

I.1. Définition des liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100 °C [1], (la limite 100 °C n'a de pertinence que du point de vue historique. Elle provient de la volonté originale de recherche des sels qui seraient liquides lors du chauffage à l'aide d'un bain marie. Arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition d'eau) [2]. La plupart d'entre eux sont liquides à la température ambiante [1].

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses [1]. A l'heure actuelle, les liquides ioniques les plus utilisés ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkylpyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium). Les anions ont la plus grande diversité structurale peut être trouvée et sont régulièrement employés comme des ions halogénures, acétate, trifluoroacétate, triflate, bitrifilimide, alkylsulfate, sulfonate, tétrafluoroborate, tétraarylboreate, hexafluorophosphate, etc... [2].

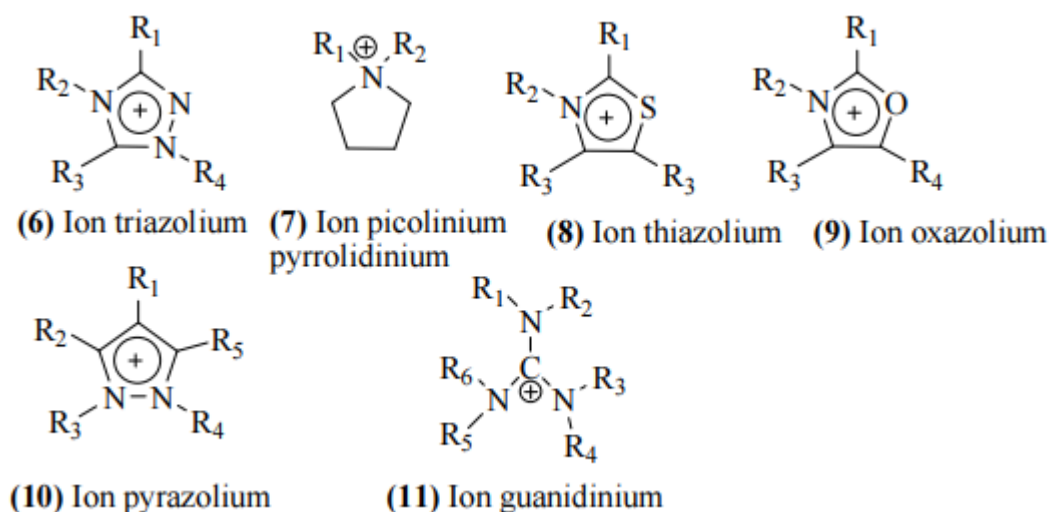


Fig.I.1. Exemples de cations des liquides ioniques.

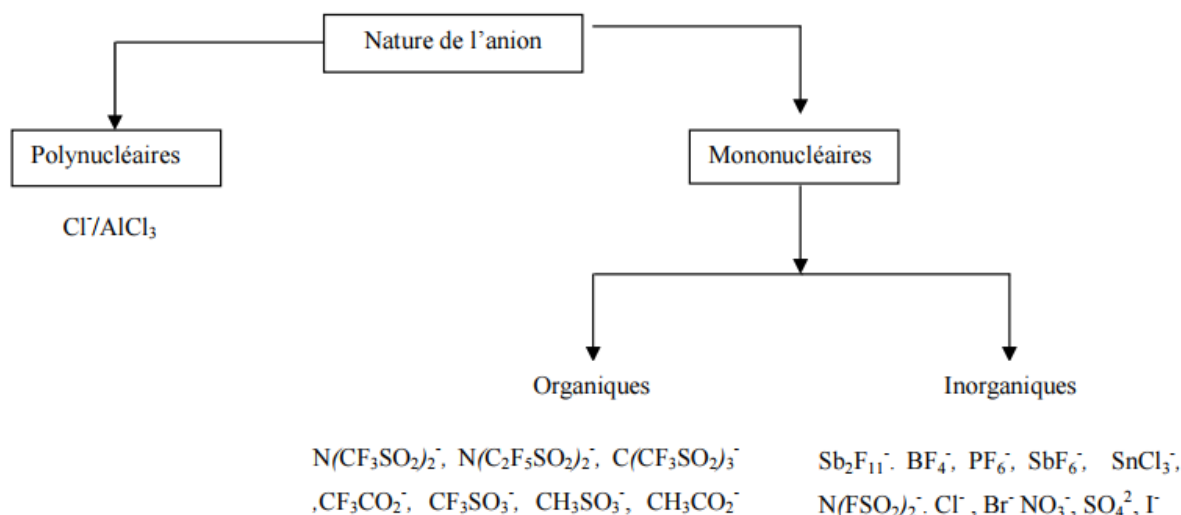


Fig.I.2. Exemple d'anions des LIs.

I.2. Historique

Le premier liquide ionique, le sel de nitrate d'éthylammonium, dont le point de fusion est de -12°C , a été synthétisé par Walden en 1914 durant la première guerre mondiale [3].

Quarante ans plus tard, Hurley a mis au point la première synthèse des LIs : les chloroaluminates de N-alkylpyridinium [4]. Ceux-ci ont été utilisés à l'époque en tant qu'électrolytes de batterie.

Vers la fin des années 70, des synthèses de liquides ioniques à base de cation imidazolium ont été décrites.

Cependant les LIs basés sur des chloroaluminates appelés « liquides ioniques de première génération » sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent.

En 1992, l'équipe de Zawarotko a publié la préparation de liquides ioniques relativement stables à l'air et à l'eau, en particulier ceux constitués d'un anion tétrafluoroborate (liquides Ioniques de deuxième génération) [5].

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux liquides ioniques a pris son essor. Leur tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Les liquides ioniques ont ouvert de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique.

I.3. Nomenclature des liquides ioniques

La nomenclature des liquides ioniques varie énormément en fonction des communautés auxquels les articles s'adressent. Par exemple pour 1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate on trouve l'abréviation [BMIM][SCN], d'autres utilisent le nombre de carbones portés par les différentes chaînes alkyles suivant ou précédant l'abréviation du cœur du cation : [C₄MIM][SCN], donc il est malheureusement fréquent d'observer plusieurs noms pour le même composé [6].

Nom de cation	Acronyme	R ₁	R ₂	R ₃
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

Tableau I.1: Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.

I.4. La synthèse des LIs ioniques

La synthèse des liquides ioniques est habituellement divisée en deux étapes (Fig.I.3). La première étape consiste à synthétiser le cation par une étape de quaternisation. La seconde étape permet d'obtenir le liquide ionique souhaité au travers une réaction d'échange des anions. Dans la partie qui suit, nous discuterons plus spécifiquement des liquides ioniques de type dialkyl-imidazoliums, qui sont les plus utilisés depuis quelques années.

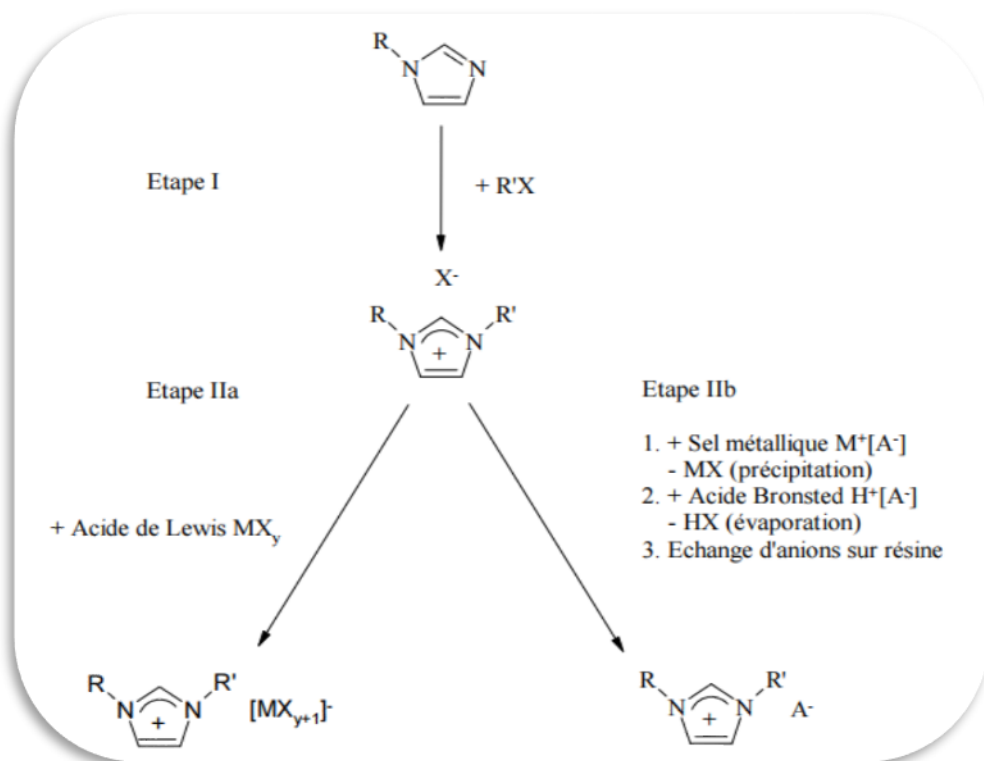


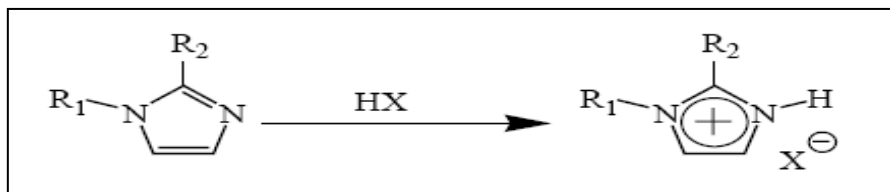
Fig.I.3. Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium

I.4.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée par deux méthodes :

- Par protonation en milieu acide
- Par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

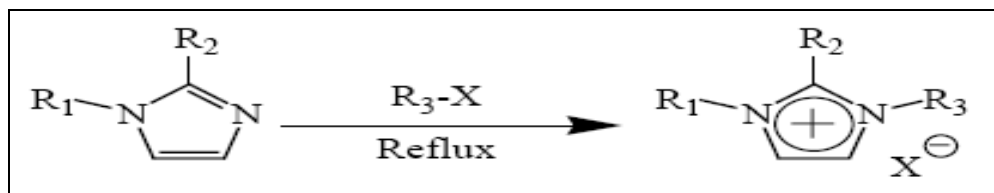
La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [7,8].



R_1 et R_2 = alkyl, H

$X = Cl, NO_3, BF_4, PF_6$

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [9,7]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bons marchés mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [10,8], des ultrasons [11] ou en opérant sous pression.



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

La réactivité des halogénures d'alcanes croît dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. On peut également faire la réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant et être réalisées sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

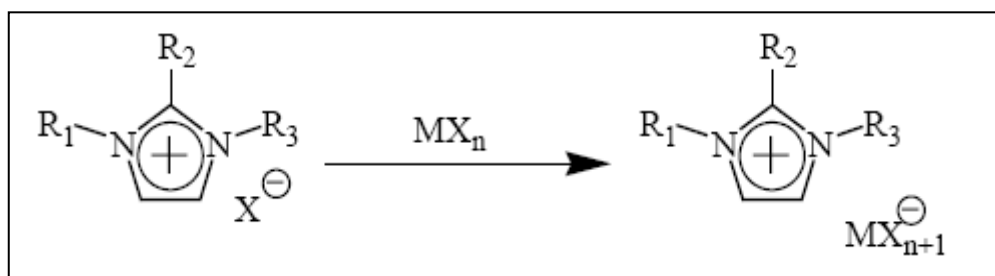
L'excès de solvant et de réactifs est éliminé à la fin de la réaction par décantation, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, et pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils le produit est généralement traité sous vide avant usage. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [9,7].

I.4.2. Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories :

- Traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis
- Réaction d'échange par métathèse d'anions.

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [9, 12, 7,13]

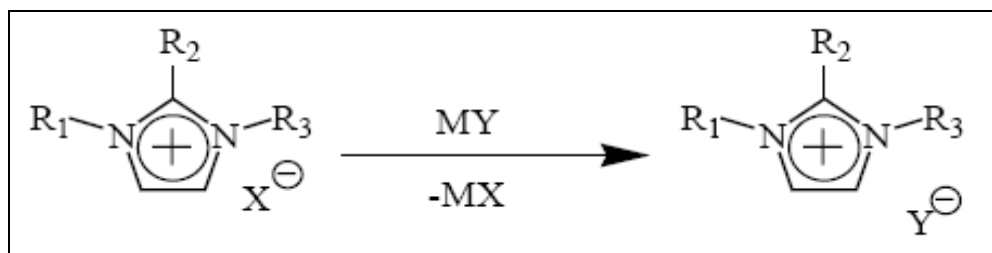


R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I

M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres. Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique : [9,7]



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = LiNTf₂, NaOTf, NaPF₆, NaBF₄

Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF₆ ou BF₄ puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

I.4.3. Synthèse des liquides ioniques de sels de N, N'-dialkyl imidazolium

Les liquides ioniques de structure imidazolium ont fait l'objet de plusieurs méthodes de synthèse en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes. Ainsi Wilkes [14,15] a décrit la synthèse du premier nouveau liquide ionique en 1992 [EMIM⁺] [BF₄⁻] à partir du sel de l'iodure d'éthyle imidazolium avec le tétrafluoroborate d'argent dans le méthanol ou avec le sel de tétrafluoroborate d'ammonium dans l'acétone. De même, le [EMIM⁺] [PF₆⁻] [16] a été préparé en présence de l'acide hexafluorophosphore.

Fluller et al.[17] ont aussi réalisé la synthèse des [BMIM⁺][PF₆⁻] à partir du tétrafluoroborate ou de l'hexafluorophosphate de sodium dans l'acétone à température ambiante pendant 24 h avec des rendements quantitatifs.

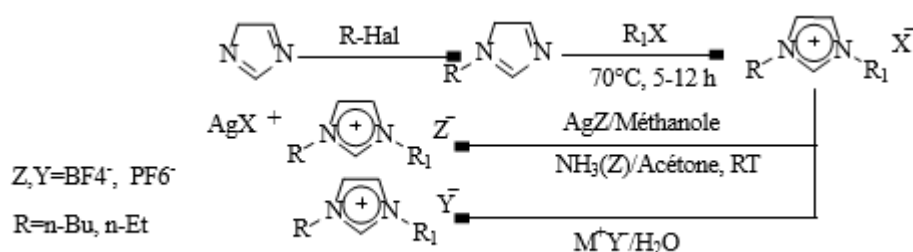


Fig.I.4. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium .

Contrairement aux liquides ioniques de chlorure d'aluminium, les liquides ioniques de dérivés 1,3-dialkyl imidazolium sont plus stables à l'air et à l'humidité. Ils sont miscibles dans plusieurs solvants organiques et ils sont non volatiles. Le [BMIM⁺][PF₆⁻] est non miscible à l'eau et aux alcanes mais dissout facilement plusieurs catalyseurs de métaux de transition.

De nombreux liquides ioniques à base de sel N,N'-dialkyl imidazolium ont été rapportés par d'autres auteurs [18,19], par des réactions de métathèse avec un choix divers d'anions tels que : les sels de thiocyanate (SCN⁻), les sels de nonafluorobutane sulfonate (C₄F₉SO₃), les sels de bis[(trifluorométhyl)sulfonyl] imide [(Tf₂N⁻) ou (CF₃SO₂)₂N] le sels de trifluoroacétate (CF₃COO⁻) et les sels de lactate (CH₃CHOHCOO⁻).

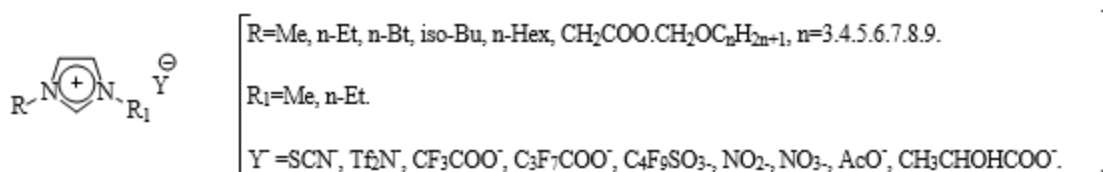
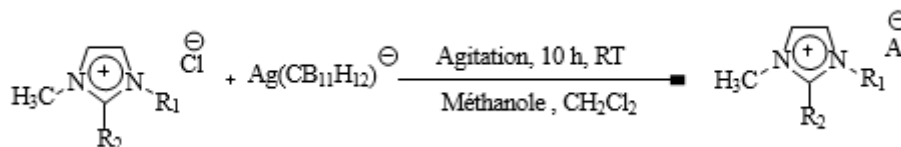


Fig.I.5. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium .

Une nouvelle classe de liquides ioniques d'imidazolium a été préparée récemment par Larsen et al. [20] avec les ions de carbone inertes : (CB₁₁H₁₂)⁻, (CB₁₁H₆Cl₆)⁻, (CB₁₁H₆Br₆)⁻.



R= n-Bt, n-Et, n-Oct

R₁= Me, H

A= (CB₁₁H₁₂)⁻, (CB₁₁H₆Cl₆)⁻, (CB₁₁H₆Br₆)⁻

Fig.I.6. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium .

Récemment, Hagiwara et al. [21 ,22] ont décrit la synthèse de sels de fluorure de 1-éthyl-3-méthyl imidazolium, (EMIM) (F), 2.3HF.

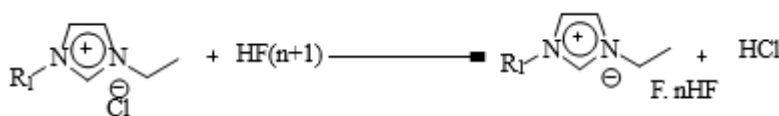


Fig.I.7. Synthèse des liquides ioniques de sels de N,N'-dialkyl imidazolium .

I.5. Propriétés physico-chimiques

Les LI se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les LI présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur.

Certains LIs sont complètement non volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C).

Les LIs présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les LIs sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

I.5.1. Le point de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Et des températures de décomposition élevées (350-400°C), La température de fusion des LIs dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituant dissymétriques conduisent à des LI à plus bas point de fusion [23].

I.5.2. Domaine liquide et Surfusion

Les liquides ioniques sont liquides sur une large gamme de températures ; l'écart entre le point de fusion et le point d'ébullition du liquide ionique est en général très grand ce qui fait d'eux des composés non-volatils ou possédant une pression de vapeur saturante très faible. Ils auront ainsi un impact moindre que les solvants organiques volatils sur l'environnement mais aussi sur la santé des utilisateurs puisque, en théorie, ces derniers ne pourront pas en respirer les vapeurs. De plus puisqu'ils sont stables thermiquement et chimiquement, les risques d'explosion et/ou d'incendie sont faibles [24].

I.5.3. La densité et la viscosité

Les LIs sont en général denses et visqueux. Ils ont une viscosité qui peut atteindre dix fois celle des solvants organiques ordinaires, elle peut varier de 30 jusqu'à 1000 cP. La viscosité des LIs peut également changer avec la composition moléculaire de l'anion, ainsi qu'elle augmente quasi-linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation.

La densité des LIs est aussi fonction de la nature de l'anion. Elle est aussi une fonction décroissante de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, comme par exemple pour l'imidazole, La densité des LIs est aussi une fonction décroissante de la température.

I.5.4. Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieurs à 400°C. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion [25].

I.5.4. Toxicité et dangerosité

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques. La toxicité des LIs constitués du cation alkyimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion NTf₂⁻ ont un impact toxicologique sur l'environnement [26].

I.5.5. Volatilité

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température.

Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé.

I.6. Propriétés électrochimiques des LI

I.6.1. Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique

Les LI, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes (~ 10 mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [27]. Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles [28] mais aussi en tant que milieu pour le dépôt électrolytique de métaux. Par exemple, le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LIs [29].

I.6.2. Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions AlCl_4^- sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6^- , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde O_2PF_2^- et d'acide fluorhydrique dans le milieu. La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ($\text{pK}_a = 21-24$) [30,31] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbones [32]. Certains LIs peuvent même se comporter comme des supers acides [33,34]. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium [35], en sonochimie [36] ou à hautes températures. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [37].

I.6.3. Échelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft

Les échelles de polarité et autres paramètres de classification classiquement utilisés pour les solvants organiques se sont montrés inapplicables aux LIs du fait des nombreux phénomènes pouvant intervenir dans ces systèmes : interactions ion-ion, dipôle-ion, dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle mais aussi interactions de type π et liaisons hydrogène.

Par conséquent, la détermination de ces paramètres a été réalisée aux travers de mesures indirectes et par combinaison de plusieurs techniques.

Les LIs sont considérés comme polaires mais peu coordonnants. Il ressort que la polarité des LIs (représentée par les valeurs ETN) est comparable au DMF (Diméthylformamide) ou à l'acétonitrile et proche des alcools à courte chaîne [38]. Leur

pouvoir coordonnant est similaire au dichlorométhane. Les effets dipolaires et de polarisabilité représentés par le paramètre π^* y sont importants par rapport aux solvants moléculaires notamment du fait d'interactions coulombiennes entre les ions du LI. Le caractère donneur de liaison H (acide) représenté par le paramètre α est relativement important et largement dominé par la nature du cation. Par contre, le facteur β lié au caractère accepteur de liaison H (basique) est fonction de l'anion et montre que les LIs se comportent comme l'acétonitrile, considéré comme un solvant donneur. [39, 40, 41,42].

	E_T^N	α	β	π^*
BMIMBF ₄	0.673	0.627	0.376	1.047
BMMIMBF ₄	0.576	0.402	0.363	1.083
BMIMPF ₆	0.675	0.654	0.246	1.015
BMMIMPF ₆	X	X	X	X
EMIMNTf ₂	0.685	0.705	0.233	0.980
BMIMNTf ₂	0.645	0.635	0.243	0.971
HMIMNTf ₂	0.653	0.650	0.259	0.971
OMIMNTf ₂	0.630	X	X	X
DMIMNTf ₂	0.63	X	X	X
BMMIMNTf ₂	0.541	0.381	0.239	1.010

Tableau.I.2. Paramètres de solvant des LIs.

I.6.4. La Conductivité électrique

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de $10^{-1} \cdot S \cdot m^{-1}$. [42] Bonhote et coll. rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés [43].

$$\sigma = \frac{yF^2d}{(6\pi N_A M_w \eta) \left[(\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1} \right]}$$

Ou viscosité (η), masse molaire (M_w), nombre d'Avogadro (N_A), nombre de faraday (F), densité (d), degré de dissociation ($0 < y < 1$), rayon de l'anion et du cation (r_a , r_c)

respectivement), facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation (ζ_a , ζ_c respectivement).

Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important.

Le modèle de Bonhote et coll. [43] est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée.

Les valeurs de produits de Walden rapportées dans la littérature varient, en fait selon les liquides ioniques dans un rapport allant de 1 à 2.

Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé [44]. Ce modèle prend en compte, en outre, un phénomène d'appariement d'ions.

I.6.5. Polarité

Les propriétés solvatantes des liquides ioniques ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse. En général, ces sels ioniques peuvent être considérés comme des phases polaires et leurs propriétés de solvation sont déterminées par la labilité du sel à agir comme un donneur ou un accepteur de liaison hydrogène, ainsi par le degré de localisation de la charge dans les anions. Accentue la lipophile des LIS. En outre, l'influence de la liaison hydrogène peut-être diminuée par la fluoration de ces sels.

I.7. Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques

La solubilité des gaz, de l'eau et des solvants organiques dans les LIs ainsi que la solubilité des LIs dans ces produits sont des paramètres essentiels pour le développement de ces milieux en tant que solvants de réaction, la miscibilité des systèmes substrat/LI. Ces solubilités sont fortement dépendantes de la nature du cation et de l'anion. De plus, elles sont ajustables par variation des substituants du cation du LI en particulier en fonction de la longueur de la chaîne alkyle R.

I.7.1. Solubilité des gaz dans les LIs

La solubilité des gaz dans la plupart des LIs est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO₂) [45]. Le CO₂ et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les LIs suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels.

Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LIs sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques [46].

	ΔH (kJ/mol)				ΔS (J/mol.K)			
	BMIMPF ₆	BMIMNTf ₂	Cyclohexane	Benzene	BMIMPF ₆	BMIMNTf ₂	Cyclohexane	Benzene
CO ₂	-14.3 ± 0.2	-12.5 ± 0.4	-5.556	-9.337	-47.6 ± 0.7	-41.3 ± 1.4	-18.5	-31.4
C ₂ H ₄	-8.2 ± 0.9	-9.0 ± 2.1		-9.006	-27.2 ± 2.9	-29.9 ± 6.9		-30.2
C ₂ H ₆	-5.9 ± 2.9	-9.8 ± 2.9	-10.974	-9.211	-19.0 ± 9.4	-32.5 ± 9.6	-36.8	-30.9
CH ₄	2.1 ± 5.6		-2.462	-1.277	0.7 ± 18		-8.3	-4.3
O ₂	51.1 ± 12.2	20.6 ± 8.2	0.243	1.712	169 ± 40	67.4 ± 26.9	0.7	5.7
Ar	52.9 ± 11.1		-0.913	1.243	175 ± 37		-3.1	4.1
CO	nondetect		5.192	6.360	nondetect		17.4	21.3
N ₂	nondetect		2.139	4.254	nondetect		7.0	14.2
H ₂	nondetect		0.846	2.659	nondetect		2.7	8.9

Tableau.I.3. Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF₆ et d'autres solvants organiques [47].

Bien que les LIs forment des systèmes biphasiques avec le ScCO₂, le dioxyde de carbone à un haut moment quadratique et une probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI ce qui rend sa solubilité dans les LIs relativement importante. La solubilité du CO₂ est contrôlée par la nature de l'anion et ne varie pas linéairement avec la pression. L'utilisation de ce gaz à l'état supercritique est par conséquent envisageable et permet de :

- Diminuer la viscosité du système
- Augmenter la solubilité des réactifs [48]

D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H₂), d'oxydation (O₂) et d'hydroformylation (CO et H₂) est très faibles ce

qui implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces [49].

La solubilité de différents gaz dans les LIs décrit dans (le tableau.I.4), a été estimée par mesure d'absorption [50].

Constante de Henry (Bar)	Ar	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	C ₂ H ₄
BMIMPF ₆	7310+/-3690	nondetect	53.4+/-0.3	nondetect	7190+/-4190	144+/-2
BMIMBF ₄		nondetect	59.0+/-2.6			
BMIMNTf ₂			33.0+/-0.3		1730+/-560	70+/-4

Tableau.I.4. Solubilité des gaz dans les LIs.

Bien que l'étude rapporte une solubilité de l'hydrogène en-dessous du seuil de détection à pression atmosphérique, elle a pu être déterminée par RMN ¹H à partir d'une extrapolation de la solubilité de l'hydrogène dans les LIs à 100 atm en supposant qu'elle changeait linéairement avec la pression partielle [51].

	[H ₂] (mM)	Constante de Henry k _H (MPa)
BMIMPF ₆	0.73	6.6x10 ²
BMIMBF ₄	0.86	5.8x10 ²
BMIMNTf ₂	0.77	4.5x10 ²
BMMIMNTf ₂	0.86	3.8x10 ²
Toluene	3.50	2.69x10 ²
Benzene	2.54	4.47x10 ²
Cyclohexane	3.63	2.57x10 ²

Tableau.I.5. Solubilité de l'hydrogène dans les LIs à pression 0,101MPa (k_H=P(H₂) /X(H₂), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa).

Il faut par ailleurs noter que la solubilité de l'hydrogène peut être augmentée en présence de ScCO₂ [52]. L'utilisation des LIs comme milieux pour la séparation des gaz [53,54] et leur stockage commence à se développer.

I.7.2. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau

Les LIs dérivés d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau de force croissante dans la série : $PF_6 < BF_4 < NTf_2 < OTf$. (Tableau.I.6). Les LIs comportant l'anion OTf sont hydrophiles alors qu'avec l'anion NTf_2 , ils sont hydrophobes [36].

	BMIMPF ₆	BMIMBF ₄	BMIMNTf ₂	BMIMOTf
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	-7.5	-9.6	-10.5	-15.9

Tableau.I.6. Enthalpies des liaisons H des systèmes eau/LI

Pour un anion donné, la solubilité de l'eau diminue avec la longueur de la chaîne alkyle portée par l'azote en position 3 de l'imidazolium et avec le degré de substitution du cation di ou tri substitués du LI. Ainsi, EMIMBF₄ est totalement miscible avec l'eau tandis que BMIMBF₄ démixe dès -4°C et que OMIMBF₄/eau est un système biphasique à température ambiante.

	Teneur maximale en eau (ppm)
BMIMPF ₆	2640
BMMIMPF ₆	2540
BMIMBF ₄	19500
BMMIMBF ₄	13720
EMIMNTf ₂	14000
BMIMNTf ₂	3300
HMIMNTf ₂	10900
OMIMNTf ₂	8150
DMIMNTf ₂	1450
BBIMNTf ₂	X
BMMIMNTf ₂	6380

Tableau.I.7. Teneur maximale des LIs en eau à température ambiante [55,56]

La solubilité des LIs dans l'eau a été déterminée par spectrométrie de masse et par potentiomètre (Tableau.I.8) [57] :

	Solubilité dans l'eau (%poids)
BMIMPF₆	2.12±0.02
BMMIMPF₆	1.6±0.2
BMIMNTf₂	0.77±0.05
BMMIMNTf₂	0.61±0.03

Tableau.I.8. Solubilité des LIs dans l'eau [57]

Le LI devient plus hydrophobe et moins hygroscopique à cause de la présence simultanée de l'anion NTf₂ et de substituant encombrés sur le cation imidazolium.

I.7.3. Miscibilité des LIs avec les solvants organiques.

En générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LIs qu'ils sont polaires [50]. Les LIs sont donc miscibles avec les alcools à courtes chaînes et les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. Ces composés seront donc choisis comme solvants d'analyse pour homogénéiser le milieu réactionnel en fin de réaction catalytique. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LIs peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther qui seront utilisés pour favoriser les systèmes bi phasiques en catalyse. [58,59]

Les hydrocarbures insaturés étant des substrats modèles de choix, de nombreuses études ont examiné leur comportement dans les LIs. Ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les LIs que les alcanes. [60]

%wt	BMIMBF₄	BMIMPF₆	EMIMNTf₂	BMIMNTf₂
Benzene	29,3	29-35,5	37,4	39,5
Toluene	7,5	18,5	28,6	33,6
Cyclohexane	X	1,7-5,6	X	X
1-hexene	0,9	1,6	X	3,9
hexane	X	1,8	X	X

Tableau.I.9. Solubilité des solvants organiques dans les LIs.

La solubilité des solvants organiques est fortement dépendante de la nature du LI. Les alcanes et les alcènes sont d'autant plus solubles dans RMIMX (R= C_nH_{2n+1} et X=BF₄, PF₆ et

NTf₂) que la chaîne alkyle R est longue (quand n augmente) et/ou que l'anion est volumineux (X : BF₄ < PF₆ < NTf₂).

Il faut également signaler que les études de mélanges ternaires montrent une forte chute de la solubilité des aromatiques en présence d'alcane dans les LIs [61].

Notons que les LIs sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. La solubilité des LIs dans les solvants organiques est un facteur important à prendre en compte mais très peu de travaux ont évalué ce paramètre.

Une étude par équilibre liquide-liquide a évalué la solubilité de BMIMPF₆ dans certains hydrocarbures.

Fraction molaire	Benzene	Toluene	Cyclohexane
BMIMPF ₆	0.66	0.44	0.06

Tableau.I.10. Solubilité de BMIMPF₆ dans les hydrocarbures à 30°C.

Dans cette première partie, il a été montré que les LIs sont des solvants denses, relativement visqueux et de bons conducteurs. Il ressort également de l'étude des propriétés physico-chimiques des LIs que :

La stabilité thermique et chimique des LIs permet une grande souplesse dans le choix des conditions réactionnelles.

Les LI sont des solvants polaires, leur pouvoir coordonnant est modulable et ils sont peu dissociant ce qui aura des conséquences importantes sur la solvation et la stabilité des systèmes catalytiques dans les LIS.

La solubilité des différents substrats peut certes être modulée mais elle est régie soit par les forces électrostatiques (CO₂) soit par la présence de liaisons hydrogène fortes (eau) ou de liaisons π - π ou n- π (substrats aromatiques).

La compréhension des phénomènes de solvation dans les LIs est donc complexe et nécessite de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

I.8. Les applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques n'ont pas fait l'objet d'actives recherches depuis plusieurs décennies. Cependant, le domaine des liquides ioniques croît à une vitesse surprenante au

cours des dix dernières années. À l'heure actuelle, les liquides ioniques trouvent de plus en plus d'applications dans le domaine de la catalyse, la biocatalyse, la chimie de synthèse, l'électrochimie, et une variété d'analyses processus, tels que la séparation, extraction, électroanalyse, la détection et la spectrométrie. A nombre d'avis détaillés ont introduit des demandes ainsi que les avantages d'utilisant des liquides ioniques comme nouveau solvants [62]. La figure.I.8 représente les diverses applications des LIs.

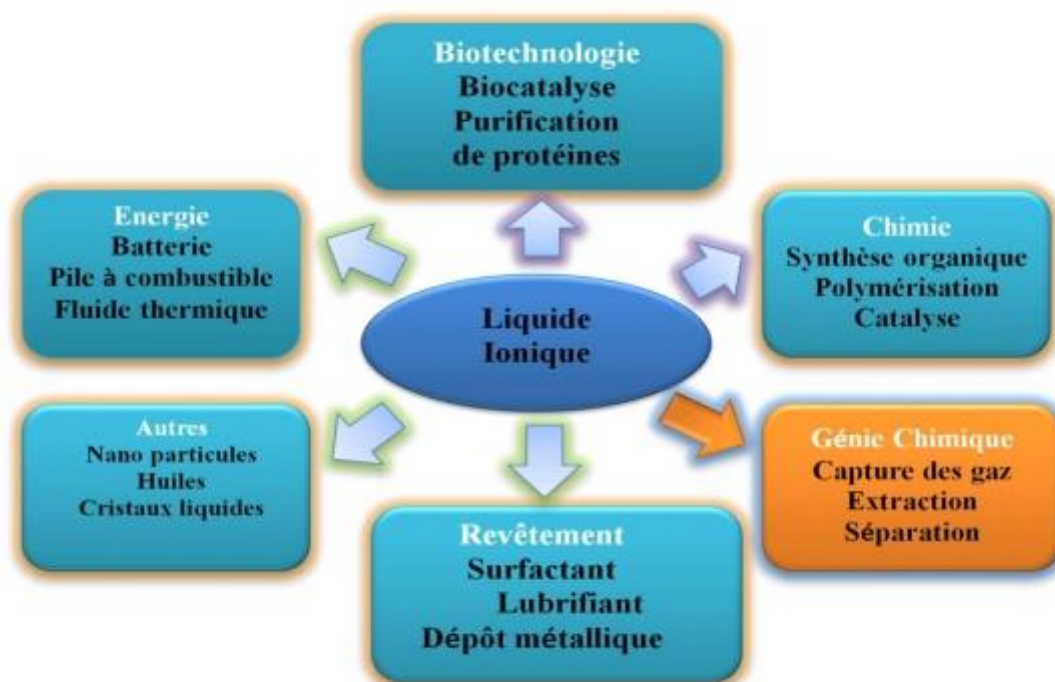


Fig I.8: Applications des liquides ioniques [62.63.64].

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse.

I.8.1. Applications en électrochimie

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie.

I.8.2. Applications en synthèse organique et en catalyse

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [65,66].

D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régio-sélectivité par rapport aux solvants organiques.

D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental).

I.8.2.1. Réaction de Diels – Alder

La réaction de Diels – Alder est l'une des réactions de condensation carbone – carbone les plus utilisées en chimie organique. Récemment, les liquides ioniques ont été évalués en tant que nouveaux solvants pour ce type de réaction. Chiappe et al.[66] rapportent dans leur revue que les phénomènes dus aux liquides ioniques qui influencent la réaction sont encore controversés. Un effet solvophile capable de générer une « pression interne » qui va dans le sens d'une association des réactifs dans une cavité du solvant, a été évoqué par Early et al. et Debreul et al., pour expliquer l'aspect cinétique et stéréochimique de cette réaction [67,68]. La réaction réalisée dans les liquides ioniques est un peu plus rapide que dans l'eau et beaucoup plus rapide que dans les solvants organiques, mais l'ajout d'un acide de Lewis permet une amélioration de la rapidité et de la sélectivité de la réaction. Avec cette propriété, Lee et al. ont mis en évidence l'intérêt des liquides ioniques chloroaluminate dans ce type de réactions [69]. Plus récemment, Aggarwal et al. ont montré l'importance de la force de la liaison hydrogène anion – cation du liquide ionique sur la cinétique et la régio-sélectivité en évaluant plusieurs liquides ioniques [70].

I.8.2.2. Réaction d'hydrogénation

L'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène est la réaction catalytique d'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone par transition d'un complexe

métallique. Cependant, la séparation des produits et des réactifs reste problématique. Chauvin (Prix Nobel 2005) et al. ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides ioniques à isoler le catalyseur [71]. De nombreuses études ont montré que l'utilisation des liquides ioniques améliorerait les rendements et la sélectivité de ce type de réactions [72-73].

I.8.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, décrites précédemment, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [74-75].

L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu avancée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années. Enfin, une application des liquides ioniques comme matrice en MALDI – TOF a été récemment étudiée.

I.8.3.1. Extraction liquide – liquide

Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non-miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide – liquide et de micro extraction en phase liquide (LPME).

L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Dai et al. ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM, PF₆] et [BMIM, NTf₂] dans l'extraction du Sr²⁺ avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant [76]. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...). Wei et al. ont réalisé l'extraction des composés Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ dans du [BMIM, PF₆] avec de la dithizone comme agent chélatant [77]. Ils ont montré que l'extraction était plus efficace dans le liquide ionique que dans le chloroforme.

De plus, il est possible de recycler facilement le liquide ionique par désorption des ions métalliques en faisant varier le pH.

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués à de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués [78] ou les hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [79]. Carda-Broch et al. ont évalué en détails les propriétés du [BMIM, PF₆] et ont déterminé le coefficient de distribution [BMIM,PF₆]/eau et [BMIM,PF₆]/heptane de quarante composés à différents pH [80]. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivés d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

I.8.3.2. Micro extraction en phase liquide (LPME)

La non-volatilité et les propriétés de miscibilité des liquides ioniques ont permis de s'intéresser à ces nouveaux milieux pour réaliser des micro extractions sur goutte pendante.

Liu et al. ont réalisé une étude de trois liquides ioniques [C_nMIM,PF₆] (avec n = 4,6,8) compare avec l'octanol en LPME sur des hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [81]. Les résultats montrent une amélioration de l'extraction avec les liquides ioniques comparés à l'octanol, et une augmentation de l'efficacité de l'extraction avec les liquides ioniques à chaînes alkyles plus grandes.

Cette technique a aussi été mise en œuvre pour la quantification de formaldéhyde dans les champignons shiitake [82] et dans l'extraction de 45 polluants environnementaux (benzène, toluène, HAP, phénols...) [83].

I.9. Conclusion

Les LIs sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Les LIs présentent des avantages[84] :

- Un point de fusion variable en fonction des ions choisis.
- Une viscosité modulable (similaire à l'huile d'olive).

Chapitre I : Étude bibliographique sur les liquides ioniques

- Une grande stabilité thermique.
- Une grande stabilité chimique.
- Une faible pression de vapeur saturante.
- Une solubilité adaptable.

Bibliographie

- [1] A. L. Revelli. (2010), 'Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement'. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. Inst. Nat. Polytech, Lorraine.
- [2] P. Dunod. (2010), 'Liquides ioniques'. http://www.perso.univ-rennes1.fr/mathieu.pucheault/_PDF/Publis/2010_Pucheault_Dunod.pdf (Consulté le 03/12/2010)
- [3] P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. 1914, 405-422.
- [4] F. Hurley, T. P. Wier, J. Electrochem. Soc., 98, 2003-2006.
- [5] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 965-967.
- [6]: T. Zaiz, Mémoire de master académique: Etude comparative de l'utilisation des liquides ioniques et solvants organiques pour l'extraction des composés aromatiques, 2014, Université d'Oran, Algérie.
- [7] A. Abbott, « Electrochemistry in media of low dielectric constant », Chem. Soc. Rev., vol. 22, no 6, p. 435-440, janv. 1993.
- [8] C. Dagueuet et P. J. Dyson, « Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents », Organometallics, vol. 23, no 26, p. 6080–6083, 2004.
- [9] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves », Tetrahedron Letters, vol. 43, no 31, p. 5381–5383, 2002.
- [10] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », Pure and Applied Chemistry, vol. 72, no 12, p. 2275–2287, 2000.
- [11] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, et J.-M. Basset, « The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol », Organometallics, vol. 22, no 22, p. 4418–4425, 2003.
- [12] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [13] T. Gutel (2007), les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique, Thèse doctorat, Université de Claude Bernard - Lyon 1, p. 23.
- [14] P. Dhar , N Chidambaram , S Chandrasekaran , 1992, vol. 57, no 6, pp. 1699-1702
- [15] C. A. Angell, N. Byrne, J. -P. Belieres, Accounts of Chemical Research., 2007, 40, 1228.
- [16] C. A. Angell, J. Phys. Chem., 1966, 70, 2793.
- [17] W. A. Henderson , Young v. G. , Pearson w. , Passerini S. , De long H. C. , Trulove P. C. 2006, , 46, 10377.
- [18] K. Nakamura, T. Saiwaki, K. Fukao, Macromolecules., 2010, 43, 6092.
- [19] Y. Min, M. Akbulut, J. R. Sangoro, F. Kremer, R. K. Prud'homme, J. Israelachvili, J. Phys. Chem. C., 2009,113, 16445.
- [20] P. A. M. Steeman, J. V. Turnhout, Macromolecules., 1994, 27, 5421.
- [21] M. Wubbenhorst, J. V. Turnhout, J. Non-Cryst. Solids., 2002, 305, 40.
- [22] C. Krause, J. R. Sangoro, C. Iacob, F. Kremer, J. Phys. Chem. B., 2010, 114, 382.

- [23] J. Harmand (2008), Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques, Thèse doctorat, Université Paul Verlaine – Metz, p. 12. 13. 15.
- [24] B. Aoun (2010), liquide ionique : structure et dynamique, Thèse doctorat, Université d'Orléans, p. 24. 25. 27. 28.
- [25] G. Quijano, A. Couvert, and A. Amrane, IIs: application and future trends in bioreactor technologies, *Bioresource Technologie*, 8923(2010).
- [26] Y. Yoshida, O. Baba, et G. Saito, « Ionic liquids based on dicyanamide anion: Influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no 18, p. 4742–4749, 2007.
- [27] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, et I. R. Dunkin, « Investigations of solvent–solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes », *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no 4, p. 433-435, janv. 2001.
- [28] G. MOUTIERS et I. BILLARD, « Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie », *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, no AF6712, 2005.
- [29] M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, et W. Leitner, « Enantioselective hydrogenation of imines in ionic liquid/carbon dioxide media », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no 49, p. 16142–16147, 2004.
- [30] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, et Z.-B. Zhang, « SO₂ Gas Separation Using Supported Ionic Liquid Membranes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no 19, p. 5058-5061, mai 2007.
- [31] R. E. Baltus, R. M. Counce, B. H. Culbertson, H. Luo, D. W. DePaoli, S. Dai, et D. C. Duckworth, « Examination of the potential of ionic liquids for gas separations », *Separation science and technology*, vol. 40, no 1-3, p. 525–541, 2005.
- [32] N. V. Shvedene, S. V. Borovskaya, V. V. Sviridov, E. R. Ismailova, et I. V. Pletnev, « Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes », *Anal Bioanal Chem*, vol. 381, no 2, p. 427-430, janv. 2005.
- [33] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, no 5, p. 1168–1178, 1996.
- [34] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, et R. D. Rogers, « Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures », *Chem. Commun.*, no 4, p. 476-477, févr. 2003.
- [35] M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, et J. L. Atwood, « Liquid–Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide† », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no 5, p. 841-845, sept. 2000.
- [36] P. Walden, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci.(St.-Petersbourg)*, vol. 8, p. 405–422, 1914.
- [37] F. H. Hurley et T. P. Wier, « The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, no 5, p. 207–212, 1951.
- [38] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no 13, p. 965-967, janv. 1992.
- [39] J.-M. Lévêque, J.-L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, et W. Bonrath, « An improved preparation of ionic liquids by ultrasound », *Green Chem.*, vol. 4, no 4, p. 357-360, août 2002.

- [40] Francois, Y., 2006. Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. Chimie ParisTech
- [41] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, no 8, p. 2071–2084, 1999.
- [42] S. N. Baker, G. A. Baker, et F. V. Bright, « Temperature-dependent microscopic solvent properties of 'dry' and 'wet' 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with ET (30) and Kamlet–Taft polarity scales », *Green Chemistry*, vol. 4, no 2, p. 165–169, 2002.
- [43] S.A.A. Rizvi, S.A. Shamsi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 7061.
- [44] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mroziak, et B. Buszewski, « Usefulness of $\pi\cdots\pi$ aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations », *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, no 8, p. 1483–1491, août 2006.
- [45] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, et J. F. Brennecke, « Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no 13, p. 6366–6374, avr. 2005.
- [46] P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, et D. J. Cole-Hamilton, « Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid–Ionic Liquid Biphasic Systems », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no 50, p. 15577–15588, déc. 2003.
- [47] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [48] B. Cornils, *Multiphase homogeneous catalysis*. Wiley-VCH, 2005.
- [49] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, et T. Welton, « Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation », *Chem. Commun.*, no 19, p. 2418–2419, déc. 2003.
- [50] G. MOUTIERS et I. BILLARD, « Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie », *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, no AF6712, 2005.
- [51] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Determination of Ionic Liquids Solvent Properties Using an Unusual Probe: The Electron Donor–Acceptor Complex between 4,4'-bis(Dimethylamino)-benzophenone and Tetracyanoethene », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no 14, p. 4937–4941, avr. 2006.
- [52] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, et Z.-B. Zhang, « SO₂ Gas Separation Using Supported Ionic Liquid Membranes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no 19, p. 5058–5061, mai 2007.
- [53] R. E. Baltus, R. M. Counce, B. H. Culbertson, H. Luo, D. W. DePaoli, S. Dai, et D. C. Duckworth, « Examination of the potential of ionic liquids for gas separations », *Separation science and technology*, vol. 40, no 1–3, p. 525–541, 2005.
- [54] N. V. Shvedene, S. V. Borovskaya, V. V. Sviridov, E. R. Ismailova, et I. V. Pletnev, « Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes », *Anal Bioanal Chem*, vol. 381, no 2, p. 427–430, janv. 2005.
- [55] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-
- [56] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [57] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, no 5, p. 1168–1178, 1996
- [58] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no 23, p. 5192–5200, 2001.

- [59]. J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, et R. D. Rogers, « Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures », *Chem. Commun.*, no 4, p.476-477, févr. 2003.
- [60] M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, et J. L. Atwood, « Liquid–Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide† », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no 5, p. 841-845, sept. 2000.
- [61] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, no 8, p. 2071–2084, 1999.
- [62]: Thèse doctorat université blaise pascal U. F. R. Sciences. Propriétés physico-chimiques et impact Environnemental de liquides ioniques Physico chemical properties and environmental Impact of ionic liquids. P-19.
- [63]: Thèse de doctorale Nancy Université Etude thermodynamique des Liquides applications à la protection de l'environnement. P-13- 17- 18- 19- 21.
- [64]: Thèse doctorat université grenoble . Liquides ioniques et ultrason pour l'époxydation d'oléfines combinaison synergique plus éco-compatible. P-71.
- [65] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, et J.-C. Plaquevent, « Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 14, no 20, p. 3081–3093, 2003.
- [66] M. J. Earle, P. B. McCormac, et K. R. Seddon, « Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures », *Green Chemistry*, vol. 1, no 1, p. 23–25, 1999.
- [67] J. F. Dubreuil et J. P. Bazureau, « Rate accelerations of 1, 3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids », *Tetrahedron Letters*, vol. 41, no 38, p. 7351–7355, 2000.
- [68] C. W. Lee, « Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement », *Tetrahedron letters*, vol. 40, no 13, p. 2461–2464, 1999.
- [69] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, et T. Welton, « The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 4, no 5, p. 517–520, 2002.
- [70] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2698.
- [71] P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, et J. Dupont, « The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes », *Polyhedron*, vol. 15, no 7, p. 1217–1219, 1996.
- [72] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 8, no 2, p. 177–179, 1997.
- [73] A. BERTHOD et S. CARDA-BROCH, « Utilisation des liquides ioniques en analyse », *L'Actualité chimique*, no 271, p. 24–30, 2004.
- [74] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, et G.-T. Wei, « Ionic liquids in analytical chemistry », *Analytical Chemistry*, vol. 78, no 9, p. 2892–2902, 2006.
- [75] S. Dai, Y. H. Ju, et C. E. Barnes, « Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids† », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, no 8, p. 1201–1202, 1999.
- [76] G.-T. Wei, Z. Yang, et C.-J. Chen, « Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions », *Analytica Chimica Acta*, vol. 488, no 2, p. 183–192, 2003.

Chapitre I : Étude bibliographique sur les liquides ioniques

- [77] J. G. Huddleston et R. D. Rogers, « Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction », *Chem. Commun.*, no 16, p. 1765-1766, janv. 1998.
- [78] J. Liu, Y. Chi, J. Peng, G. Jiang, et J. Å. Jönsson, « Ionic Liquids/Water Distribution Ratios of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no 5, p. 1422-1424, sept. 2004.
- [79] S. Carda–Broch, A. Berthod, et D. W. Armstrong, « Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 375, no 2, p. 191–199, 2003.
- [80] J. Liu, G. Jiang, Y. Chi, Y. Cai, Q. Zhou, et J.-T. Hu, « Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons », *Analytical Chemistry*, vol. 75, no 21, p. 5870–5876, 2003.
- [81] J. Liu, J. Peng, Y. Chi, et G. Jiang, « Determination of formaldehyde in shiitake mushroom by ionic liquid-based liquid-phase microextraction coupled with liquid chromatography », *Talanta*, vol. 65, no 3, p. 705–709, 2005.
- [82] J. Liu, Y. Chi, et G. Jiang, « Screening the extractability of some typical environmental
- [83] J. Liu, Y. Chi, et G. Jiang, “ Screening the extractability of some typical environmental pollutants by ionic liquids in liquid-phase microextraction” ,*Journal of separation science*, vol 28, n° 1 , p. 87_91, 2005.
- [84] Magna, L.; Chauvin, Y.; Niccolai, G. P.; Basset, J.-M. *Organometallics* 2003, 22, 4418-4425.