures and Solutions of Electrolytes, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 2177–2188.
- [41] Y. Umabayashi, S. Mori, K. Fujii, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Hayamizu, S. Ishiguro, Raman Spectroscopic Studies and Ab Initio Calculations on Conformational Isomerism of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvated to a Lithium Ion in Ionic Liquids: Effects of the Second Solvation Sphere of the Lithium Ion, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 6513–6521, <https://doi.org/10.1021/jp100898h>.
- [42] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umabayashi, S. Ishiguro, Conformational Equilibrium of Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion of a Room-Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8179–8183, <https://doi.org/10.1021/jp0612477>.
- [43] A.-L. Rollet, P. Porion, M. Vaultier, I. Billard, M. Deschamps, C. Bessada, L. Jouvensal, Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 11888–11891, <https://doi.org/10.1021/jp075378z>.
- [44] L.H. Lucas, J. Yan, C.K. Larive, E.R. Zartler, M.J. Shapiro, Transferred Nuclear Overhauser Effect in Nuclear Magnetic Resonance Diffusion Measurements of Ligand–Protein Binding, *Anal. Chem.* 75 (2003) 627–634, <https://doi.org/10.1021/ac020563o>.
- [45] M.I. Barba, M.S. Larrechi, A. Coronas, Quantitative analysis of free water in ionic liquid-water mixtures, *Talanta* 199 (2019) 407–414, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.087>.
- [46] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L.G.H. Jr, R.A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Pleckhova, K.R. Seddon, Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009), 424121, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424121>.
- [47] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 27–33, <https://doi.org/10.1021/jz201349z>.
- [48] D. Xiao, L.G. Hines, S. Li, R.A. Bartsch, E.L. Quitevis, O. Russina, A. Triolo, Effect of Cation Symmetry and Alkyl Chain Length on the Structure and Intermolecular Dynamics of 1,3-Dialkylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 6426–6433, <https://doi.org/10.1021/jp8102595>.
- [49] H.K. Stassen, R. Ludwig, A. Wulf, J. Dupont, Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 8324–8335, <https://doi.org/10.1002/chem.201500239>.
- [50] J. Dupont, On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341–350.
- [51] A. Heintz, J.K. Lehmann, E. Schmidt, A. Wandschneider, Diffusion Coefficients of Imidazolium Based Ionic Liquids in Aqueous Solutions, *J. Solution Chem.* 38 (2009) 1079–1083, <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9431-2>.
- [52] S. Sarraute, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádua, Diffusion Coefficients of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids in Water, Methanol, and Acetonitrile at Infinite Dilution, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 2389–2394, <https://doi.org/10.1021/je800817b>.
- [53] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, Determining accurate molecular sizes in solution through NMR diffusion spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 479–489, <https://doi.org/10.1039/B615067P>.
- [54] C.S. Johnson, Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 34 (1999) 203–256, [https://doi.org/10.1016/S0079-6565\(99\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6565(99)00003-5).
- [55] R. Evans, Z. Deng, A.K. Rogerson, A.S. McLachlan, J.J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, Quantitative Interpretation of Diffusion-Ordered NMR Spectra: Can We Rationalize Small Molecule Diffusion Coefficients? *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 3199–3202, <https://doi.org/10.1002/anie.201207403>.
- [56] E. Martínez-Viviente, P.S. Pregosin, Low Temperature ¹H-, ¹⁹F-, and ³¹P-PGSE Diffusion Measurements. Applications to Cationic Alcohol Complexes, *Helv. Chim. Acta.* 86 (2003) 2364–2378, <https://doi.org/10.1002/hlca.200390190>.
- [57] Y. Lingscheid, S. Arenz, R. Giernoth, Heteronuclear NOE Spectroscopy of Ionic Liquids, *ChemPhysChem* 13 (2012) 261–266, <https://doi.org/10.1002/cphc.201100622>.
- [58] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7512–7515, <https://doi.org/10.1021/jo971176v>.
- [59] L. Avram, Y. Cohen, Diffusion NMR of molecular cages and capsules, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 586–602, <https://doi.org/10.1039/C4CS00197D>.
- [60] D.H. Wu, A.D. Chen, C.S. Johnson, An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 115 (1995) 260–264, <https://doi.org/10.1006/jmra.1995.1176>.

Résumé

Les systèmes biphasiques aqueux//liquides ioniques (LI) étudiés, sont composés d'acides HCl, HNO₃ ou HClO₄ et de LI hydrophobes constitués d'un cation imidazolium [C_nmim⁺] et d'un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amide [Tf₂N⁻]. La RMN quantitative est développée pour le dosage du cation (¹H) et de l'anion (¹⁹F) du LI. Des échanges ioniques entre les solutions acides et le LI sont mis en évidence. L'extraction des anions des acides minéraux par [C₄mim][Tf₂N] s'effectue dans l'ordre Cl⁻<NO₃⁻<ClO₄⁻ sous forme HX et/ou [C₄mim]X conformément à la série de Hofmeister. L'extraction de H[Tf₂N] par le LI suit l'ordre HClO₄<HNO₃<HCl. Ces espèces extraites ainsi que l'eau ont une faible influence sur la structure du LI comme l'indique les mesures des coefficients de diffusion par DOSY RMN. Une augmentation de la distance entre les ions du LI est observée par des mesures d'effets Overhauser. Seul, H[Tf₂N] dissout le LI, sans pour autant qu'une dissociation des ions du LI et une solvataion avec les molécules d'eau soit atteinte. Les cations et anions s'associent pour former des agrégats et diffusent à des vitesses identiques.

Mots clés : extraction liquide/liquide, liquides ioniques, RMN quantitative, DOSY RMN

Résumé en anglais

The studied aqueous//ionic liquid (LI) biphasic systems are composed of HCl, HNO₃ or HClO₄ acids and hydrophobic LI constituted by an imidazolium cation [C_nmim⁺] and a bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion [Tf₂N⁻]. Quantitative NMR is developed for the determination of the cation (¹H) and the anion (¹⁹F) of LI. Ionic exchanges between acidic solutions and LI are highlighted. The extraction of anions from mineral acids by [C₄mim][Tf₂N] is performed in the order Cl⁻<NO₃⁻<ClO₄⁻ in HX and/or [C₄mim]X form according to the Hofmeister series. The extraction of H[Tf₂N] by LI follows the order HClO₄<HNO₃<HCl. These extracted species as well as water have a weak influence on the structure of LI as indicated by DOSY NMR measurements of diffusion coefficients. An increase in the distance between the LI ions is observed by Overhauser effect measurements. Only H[Tf₂N] dissolves LI, without dissociation of LI ions and solvation with water molecules being achieved. Cations and anions associate to form aggregates and diffuse at identical velocities.

Keys words: liquid/liquid extraction, ionic liquids, quantitative NMR, DOSY NMR