



Extraction d'Europium (III) par des ligands BTP vers des liquides ioniques : aspects interfaciaux et mécanistiques étudiés par dynamique moléculaire

Thomas Mangin

► To cite this version:

Thomas Mangin. Extraction d'Europium (III) par des ligands BTP vers des liquides ioniques : aspects interfaciaux et mécanistiques étudiés par dynamique moléculaire. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2021. Français. NNT : 2021STRAF041 . tel-03700482

HAL Id: tel-03700482

<https://theses.hal.science/tel-03700482>

Submitted on 21 Jun 2022

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

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

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140 – Chimie de la matière complexe

THÈSE présentée par :

Thomas MANGIN

soutenue le : **27 Novembre 2021**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie Informatique et Théorique

**Extraction d'Europium (III) par des ligands BTP vers
des Liquides Ioniques : Aspects interfaciaux et
mécanistiques étudiés par Dynamique Moléculaire.**

THÈSE dirigée par :

Mme. SCHURHAMMER Rachel
M. WIPFF Georges

Professeur, Université de Strasbourg
Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme. BILLARD Isabelle
M. GUILBAUD Philippe

Directrice de Recherche, Université Grenoble Alpes
Directeur de Recherche, CEA Marcoule

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. VARNEK Alexandre
M. BENICHO Emmanuel

Professeur, Université de Strasbourg
Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèses, le professeur **Rachel Schurhammer** et le professeur **Georges Wipff** pour m'avoir accueilli dans le laboratoire, de m'avoir consacré de leur temps et partagé leur expérience pendant ces trois années de thèse. Je les remercie aussi de m'avoir permis d'assister et de présenter mes travaux à des conférences (GGMM, RCTGE).

Je remercie les docteurs **Isabelle Billard** et **Philippe Guilbaud** ainsi que les professeurs **Alexandre Varnek** et **Emmanuel Benichou** de participer à mon jury de thèse.

Je remercie les membres du laboratoire MSM, **Alain Chaumont** pour m'avoir aidé et conseillé au quotidien, ainsi que pour son apprentissage de la modélisation et simulation moléculaire depuis mon stage en L3 jusqu'à maintenant, et **Etienne Engler** pour avoir fait en sorte que tous les moyens informatiques à disposition fonctionnent durant toute ma thèse et pour sa réactivité à chaque problème.

Je remercie les autres thésards du laboratoire, **Tetiana Dorosh**, **Alexis Bigo--Simon** et **Swaroop Kunapuli** pour leur support, les nombreuses discussions scientifiques ou non et les agréables moments de détente.

Je remercie mes amis **Thomas Lizée** et **Philippe Gantzer** pour toutes ces soirées de discussion et de partage sur nos avancées de thèses respectives.

Je remercie mes parents **Sophie** et **Daniel Mangin** ainsi que ma famille de m'avoir toujours soutenu, encouragé et remonté le moral dans les périodes difficiles de la thèse.

Enfin, je remercie ma marraine le professeur **Céline Darie** qui m'a donné le goût pour la chimie et la recherche et qui est à l'origine de mon envie de faire une thèse.

Abréviations

LI	Liquide Ionique
BMI ⁺	1-Butyl-3-méthylimidazolium
OMI ⁺	1-Octyl-3-méthylimidazolium
XMI ⁺	1-Alkyl-3-méthylimidazolium
Tf ₂ N ⁻	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
BTP	Bis-(triazinyl)pyridine
DM	Dynamique Moléculaire
PMF	Potentiel de Force Moyenne (Potential of Mean Force)
SHG	Génération de Second Harmonique (Second Harmonic Generation)

Table des matières

Introduction	7
Méthodes	25
Chapitre 1 : Les solutions biphasiques LI/Eau « pures » (sans soluté) : Comparaison de modèles, protocoles et caractérisation des solutions.....	43
Chapitre 2 : Distribution des « réactifs » (Eu^{3+} , BTP et BTPH^+), et du « produit » (complexe $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$) aux interfaces $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$	69
Chapitre 3 : Mécanisme et lieu de formation du complexe $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$? Distribution des complexes intermédiaires $\text{Eu}(\text{BTP})_y(\text{NO}_3)_{3-x}^{(3-x)+}$, $(3-x) \text{NO}_3^-$ à l'interface LI/Eau.....	93
Chapitre 4 : Effet de l'acidité sur la distribution des ligands L, LH^+ et du complexe EuL_3^{3+} aux interfaces $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$	109
Discussion : Quel est le complexe d' Eu^{3+} extrait vers les Liquides ioniques ?	131
Chapitre 5 : Extraction de l' Eu^{3+} par le BTP vers une solution classique : cas de l'octanol.	137
Chapitre 6 : Distribution des ions du LI, des BTP, BTPH^+ et de $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$ à l'interface LI/Air.	155
Chapitre 7 : A la recherche de ligands BTP plus tensioactifs et peut-être plus efficaces pour extraire Eu^{3+}	167
Discussion et Conclusions : Confrontation de nos résultats avec les résultats expérimentaux de l'ANR PROFILE.....	185

Introduction

Interface Liquide/Liquide

Que se passe-t-il à l'interface d'une phase aqueuse et d'une phase « huile » non miscible lors de processus de transfert de phase ? Ce type de systèmes est d'une grande importance dans de nombreux processus comme la catalyse par transfert de phase ou encore l'extraction liquide-liquide.

Tout d'abord, qu'est-ce qu'une interface ? A la fin du XIX^{ème} siècle, Gibbs propose un modèle simple pour l'interface : une surface d'épaisseur nulle séparant les deux phases massiques (bulk) qui gardent leurs grandeurs caractéristiques constantes jusqu'à la surface (**Figure 1** : A gauche). En 1924, *W.K Lewis et W.G Whitman* suggèrent qu'à la surface d'un liquide, la résistance à la diffusion est due à un « film » de liquide de chaque côté de l'interface, ce modèle est connu sous le nom de « double film »¹. Des preuves de cette théorie ont été mises en évidence par *Tung et Drickamer* en 1952 à la surface d'un liquide binaire SO₂-n-heptane² puis par *J.B. Lewis* en 1956 aux interfaces Liquide-Liquide (dibutyle carbitol/Eau, méthyl isobutylkétone/Eau et tributyle phosphate/Eau) durant l'extraction de nitrate d'uranyle³. L'interface n'est alors plus vue comme une surface d'épaisseur nulle, mais comme deux zones appelées films autour de cette surface. Chaque film exerce une résistance au transfert des molécules entre les deux phases, on parle alors de zone interfaciale (**Figure 1** : Au centre).

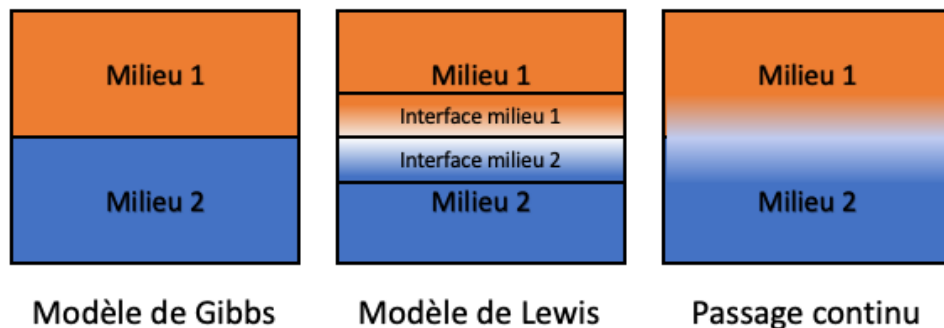


Figure 1 : Représentation schématique de l'interface liquide-liquide selon : A gauche : le modèle de Gibbs ; au centre : le modèle en double film de Lewis ; à droite : un passage continu entre les deux liquides.

L'interface n'est néanmoins pas une zone sans épaisseur (**Figure 1** : A droite) mais une région particulière de la solution où des espèces réactives peuvent se rencontrer et interagir et être éventuellement extraites dans le bulk le plus favorable. Certaines espèces (comme des ions durs) peuvent être « repoussées » par l'interface quand d'autres sont « attirées » par elle, formant alors soit des structures « aléatoires », soit « organisées » (mono-couche plus ou moins concentrée, multi-couches, films ...). Les caractéristiques de l'interface dépendent donc du contenu précis des deux phases massiques (bulk) et peuvent être très complexes en termes de composition et de structure et par conséquent très difficiles à caractériser expérimentalement.

Méthodes d'études expérimentales

Expérimentalement, l'interface peut être sondée via certaines techniques. Parmi elles, on trouve historiquement (i) les mesures de tension de surface (qui tend à diminuer en présence d'amphiphiles et à augmenter dans des solutions d'ions durs), qui ont permis de classer des ions en fonction de leur capacité à solubiliser ou précipiter des protéines (série de Hofmeister) (ii) les mesures de différence de potentiel entre deux liquides, (iii) des méthodes spectroscopiques comme la réflectivité de rayon X et de neutrons⁴ aux petits angles qui permettent d'avoir des informations sur l'orientation des molécules ainsi que la structure à l'interface⁵⁻¹¹. Ces méthodes ne permettent pas d'avoir une compréhension détaillée à un niveau microscopique.

Les méthodes d'optique non linéaire utilisant l'anisotropie de l'interface et l'isotropie du bulk pour éluder les interférences du bulk sont basées sur la génération de second harmonique¹² (SHG) et de somme de fréquences¹³⁻¹⁵ (SFG), permettent de détecter la présence de molécules spectroscopiquement actives à l'interface. Il est cependant nécessaire que la symétrie de l'interface soit brisée pour que quelque chose soit observé¹⁶⁻¹⁸. Ces méthodes ont aidé à la caractérisation des interfaces Liquide/Air¹⁹⁻²¹ et se développent pour la caractérisation des interfaces Liquide/Liquide²²⁻²³ plus complexes à étudier car enfouies.

Comme le contenu de l'interface dépend de la composition et de la structure des phases massiques (bulk), la caractérisation de ces phases bulks²⁴⁻²⁶ par spectroscopie, coulométrie Karl-Fischer ou encore chromatographie ionique est indispensable.

Comme aucune de ces méthodes ne fournit une description de l'ensemble de la solution, il est nécessaire d'utiliser les méthodes de dynamique moléculaire pour décrire au niveau moléculaire l'ensemble de la solution (bulks + interface).

Études des interfaces par DM

Les simulations moléculaires sont des outils puissants pour l'étude de solutions à un niveau microscopique²⁷⁻³⁵. Elles permettent d'obtenir des images instantanées, moyennes ou dynamiques au cours du temps, mais aussi de calculer et prédire des propriétés physico-chimiques et d'aider à la détermination du rôle de l'interface.

Les simulations de type Monte-Carlo génèrent un ensemble aléatoire de configurations pour en calculer les grandeurs thermodynamiques basées sur une estimation de la valeur moyenne sur les configurations générées. Les premières simulations Monte Carlo publiées sur des interfaces liquide-liquide ont été faites par *Linse* sur l'interface benzène/eau³⁶ et *Gao et Jorgensen* sur l'interface eau/hexanol³⁷. Ces simulations donnent typiquement le profil de densité le long de l'interface, des informations sur la structure des phases massiques et de l'interface des mélanges eau/solvant organique non miscible (composition et l'orientation des molécules). Elles permettent d'étudier des liquides moléculaires simples mais ne sont pas adaptées pour la complexité d'une interface.

La dynamique moléculaire classique basée sur les équations du mouvement de Newton calcule tous les mouvements moléculaires et les trajectoires de tous les atomes qui composent le système. Parmi les premières simulations d'interfaces « huile classique »/eau en DM, on trouve les interfaces eau/décane³⁸, Eau/CO₂ supercritique³⁹, simulées pendant 0,3 à 1 ns. Plus récemment, les interfaces LI/eau ont été simulées par *Chaumont et al.*⁴⁰ pour le [BMI][PF₆] et l'[OMI][PF₆] (**Figure 2**), par *Sieffert et al.*⁴¹ pour l'interface [BMI][Tf₂N]/Eau ou encore *Konieczny et al.*⁴² pour plusieurs interfaces [XMI][Tf₂N] [XMI][TfO] avec l'eau et l'air. Ces simulations ont montré que l'interface était rugueuse et dynamique et que les molécules de LI portant de longues chaînes alkyles s'orientaient à l'interface (comme les molécules amphiphiles). Elles ont aussi permis de décrire des profils de potentiels électrostatiques ou de densités moyennes, ou la distribution moyenne des molécules présentes à l'interface.

Le laboratoire MSM est un des premiers à avoir simulé des solutions biphasiques dans le cadre d'extraction Liquide/Liquide et a montré l'importance de l'interface, particulièrement comme lieu de rencontre et de formation de complexes⁴³⁻⁵² (par exemple, pour la complexation de cations alcalins par les calixarènes)²⁹⁻³⁰. Les premières simulations de *Wipff et al.*^{43, 45}, *Varnek et al.*^{30, 49} ou *Guilbaud et al.*⁴⁴ sur des complexes de cations alcalins avec des éthers couronnes,

de UO_2^{2+} ou de Sr^{2+} avec des CMPO dans des solutions Chloroforme/Eau, ont montré l'affinité de ces complexes pour l'interface ainsi que la sélectivité des ligands pour certains cations. Ces complexes se concentrent à l'interface et ne sont extraits qu'une fois que cette dernière est saturée. Par la suite, de nombreux autres systèmes d'extraction ont été simulés, montrant cette même affinité des complexes ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{TBP})_3$, $\text{CalixC}_6 \cdot \text{Cs}^+\text{Pic}^-$, $\text{Eu}(\text{BTPhen})(\text{NO}_3)_3$) ainsi que certains ligands pour l'interface des huiles « classiques » (Octanol⁵³⁻⁵⁴, Chloroforme^{46-48, 50}, CO_2 -supercritique^{39, 55-56}) ou des LI^{31, 33, 51-52, 57} ([BMI][PF₆], [OMI][PF₆]).

De plus, des calculs de PMF (Potential of Mean Force) de transfert de complexes ou de ligands de l'eau vers l'huile montraient un puits sur le profil d'énergie libre à l'interface⁵⁸⁻⁶⁰ en accord avec les simulations de DM libres.

Contexte de la thèse

A ce jour, la plupart des études sur l'interface sont basées soit sur des méthodes expérimentales, soit sur des méthodes « théoriques ». Le projet ANR PROFILE, dont cette thèse fait partie, vise à combiner les techniques de spectroscopie optique non linéaire (SHG, HRS), des simulations de dynamique moléculaire (DM), ainsi que la caractérisation des phases massiques (bulk) par des études physico-chimiques, afin de développer une méthodologie d'étude de l'interface. La DM a un rôle important car les simulations permettront à la fois d'expliquer les résultats expérimentaux (notamment en SHG) et d'en prédire de nouveaux, permettant ainsi d'affiner les axes de recherches. L'objet de cette thèse concerne les simulations de DM de l'ANR PROFILE visant à d'étudier à un niveau moléculaire l'interface, les potentiels changements qui s'opèrent lors de l'extraction de cations métalliques ainsi que la thermodynamique de transfert de différentes espèces. Le choix des systèmes a été déterminé par les choix expérimentaux. La plupart des calculs ont été entrepris avant l'obtention de résultats expérimentaux de l'ANR et nos résultats ont pu être, par la suite, confrontés à l'expérience.

Systèmes étudiés par DM

Nous avons choisi d'étudier un cas déjà bien documenté aux interfaces « classique » huiles/Eau, à savoir l'extraction de l' Eu^{3+} par des ligands R'-BTP-R⁶¹⁻⁶⁶. Ces ligands sont actuellement la référence européenne pour les ligands N-donneurs pour l'extraction et la séparation des

actinides trivalents An^{3+} des lanthanides trivalents Ln^{3+} ⁶¹ vers les huiles « classiques » et sont souvent plus efficaces vers les LI. Nous avons étudié le cas de Me₄-BTP (**Figure 2** à droite : R' = Me et R = H) noté BTP par la suite. L'Eu³⁺ est quant à lui utilisé car il est un très bon mimétique de l'Am³⁺ et se comporte en première approximation de façon similaire à d'autres lanthanides et actinides trivalents⁶⁷⁻⁶⁹. Sa radiotoxicité négligeable comparé à celle de l'Am³⁺ permet de l'étudier expérimentalement plus facilement.

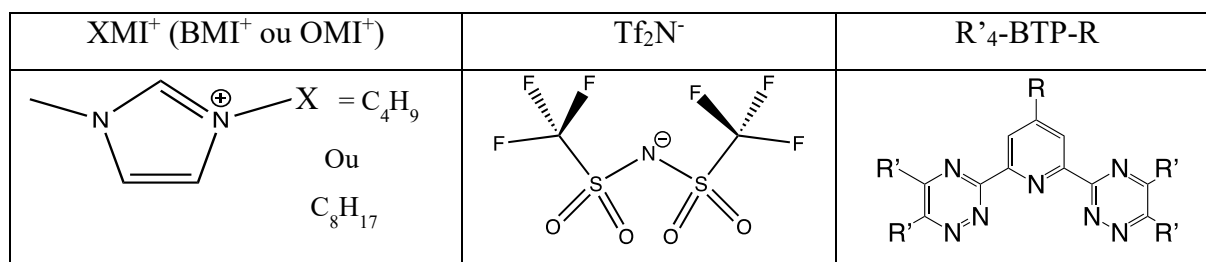


Figure 2 : Schéma des ions des LI (BMI⁺, OMI⁺, Tf₂N⁻) et du ligand R'₄-BTP-R.

D'une manière générale, les LI se révèlent être une phase extractante intéressante dans de nombreux domaines de la chimie⁷⁰⁻⁸¹ et sont dans de nombreux cas plus efficaces que les huiles « classiques » pour l'extraction de cations métallique⁸²⁻⁸⁹. Nous avons utilisé les LI [BMI][Tf₂N] et [OMI][Tf₂N] comme solvant d'extraction (**Figure 2**) comme dans les publications de *Bhattacharyya et al.*⁹⁰ et de *Tan et al.*⁹¹ ainsi que dans l'ANR PROFILE. De plus, on profite avec ces deux LI de l'expérience du labo MSM pour la simulation d'interfaces LI/Eau^{32, 41, 57}.

Les BTP sont utilisés à des faibles concentrations acides (moins de 1 à 2 M) afin d'éviter la précipitation du métal, ce qui est intéressant dans notre cas, car l'extraction dans les LI est plus efficace quand la solution est peu acide⁹⁰⁻⁹¹. A faible concentration d'acide, les ions métalliques sont en général extraits dans les LI via un complexe chargé, résultat d'un échange de protons avec l'acide ou de cations avec le LI^{31, 92-93}.

*Benay et al.*⁵⁴ se sont intéressés à la distribution et l'extraction de Eu³⁺ par des ligands R-BTP (R= Pr ou cyMe₄) vers les huiles « classiques » (par exemple octanol-hexane/eau). Le BTP possède un site N_{pyridine} qui est facilement protonable, même à pH neutre (pK_a_{pyridine} = 5,2), et présente un équilibre entre la forme neutre et la forme protonée BTPH⁺. Les R-BTP n'étaient pas tensioactifs, contrairement à la forme protonée R-BTPH⁺, montrant que la rencontre avec l'Eu³⁺ se ferait vraisemblablement via cette dernière. L'extraction des complexes n'était pas observée dans les simulations, ceux-ci restaient à l'interface. En ajoutant un sel concentré à la

solution, un effet de « salting out » était observé. Des calculs de PMF réalisés au laboratoire MSM⁵⁸ dans les solutions octanol/eau avec des ligands BTPPhen (2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline) et leurs complexes Eu(BTPPhen)(NO₃)₃ et Eu(BTPPhen)₂(NO₃) montrent un puits énergétique à l'interface, témoignant de l'affinité pour celle-ci. Des résultats similaires sont obtenus par *Jayasinghe et al.*⁹⁴ et *Benay et al.*⁵⁹, sur des complexes (UO₂(NO₃)₂(TBP)₂) d'uranyle TBP (tri-butylphosphate) à l'interface octanol/eau.

Extraction d'Eu³⁺ par des BTP vers les LI : résultats expérimentaux.

Nous résumons ici les résultats expérimentaux de *Bhattacharyya et al.*⁹⁰ et de *Tan et al.*⁹¹ publiés avant le début de nos calculs et le début de l'ANR. Il apparaît, dans de nombreux cas, que l'extraction de lanthanides et actinides trivalents est à la fois plus efficace et plus sélective vers les LI que vers les huiles « classiques »^{83, 90-91}. Nous nous concentrerons dans cette thèse sur l'efficacité, et non sur la séparation lanthanide/actinide. En milieu « classique », l'extraction de Eu³⁺ par des Me-BTP vers le mélange octanol/kérosène (30 :70 vol.) a un facteur de distribution D_M (défini comme le rapport de la concentration de M dans la phase organique sur celle dans la phase aqueuse : $D_M = [M]_{org}/[M]_{aq}$) expérimental pour l'Eu³⁺ et l'Am³⁺ qui varie entre 0,01 et 10 en fonction du pH^{61, 95}.

*Bhattacharyya et al.*⁹⁰ ont étudié l'extraction et la séparation Eu³⁺ / Am³⁺ par plusieurs dérivés de bis-triazinyl pyridines (R-BTP, où R = Me, Et et *n*Pr) dans différents LI ([C_{*n*}mim][Tf₂N] avec *n* = 2, 3, 4, 6 et 8), en comparant les facteurs de distribution D_{Eu} et D_{Am}, ainsi que le facteur de séparation de Eu³⁺ / Am³⁺ (S.F. = D_{Am}/D_{Eu}). Par la suite, [C₄mim][Tf₂N] est noté [BMI][Tf₂N] et [C₈mim][Tf₂N] est noté [OMI][Tf₂N].

Au départ, la phase LI contient 0,01 M de ligands, et la phase eau des ions Am³⁺ et Eu³⁺ à l'état de traces, et une concentration d'acide nitrique variable de 0,1 M, 0,5 M ou 1,0 M. Le ligand est donc en grand excès par rapport au métal. La solution est alors mélangée puis décantée pendant 24 à 48 h car l'extraction est lente.

Ces auteurs ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus dans des solvants « classiques » (mélange acide bromo décanoïque/tétrachloroéthane (BDA/TCE)⁹⁶ ou acide bromo-octanoïque/dodécane (BOA/dodécane)⁶⁵), dans des conditions expérimentales différentes : dans le BDA/TCE, 0,004 M de ligand et 0,013 M de HNO₃ ; dans le BOA/dodécane, 0,02 M

de ligand et 0,4 M de HNO_3 ; dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 0,01 M de ligand et 0,1 M de HNO_3 .

Avec le ligand Me-BTP, D_{Am} et S.F. passent respectivement de 213 et 24 dans le mélange BDA/TCE à 231 et 412 dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et à plus de 2000 et 3000 dans $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ce qui témoigne de la plus grande efficacité et sélectivité des LI par rapport aux solvants « classiques ». Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'il existe des cas, comme avec le dérivé Et-BTP, où l'extraction semble plus efficace dans le mélange BDA/TCE ($D_{\text{Am}} = 420$ et S.F. = 26) que dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($D_{\text{Am}} = 2,9$ et S.F. = 14,5) ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($D_{\text{Am}} = 2,97$ et S.F. = 23), dans des conditions différentes.

*Tan et al.*⁹¹ ont comparé la cinétique d'extraction à 298 K et 323 K de Eu^{3+} et Am^{3+} par des ligands Et-BTP vers différents LI ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec $n = 2, 4, 6, 8$). Ils montrent que celle-ci est très lente (entre 24h à 323K et 48h à 298K), et qu'elle ne dépend que peu de la taille de la chaîne alkyle du LI.

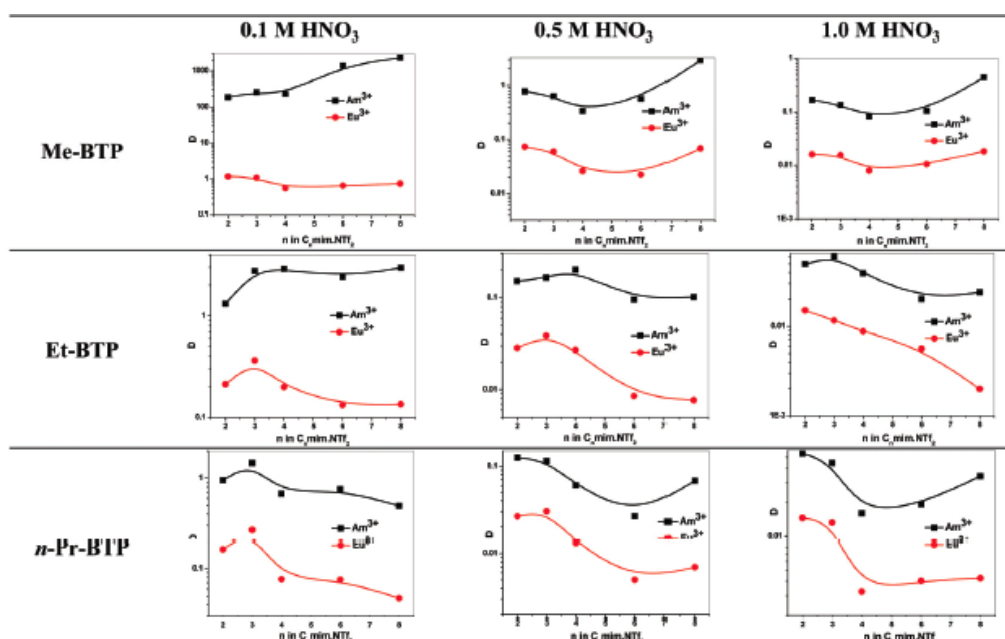
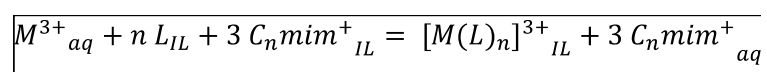


Figure 3 : Effet de la longueur de la chaîne alkyle de $[\text{XMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ sur l'extraction de Am^{3+} et Eu^{3+} en utilisant plusieurs R-BTP et à différentes concentrations de HNO_3 (image tirée de la publication de *Bhattacharyya et al.*⁹⁰). D_{Am} (noir) et D_{Eu} (rouge) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de $[\text{XMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

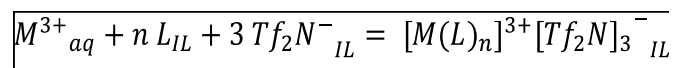
Dans les solvants organiques « classiques », le complexe est en général extrait avec ses contre-ions (par exemple NO_3^-)^{61, 95}. De plus, l'ajout d'anions plus hydrophobes que NO_3^- améliore l'extraction vers les milieux classiques⁹⁷. C'est donc une « espèce neutre » (complexe + contre-

ion) qui est extraite et, plus la concentration d'acide augmente, plus l'extraction est facilitée⁹⁵, probablement grâce à l'abondance de NO_3^- . Au contraire, l'ajout d'acide nitrique a un effet délétère sur l'extraction vers les LI (**Figure 3**), ce qui laisse à penser que les NO_3^- ne sont pas co-extraits avec les complexes. Néanmoins, aucun dosage des nitrates n'a été décrit à notre connaissance dans la littérature pour consolider ce mécanisme.

Avec l'Et-BTP et le nPr-BTP, l'extraction vers un LI $[\text{XMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est moins efficace vers les XMI^+ à longue chaîne qu'avec les XMI^+ à courte chaîne (**Figure 3**), ce qui fait penser avec ces dérivés à un mécanisme d'extraction par échange de cations avec les XMI^+ , par analogie avec d'autres LI^{31, 87, 98-100}.



Avec le Me-BTP, la tendance est inversée, l'extraction est plus efficace avec les XMI^+ à longue chaîne (**Figure 3**). Pour l'expliquer, un autre mécanisme a été proposé par *Bhattacharyya et al.*⁹⁰:



Le métal serait extrait sans nitrate (qui sont dans l'eau), mais neutralisé par des Tf_2N^- du LI. La neutralité des phases bulks ne serait-elle alors pas conservée ?

Qu'en est-il de la stœchiométrie du complexe extrait ? En milieu « classique », celle-ci a été caractérisée par *Panak et Geist*⁶¹. Dans le mélange kérosène/2-éthylhexanol, la pente de la courbe du $\log D_{\text{Eu}}$ en fonction du $\log [\text{n-Pr-BTP}]$ donne la stœchiométrie du complexe si L est à l'état de monomère, les auteurs trouvent une pente de 2,5 (à gauche **Figure 4**). Ils expliquent que l'analyse de la courbe devrait prendre en compte l'association de BTP et la protonation de celui-ci. En corrigeant cette dernière comme le $\log D_{\text{Eu}}$ en fonction de $[\text{BTP}_{\text{monomère}}]$ (calculé avec sa constante d'auto-association) ils obtiennent une stœchiométrie de 3. C'est donc un complexe $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, 3 NO_3^- qui est extrait vers le kérosène/2-éthylhexanol. Dans d'autres milieux classiques comme le BOA/dodécane par exemple, c'est un complexe avec un seul ligand qui est extrait, probablement complexé par des octanoates afin de neutraliser la charge $(\text{Eu}(\text{BTP})_1(\text{BOA})_3)^{90}$. Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la pente du $\log D_{\text{Eu}}$ en fonction de $[\text{BTP}]$ est de 2,09 pour le Me-BTP (à droite **Figure 4**) ce qui correspondrait à une stœchiométrie 1 :2 (M :L) si tous les L libres étaient sous forme de monomères. Par ailleurs, la spectroscopie de luminescence du complexe dans le milieu extractant, montre un doublet à $\approx 593 \text{ nm}$ dû à une transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ et un singulet à $\approx 616 \text{ nm}$ pour une transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ qui est la signature

d'une symétrie D_3 d'un complexe 1 : 3 ($\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$)^{90, 101-102}, ce qui indique la présence de complexes 1 : 3 dans la solution.

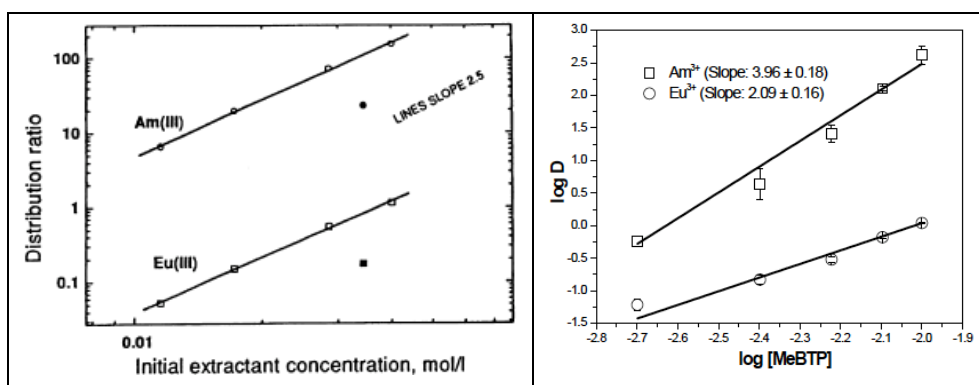


Figure 4 : Courbes du $\log D_M$ en fonction du $\log [\text{BTP}]$ pour l' Am^{3+} dans le TPH/octanol (pente de 2,5) (à gauche : image de la ref⁶¹) et pour l' Am^{3+} et l' Eu^{3+} dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (à droite : image de la ref⁹⁰)

Beaucoup de questions restent donc à élucider, en particulier :

Pourquoi l'extraction est-elle en général plus efficace avec les LI qu'avec les huiles « classiques » ? Pourquoi la cinétique de l'extraction est-elle lente ? Quel est le mécanisme d'extraction et la stœchiométrie du complexe extrait ? Pourquoi l'acide a-t-il un effet délétère avec les LI et bénéfique avec l'octanol ? La nature du sel d'euprômium a-t-elle un impact sur l'extraction vers les LI comme en milieu classique ?

L'absence de caractérisations expérimentales de l'interface et de la distribution de toutes les espèces chargées dans les publications de *Bhattacharyya et al.*⁹⁰ et de *Tan et al.*⁹¹ ne permet pas de répondre à ces questions.

L'efficacité d'extraction de Eu^{3+} peut dépendre de nombreux paramètres : l'intermiscibilité entre le LI et l'eau, la distribution des réactants ainsi que celle de l'acide. Bien que les LI utilisés soient hydrophobes, ils sont légèrement hygroscopiques et contiennent une certaine quantité d'eau et d'acide¹⁰³. De plus, des cations et anions du LI diffusent du LI vers l'eau. Caractériser l'extraction de Eu^{3+} nécessite donc d'analyser le transfert d'un grand nombre d'espèces chargées via l'interface, en milieu neutre ou acide.

C'est de cette complexité que naît le besoin de croiser des méthodes expérimentales et de simulation. En effet, nombre d'études expérimentales sur l'extraction d' Eu^{3+} , ne caractérisent pas, par exemple, le mécanisme d'extraction ou la stœchiométrie du complexe extrait.

Cela passe donc par l'étude détaillée par simulation et par l'expérience des solutions pures et de leur comparaison avec des systèmes en présence de solutés.

Objectifs

Dans cette thèse, nous avons caractérisé par dynamique moléculaire, l'extraction d' Eu^{3+} vers des LI par des ligands BTP pour répondre aux questions que l'on se pose. A savoir : quelle est l'orientation des molécules de solvant à l'interface, où se distribuent solutés et ions du LI et de l'acide et quel est leur impact sur l'interface ? Quel est le mécanisme d'extraction et quel est l'effet de modification des solutions (ajout d'acide, changement de contre-ions...) sur celui-ci ? Quelle est la nature du complexe extrait ?

Pour cela, nous allons étudier l'interface d'un LI ainsi que la distribution des ions du LI, de l'eau, de l'acide et des réactants du processus d'extraction. Nous avons avancé par complexité croissante du système.

Dans le premier chapitre, nous testons des protocoles de simulations de solutions biphasiques car aucun des modèles de LI et de H_2O de la littérature n'a été testé pour simuler des solutions binaires LI/Eau. De plus nous voulons trouver des conditions de simulation ainsi que des temps de simulations permettant d'avoir un bon échantillonnage des solutions et d'avoir un bon ratio interface/bulk. Nous avons ensuite caractérisé et comparé les solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ pures.

Le deuxième chapitre traite de l'extraction de l' Eu^{3+} dans les solutions LI/Eau-neutre. Nous y comparons les distributions des « réactifs » (sel d'euporium, ligands) et du complexe supposé extrait : $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, la thermodynamique de transfert du complexe, le mécanisme de neutralisation des phases et l'effet des contre-ions.

Dans un troisième chapitre nous simulons différents complexes « précurseurs » de $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, plus ou moins neutralisés par des NO_3^- , et analysons leur distribution dans les solutions LI/Eau pour comprendre la formation étape par étape de EuL_3^{3+} , et où se forment ces complexes.

Le quatrième chapitre est consacré à l'effet de l'ajout d'acide nitrique dans les solutions LI/Eau sur la distribution du ligand et complexe, la thermodynamique d'extraction de EuL_3^{3+} , et le mécanisme de réarrangement ionique lors de l'extraction d' Eu^{3+} . Nous utilisons les résultats obtenus dans les chapitres précédents pour les comparer les solutions avec et sans acide.

Dans le cinquième chapitre, nous décrivons une solution « classique » octanol/eau en comparant ces résultats avec ceux obtenus précédemment avec les solutions de LI en analysant pourquoi l'extraction est plus efficace dans ces derniers que dans l'octanol.

Le sixième chapitre est consacré à l'interface LI/Air en comparant deux LI, [BMI][Tf₂N] et [OMI][Tf₂N], ainsi qu'à l'analyse de la distribution de différents solutés : BTP, BTPH⁺ et Eu(BTP)₃³⁺, pour savoir s'il est possible d'en observer par SHG de surface.

Enfin dans le dernier chapitre, nous avons fonctionnalisé le ligand sur la pyridine par différents groupes pour tenter de le rendre plus tensioactif, en vue de l'observer par SHG.

Bibliographie

1. Lewis, W. K.; Whitman, W. G., Principles of Gas Absorption, *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16* (12), 1215-1220.
2. Tung, L. H.; Drickamer, H. G., Diffusion through an Interface—Binary System, *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20* (1), 6-9.
3. Lewis, J. B., An Interfacial Barrier observed during Liquid–Liquid Extraction of Uranyl Nitrate, *Nature* **1956**, *178* (4527), 274-275.
4. Scoppola, E.; Watkins, E. B.; Campbell, R. A.; Konovalov, O.; Girard, L.; Dufreche, J. F.; Ferru, G.; Fragneto, G.; Diat, O., Solvent Extraction: Structure of the Liquid-Liquid Interface Containing a Diamide Ligand, *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (32), 9326-30.
5. Pershan, P. S., Liquid surface order: X-ray reflectivity, *Physica A* **1996**, *231* (1-3), 111-116.
6. Schlossman, M. L., Liquid–liquid interfaces: studied by X-ray and neutron scattering, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, *7* (3-4), 235-243.
7. Liang, Z.; Bu, W.; Schweighofer, K. J.; Walwark, D. J., Jr.; Harvey, J. S.; Hanlon, G. R.; Amoanu, D.; Erol, C.; Benjamin, I.; Schlossman, M. L., Nanoscale view of assisted ion transport across the liquid-liquid interface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116* (37), 18227-18232.
8. Bu, W.; Yu, H.; Luo, G.; Bera, M. K.; Hou, B.; Schuman, A. W.; Lin, B.; Meron, M.; Kuzmenko, I.; Antonio, M. R.; Soderholm, L.; Schlossman, M. L., Observation of a rare earth ion-extractant complex arrested at the oil-water interface during solvent extraction, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (36), 10662-74.
9. Bu, W.; Mihaylov, M.; Amoanu, D.; Lin, B.; Meron, M.; Kuzmenko, I.; Soderholm, L.; Schlossman, M. L., X-ray studies of interfacial strontium-extractant complexes in a model solvent extraction system, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (43), 12486-500.
10. Luo, G.; Bu, W.; Mihaylov, M.; Kuzmenko, I.; Schlossman, M. L.; Soderholm, L., X-ray Reflectivity Reveals a Nonmonotonic Ion-Density Profile Perpendicular to the Surface of ErCl₃ Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (37), 19082-19090.
11. Uysal, A.; Rock, W.; Qiao, B.; Bu, W.; Lin, B., Two-Step Adsorption of PtCl₆²⁻ Complexes at a Charged Langmuir Monolayer: Role of Hydration and Ion Correlations, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (45), 25377-25383.
12. Gassin, P.-M.; Martin-Gassin, G.; Meyer, D.; Dufrêche, J.-F.; Diat, O., Kinetics of Triton-X100 Transfer Across the Water/Dodecane Interface: Analysis of the Interfacial Tension Variation, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (24), 13152-13160.

13. Kusaka, R.; Watanabe, M., Mechanism of phase transfer of uranyl ions: a vibrational sum frequency generation spectroscopy study on solvent extraction in nuclear reprocessing, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (47), 29588-29590.
14. Kusaka, R.; Watanabe, M., The structure of a lanthanide complex at an extractant/water interface studied using heterodyne-detected vibrational sum frequency generation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (4), 2809-2813.
15. Rock, W.; Qiao, B.; Zhou, T.; Clark, A. E.; Uysal, A., Heavy Anionic Complex Creates a Unique Water Structure at a Soft Charged Interface, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (51), 29228-29236.
16. Shen, Y. R., Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation, *Nature* **1989**, *337* (6207), 519-525.
17. Johnson, C. M.; Baldelli, S., Vibrational sum frequency spectroscopy studies of the influence of solutes and phospholipids at vapor/water interfaces relevant to biological and environmental systems, *Chem Rev* **2014**, *114* (17), 8416-46.
18. Bonn, M.; Nagata, Y.; Backus, E. H., Molecular structure and dynamics of water at the water-air interface studied with surface-specific vibrational spectroscopy, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54* (19), 5560-76.
19. Benichou, E.; Derouet, A.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Lascoux, N.; Liu, M.; Brevet, P.-F., Supramolecular chirality at the air/water interface [Invited], *Optical Materials Express* **2011**, *1* (1).
20. Martin-Gassin, G.; Arrachart, G.; Gassin, P.-M.; Lascoux, N.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Benichou, E.; Pellet-Rostaing, S.; Diat, O.; Brevet, P.-F., PalmitateLuciferin: A Molecular Design for the Second Harmonic Generation Study of Ion Complexation at the Air–Water Interface, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (13), 7450-7456.
21. Martin-Gassin, G.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Brevet, P. F., Compression Induced Chirality in Dense Molecular Films at the Air–Water Interface Probed by Second Harmonic Generation, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (33), 12958-12965.
22. Pham, T. T.; Jonchere, A.; Dufreche, J. F.; Brevet, P. F.; Diat, O., Analysis of the second harmonic generation signal from a liquid/air and liquid/liquid interface, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146* (14), 144701.
23. Martin-Gassin, G.; Gassin, P. M.; Couston, L.; Diat, O.; Benichou, E.; Brevet, P. F., Second harmonic generation monitoring of nitric acid extraction by a monoamide at the water-dodecane interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (43), 19580-6.
24. Chapeaux, A.; Simoni, L. D.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F., Liquid phase behavior of ionic liquids with water and 1-octanol and modeling of 1-octanol/water partition coefficients, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (6), 2462-2467.
25. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.* **2001**, *3* (4), 156-164.
26. Crosthwaite, J. M.; Aki, S. N. V. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F., Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (16), 5113-5119.
27. Guilbaud, P.; Varnek, A.; Wipff, G., Molecular dynamics study of p-tert-butylcalix[4]arenetetraamide and its complexes with neutral and cationic guests. Influence of solvation on structures and stabilities, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (18), 8298-8312.
28. Varnek, A.; Wipff, G., Dramatic solvent effect on the ligand wrapping around a complexed cation: a MD study of p-tert-butylcalix[4]arene tetraamide and its complexes with alkali cations and europium(3+) in acetonitrile, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (41), 10840-10848.

29. Varnek, A.; Wipff, G., Solvent and counterion effects on complexation selectivity by conformationally locked calix[4]-bis-crown ligands: Molecular Dynamics and Free Energy Perturbation studies in water and methanol, acetonitrile and chloroform solutions, *J. Mol. Struct.* **1996**, *363* (1), 67-85.
30. Varnek, A.; Wipff, G., Theoretical calculations of extraction selectivity: Alkali cation complexes of calix[4]-bis-crown6 in pure water, chloroform, and at a water/chloroform interface, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17* (13), 1520-1531.
31. Chaumont, A.; Wipff, G., Strontium nitrate extraction to ionic liquids by a crown ether: a molecular dynamics study of aqueous interfaces with C4mim⁺- vs C8mim⁺-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (43), 13773-85.
32. Chaumont, A.; Wipff, G., Chloride complexation by uranyl in a room temperature ionic liquid. A computational study, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (38), 12014-23.
33. Chaumont, A.; Wipff, G., M3+Lanthanide Chloride Complexes in "Neutral" Room Temperature Ionic Liquids: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (10), 3311-3319.
34. Benay, G.; Schurhammer, R.; Desaphy, J.; Wipff, G., Substituent effects on BTP's basicity and complexation properties with LnIIIlanthanide ions, *New J. Chem.* **2011**, *35* (1), 184-189.
35. Trumm, S.; Wipff, G.; Geist, A.; Panak, P. J.; Fanghänel, T., Optimising BTP ligands by tuning their basicity, *Radiochimica Acta* **2011**, *99* (1), 13-16.
36. Linse, P., Monte Carlo simulation of liquid-liquid benzene-water interface, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (7), 4177-4187.
37. Gao, J.; Jorgensen, W. L., Theoretical examination of hexanol-water interfaces, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92* (20), 5813-5822.
38. van Buuren, A. R.; Marrink, S. J.; Berendsen, H. J. C., A molecular dynamics study of the decane/water interface, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (36), 9206-9212.
39. Schurhammer, R.; Berny, F.; Wipff, G., Importance of interfacial phenomena in assisted ion extraction by supercritical CO₂: a molecular dynamics investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (5), 647-656.
40. Chaumont, A.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Aqueous interfaces with hydrophobic room-temperature ionic liquids: a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (40), 18964-73.
41. 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), 13076-85.
42. Konieczny, J. K.; Szeferczyk, B., Structure of alkylimidazolium-based ionic liquids at the interface with vacuum and water--a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (9), 3795-807.
43. Wipff, G.; Lauterbach, M., Complexation of alkali cations by calix[4]crown ionophores: Conformation and solvent dependent Na⁺/Cs⁺ binding selectivity and extraction: MD simulations in the gas phase, in water and at the chloroform-water interface, *Supramol. Chem.* **1995**, *6* (1-2), 187-207.
44. Guilbaud, P. W., G., MD Simulations on UO₂²⁺ and Sr²⁺ Complexes with CMPO Derivatives in Aqueous Solution and at a Water / Chloroform Interface., *New J. Chem.* **1996**, *20*, 631-642.
45. Wipff, G. E., E.; Guilbaud, P.; Lauterbach, M.; Troxler, L.; Varnek, A., Free Calixarene and Cryptand Ionophores at the Water / Chloroform interface., *New J. Chem.* **1996**, *20*, 403-417.
46. Troxler, L.; Wipff, G., Interfacial Behavior of Ionophoric Systems: Molecular Dynamics Studies on 18-Crown-6 and Its Complexes at the Water-Chloroform Interface, *Anal. Sci.* **1998**, *14* (1), 43-56.

47. Lauterbach, M.; Engler, E.; Muzet, N.; Troxler, L.; Wipff, G., Migration of Ionophores and Salts through a Water–Chloroform Liquid–Liquid Interface: Molecular Dynamics–Potential of Mean Force Investigations, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (1), 245-256.
48. Berny, F.; Muzet, N.; Schurhammer, R.; Troxler, L.; Wipff, G., MD Simulations on Ions and Ionophores at a Liquid-Liquid Interface: from Adsorption to Recognition. In *Current Challenges on Large Supramolecular Assemblies*, Tsoucaris, G., Ed. Springer, Dordrecht: 1999; Vol. 519, pp 221-248.
49. Varnek, A.; Wipff, G., Molecular Modelling in Solvent Extraction: Ionophores in Pure Solutions and at the Liquid/Liquid Interface, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17* (6), 1493-1505.
50. Jost, P.; Galand, N.; Schurhammer, R.; Wipff, G., The 222 cryptand and its cryptates at the water/"oil" interface: molecular dynamics investigations of concentrated solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**.
51. Chaumont, A.; Wipff, G., Solvation of "big" spherical solutes in room temperature ionic liquids and at their aqueous interface: A molecular dynamics simulation study, *J. Mol. Liq.* **2007**, *131-132*, 36-47.
52. Chaumont, A.; Wipff, G., Polyoxometalate Keggin Anions at Aqueous Interfaces with Organic Solvents, Ionic Liquids, and Graphite: a Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (42), 18233-18243.
53. Chevrot, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Synergistic effect of dicarbollide anions in liquid-liquid extraction: a molecular dynamics study at the octanol-water interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (16), 1991-2003.
54. Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., BTP-based ligands and their complexes with Eu³⁺ at "oil"/water interfaces. A molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (36), 11089-102.
55. Baaden, M.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Molecular Dynamics Study of the Uranyl Extraction by Tri-n-butylphosphate (TBP): Demixing of Water/"Oil"/TBP Solutions with a Comparison of Supercritical CO₂ and Chloroform, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (2), 434-441.
56. Schurhammer, R.; Wipff, G., Effect of the TBP and water on the complexation of uranyl nitrate and the dissolution of nitric acid into supercritical CO₂. A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (23), 5208-16.
57. Sieffert, N.; Wipff, G., Rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-hexene in an ionic liquid: a molecular dynamics study of the hexene/[BMI][PF₆] interface, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (18), 4951-62.
58. Benay, G.; Wipff, G., Oil-soluble and water-soluble BTPHens and their europium complexes in octanol/water solutions: interface crossing studied by MD and PMF simulations, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (4), 1110-22.
59. Benay, G.; Wipff, G., Liquid-liquid extraction of uranyl by an amide ligand: interfacial features studied by MD and PMF simulations, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (24), 7399-415.
60. Benay, G.; Wipff, G., Liquid-liquid extraction of uranyl by TBP: the TBP and ions models and related interfacial features revisited by MD and PMF simulations, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (11), 3133-49.
61. Panak, P. J.; Geist, A., Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1199-236.
62. Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T., Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30* (5), 433-444.
63. Hudson, M. J.; Boucher, C. E.; Braekers, D.; Desreux, J. F.; Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. S.; Harwood, L. M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; Youngs, T. G. A., New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III), *New J. Chem.* **2006**, *30* (8), 1171-1183.

64. Hudson, M. J.; Harwood, L. M.; Laventine, D. M.; Lewis, F. W., Use of soft heterocyclic N-donor ligands to separate actinides and lanthanides, *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (7), 3414-28.
65. Bhattacharyya, A.; Mohapatra, P. K.; Roy, A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Manchanda, V. K., Ethyl-bis-triazinylpyridine (Et-BTP) for the separation of americium(III) from trivalent lanthanides using solvent extraction and supported liquid membrane methods, *Hydrometallurgy* **2009**, 99 (1-2), 18-24.
66. Banik, N. L.; Denecke, M. A.; Geist, A.; Modolo, G.; Panak, P. J.; Rothe, J., 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine: Structures of An(III) and Ln(III) 1:3 complexes and selectivity, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 29, 172-174.
67. van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., New, Accurate Lennard-Jones Parameters for Trivalent Lanthanide Ions, Tested on [18]Crown-6, *Chemistry - A European Journal* **1999**, 5 (1), 90-95.
68. Nash, K. L., A Review of the Basic Chemistry and Recent Developments in Trivalent F-Elements Separations, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1993**, 11 (4), 729-768.
69. Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W., Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (2), 367-77.
70. Endres, F., Ionic liquids: solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors, *Chemphyschem* **2002**, 3 (2), 145-54.
71. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R., Ionic Liquids, *Clean Technol Envir* **1999**, 1 (4), 223-236.
72. Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* **1999**, 99 (8), 2071-2084.
73. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L., Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182 (1), 419-437.
74. Zhao, H.; Malhotra, S. V., Applications of ionic liquids in organic synthesis, *Aldrichimica Acta* **2002**, 35 (3), 75-83.
75. Kim, D. W.; Chi, D. Y., Polymer-supported ionic liquids: imidazolium salts as catalysts for nucleophilic substitution reactions including fluorinations, *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, 43 (4), 483-5.
76. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem Commun (Camb)* **2001**, (23), 2399-407.
77. Zhao, D. B.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E., Ionic liquids: applications in catalysis, *Catal. Today* **2002**, 74 (1-2), 157-189.
78. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis, *Chem. Rev.* **2002**, 102 (10), 3667-92.
79. Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. 2007.
80. 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.
81. Ranke, J.; Othman, A.; Fan, P.; Muller, A., Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity, *Int J Mol Sci* **2009**, 10 (3), 1271-89.
82. Billard, I.; Ouadi, A.; Gaillard, C., Liquid-liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 400 (6), 1555-66.
83. Billard, I., Ionic Liquids: New Hopes for Efficient Lanthanide/Actinide Extraction and Separation?, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2013**, 43, 213-273.
84. Wellens, S.; Goovaerts, R.; Möller, C.; Luyten, J.; Thijs, B.; Binnemans, K., A continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel, *Green Chem.* **2013**, 15 (11).
85. Shimojo, K.; Kurahashi, K.; Naganawa, H., Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids, *Dalton Trans.* **2008**, (37), 5083-8.

86. Sun, X.; Luo, H.; Dai, S., Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle, *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2100-28.
87. Yoon, S. J.; Lee, J. G.; Tajima, H.; Yamasaki, A.; Kiyono, F.; Nakazato, T.; Tao, H., Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16* (3), 350-354.
88. Quijada-Maldonado, E.; Romero, J.; Osorio, I., Selective removal of iron(III) from synthetic copper(II) pregnant leach solutions using [bmim][Tf₂N] as diluent and TFA as extracting agent, *Hydrometallurgy* **2016**, *159*, 54-59.
89. Sieffert, N.; Wipff, G., Comparing an ionic liquid to a molecular solvent in the cesium cation extraction by a calixarene: a molecular dynamics study of the aqueous interfaces, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19497-506.
90. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in Am³⁺/Eu³⁺ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (13), 6193-201.
91. Tan, C. M.; Zhang, X.; Cao, S. W.; Li, S.; Guo, H. X.; Tian, Y.; Chen, D. S.; Tian, W.; Wang, L.; Qin, Z., Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine in ionic liquids: Experimental study and molecular dynamics simulation, *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *192*, 302-308.
92. Dietz, M. L.; Dzielawa, J. A., Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction, *Chem Commun (Camb)* **2001**, (20), 2124-5.
93. Dietz, M. L.; Dzielawa, J. A.; Laszak, I.; Young, B. A.; Jensen, M. P., Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids, *Green Chem.* **2003**, *5* (6), 682-685.
94. Jayasinghe, M.; Beck, T. L., Molecular dynamics simulations of the structure and thermodynamics of carrier-assisted uranyl ion extraction, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (34), 11662-71.
95. Weigl, M.; Geist, A.; Müllich, U.; Gompper, K., Kinetics of Americium(III) Extraction and Back Extraction with BTP, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (6), 845-860.
96. Kolarik, Z., Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions, *Chem. Rev.* **2008**, *108* (10), 4208-52.
97. Naganawa, H.; Suzuki, H.; Noro, J.; Kimura, T., Selective separation of Am(III) from lanthanides(III) by solvent extraction with hydrophobic field of "superweak" anion, *Chem Commun (Camb)* **2005**, (23), 2963-5.
98. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M., Feasibility of Ionic Liquids as Alternative Separation Media for Industrial Solvent Extraction Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (12), 4368-4372.
99. Kubota, F.; Shimobori, Y.; Baba, Y.; Koyanagi, Y.; Shimojo, K.; Kamiya, N.; Goto, M., Application of Ionic Liquids to Extraction Separation of Rare Earth Metals with an Effective Diglycol Amic Acid Extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2011**, *44* (5), 307-312.
100. Shen, Y.; Wang, S.; Zhu, L.; Wang, J.; Wu, W., Extraction of Th(IV) from an HNO₃ Solution by Diglycolamide in Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (24), 13990-13996.
101. Bhattacharyya, A.; Kim, E.; Weck, P. F.; Forster, P. M.; Czerwinski, K. R., Trivalent actinide and lanthanide complexation of 5,6-dialkyl-2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (RBTP; R = H, Me, Et) derivatives: a combined experimental and first-principles study, *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (2), 761-76.
102. Denecke, M. A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, M.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A., Characterization and comparison of Cm(III) and Eu(III) complexed with 2,6-di(5,6-dipropyl-

1,2,4-triazin-3-yl)pyridine using EXAFS, TRFLS, and quantum-chemical methods, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (23), 8418-25.

103. 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), 5187-99.

Méthodes

Table des matières

Introduction.....	27
1. Le Champ de Force.....	27
1.1. Expression.....	27
1.2. Interactions intramoléculaires.....	28
1.3. Interactions intermoléculaires.....	28
2. La Dynamique Moléculaire classique.....	28
2.1. Caractéristiques des simulations.....	29
2.2. Étapes de simulation.....	31
3. Calculs de variations de l'énergie libre (PMF).....	33
4. Modèles de solutés.....	34
4.1. Eu^{3+}	34
4.2. Ligands BTP et BTPH ⁺	35
4.3. Les complexes $\text{Eu}(\text{BTP})_{[1 \text{ à } 3]}(\text{NO}_3)_{x^{3-x}}$	35
4.4. L'acide (HNO_3 , H_3O^+ et NO_3^-).....	36
5. Modèles de solvants.....	36
5.1. Liquide Ionique.....	36
5.2. Octanol.....	36
5.3. Eau.....	37
6. Analyse des résultats.....	37
6.1. Analyse infographique.....	37
6.2. Distribution des molécules, fraction molaire et densité.....	37
6.3. Coefficient de diffusion.....	38
6.4. Énergies d'interaction entre groupes choisis.....	38
6.5. Fonction de distribution radiale (RDF).....	38
6.6. Potentiel Électrostatique.....	39
6.7. Orientation des molécules.....	39
6.8. Tension de surface.....	40
Bibliographie.....	40

Introduction.

Nous avons utilisé des simulations de dynamique moléculaire (DM) classique. Celle-ci permet de simuler les trajectoires des atomes à partir des lois de la mécanique Newtonienne classique, et ainsi de suivre l'évolution du système au cours du temps.

Les molécules y sont représentées en « boules et bâtonnets ». Cela signifie que les atomes sont symbolisés comme des sphères de taille et de « dureté » différentes, qui portent la charge atomique (les électrons n'étant pas représentés explicitement). Les liaisons sont assimilées à des ressorts harmoniques. Les interactions non liées sont décrites par une fonction d'énergie potentielle.

Avec une telle représentation, la charge étant centrée sur le noyau, la structure électronique est implicite, ainsi la formation ou la coupure d'une liaison covalente est impossible à modéliser. Les charges peuvent être calculées de façon à reproduire le potentiel électrostatique obtenu par des calculs de MQ *ab initio*.

1. Le Champ de Force.

1.1.Expression.

Nous avons utilisé le logiciel AMBER 18, dans lequel l'énergie potentielle est représentée empiriquement par :

$$U = \sum_{\text{liaisons}} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihèdres}} \sum_n V_n (1 + \cos(n\phi - \gamma)) + \sum_{i < j} \left[\frac{q_i q_j}{R_{ij}} - 2\varepsilon_{ij} \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 + \varepsilon_{ij} \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (1)$$

Où k_b et k_θ sont les constantes de force de liaison et d'angle, b et θ sont les distances de liaison et les angles instantanés et b_0 et θ_0 les distances de liaison et les angles à l'équilibre. V_n est la barrière de rotation d'ordre n , ϕ la valeur instantanée du dièdre et γ la phase. q_i et q_j sont les charges des atomes i et j . Enfin ε_{ij} et R_{ij}^* sont les paramètres de Lennard-Jones pour les interactions entre les atomes i et j et représentent respectivement la profondeur du puits ε_{ij} à la distance R_{ij}^* .

Cette énergie se décompose en contributions intramoléculaires et intermoléculaires.

1.2.Interactions intramoléculaires.

Les déformations des liaisons ainsi que des angles sont représentées par un oscillateur harmonique, avec sommation sur toutes les liaisons ou angles entre atomes liés par des liaisons covalentes.

La déformation des dièdres ϕ est représentée par une décomposition en série de Fourier.

1.3.Interactions intermoléculaires.

Les interactions intermoléculaires dites « non liées » concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont séparés par plus de trois liaisons covalentes au sein d'une molécule. Celles-ci sont décrites par deux termes : un terme de Lennard-Jones en 6-12, et un terme électrostatique ou de Coulomb.

Afin de calculer ε_{ij} et R_{ij}^* pour deux atomes i et j différents, on applique les règles de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} * \varepsilon_{jj}} \quad (2)$$

$$R_{ij}^* = \frac{R_{ii}^* + R_{jj}^*}{2} \quad (3)$$

2. La Dynamique Moléculaire classique.

En Dynamique Moléculaire classique (DM), le résultat des équations de mécanique classique de Newton¹ donne les trajectoires (positions) et les vitesses des atomes au cours du temps. L'algorithme permet de calculer l'accélération a_i s'appliquant sur chaque atome i de masse m_i :

$$\vec{F}_i = m_i * \vec{a}_i \quad (4)$$

La force s'exerçant sur l'atome i dérivant d'une fonction empirique de l'énergie potentielle U , on obtient :

$$F_i = -\vec{\nabla} U \quad (5)$$

Pour résoudre l'équation du mouvement, AMBER² utilise une variante de l'algorithme de Verlet³, l'algorithme « leap-frog »⁴. Il utilise les vitesses à $t + 1/2 \delta t$ pour calculer les positions à $t + \delta t$, les vitesses à $t + 1/2 \delta t$ étant calculées à partir des vitesses à $t - 1/2 \delta t$:

$$\vec{v} \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right) = \vec{v} \left(t - \frac{1}{2} \delta t \right) + \delta t . \vec{a}(t) \quad (6)$$

$$\vec{r} (t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t . \vec{v} \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right) \quad (7)$$

Les vitesses initiales sont générées aléatoirement selon une distribution de Maxwell-Boltzmann.

La température instantanée du système est calculée à partir de l'équation de Clausius basée sur la théorie de l'équipartition de l'énergie dans les gaz parfaits :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{dl} k_B T(t) \quad (8)$$

où N_{dl} est le nombre de degrés de liberté du système, k_B la constante de Boltzman, v_i la vitesse de l'atome i de masse m_i .

2.1. Caractéristiques des simulations.

2.1.1. Contrôle de la Température.

Lors des simulations (N,V,T) et (N,P,T) la température T peut diverger. Nous avons utilisé la méthode dite de Faible Couplage à un bain thermique ("weak coupling method") développée par *Berendsen et al.* ⁵. Cette méthode est basée sur la modification de l'équation des mouvements des atomes afin d'obtenir une relaxation du premier ordre de la température T vers la température de référence T_0 .

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T} [T_0 - T(t)] \quad (9)$$

où τ_T est le temps de relaxation de la température.

Nous avons couplé nos systèmes à un seul bain thermique avec une température de référence T_0 de 300 K et un temps de relaxation τ_T de 1 ps. Le contrôle de la température du système s'effectue en modifiant les vitesses des atomes à l'aide d'un facteur de correction.

2.1.2. Contrôle de la Pression.

Le contrôle de la pression s'effectue de manière similaire à celui de la température. Pour celle-ci, la correction est appliquée au volume global du système et donc sur la position des atomes. L'équation du mouvement des atomes est alors modifiée de manière à obtenir une relaxation du premier ordre de la pression P par rapport à la pression de référence P_0 :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_P} [P_0 - P(t)] \quad (10)$$

où τ_P est le temps de relaxation de la pression.

Pour nos calculs à pression constante, nous avons choisi une pression de référence P_0 de 1 atm et un temps de relaxation τ_P de 1 ps.

2.1.3. Conditions périodiques 3D.

Nous avons choisi d'utiliser des conditions périodiques 3D. Cela permet à la fois de travailler à nombre de particules constant, de réduire le nombre de particules simulées et de répondre au problème de l'influence des bords de boîte. Il consiste à paver l'espace autour de la boîte centrale par des boîtes images (voir **Figure 5** montrant le cas en 2D), toute molécule dont le centre de masse sort de la boîte est remplacée dans la boîte par une même molécule entrant du côté opposé, ce qui permet de conserver constant le nombre de particules dans la boîte primitive. Le processus s'applique également aux boîtes images.

Cette périodicité permet également aux molécules même proches des bords de boîte d'être entourées par d'autres molécules avec qui elles interagissent. La simulation de solutions biphasiques avec des conditions périodiques 3D conduit à la présence de deux interfaces (celle au centre de la boîte et celle reliant les deux bords latéraux). Afin que les molécules n'interagissent pas avec leur image translatée ou deux fois avec une autre particule, il faut que la dimension de la boîte ne soit pas inférieure à deux fois la taille du cut-off.

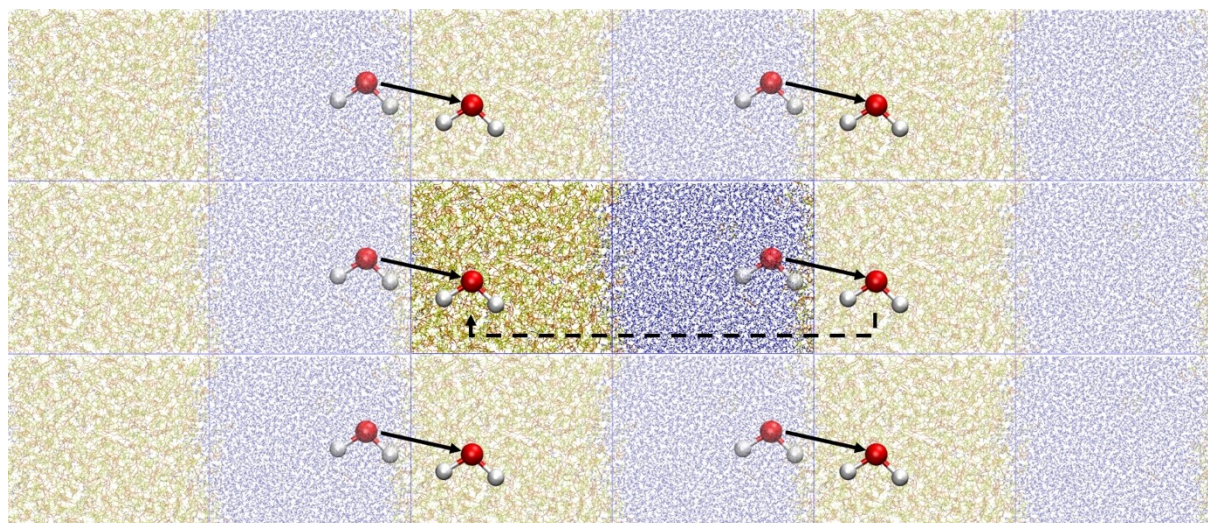


Figure 5 : Représentation en 2D des conditions périodiques 3D. La boîte simulée est au centre, entourée de boîtes images.

2.1.4. Cut-off et interactions à longues distances.

La sommation du terme en 1-6-12 de l'énergie potentielle totale porte sur toutes les paires d'atomes non liés du système, soit $N(N-1)/2$. Nos systèmes contenant en moyenne 50000

atomes, soit $1,25 \cdot 10^9$ paires d'interactions à calculer à chaque pas dans la boîte simulée, les conditions périodiques 3D rendent ce nombre quasiment infini. Les autres composantes de l'énergie étant proportionnelles à N , il est nécessaire, pour limiter le temps de calcul, de réduire cette sommation aux contributions les plus importantes. Les interactions de van der Waals diminuent en $1/R_{ij}^6$ (R_{ij} : distance entre deux particules i et j), on suppose donc négligeables les interactions de van der Waals au-delà d'une certaine distance (c'est le rayon de troncature ou cut-off). Nous avons choisi pour toutes nos simulations un cut-off de 12 Å.

Pour les interactions électrostatiques, il est nécessaire de calculer ces interactions au-delà du cut-off. Nous avons utilisé l'algorithme PME (Particle Mesh Ewald)⁶ qui permet d'obtenir un temps de calcul en $N \log(N)$.

2.1.5. SHAKE.

En Dynamique Moléculaire, la valeur du pas δt est limitée par les vibrations internes de plus hautes fréquences (typiquement les liaisons impliquant des atomes d'hydrogène). Si l'on contraint ces liaisons, il est alors possible de faire passer δt de 1 fs à 2 fs, ce qui permet de diminuer d'un facteur deux les temps de calculs. Nous avons appliqué l'algorithme SHAKE⁷ à toutes les liaisons faisant intervenir des atomes d'hydrogène, et utilisé un $\delta t = 2$ fs.

2.1.6. BELLY.

L'option BELLY d'AMBER permet de geler un certain nombre d'atomes durant la dynamique. Ainsi, à chaque pas de dynamique, les vitesses et les déplacements de ces atomes contraints sont remis à zéro.

2.2.Étapes de simulation.

2.2.1. Construction de la boîte et mise en solution des solutés.

On définit d'abord une boîte vide de dimensions voulues, puis on y place (ou non) des solutés aux positions désirées. On ajoute alors le ou les molécules de solvants (les caractéristiques des solutions simulées sont précisées dans les différents chapitres). Les solvants ont été au préalable équilibrés dans des boîtes pures et toutes les molécules de solvants à moins de 2 Å d'un soluté sont retirées. Une zone de 0,25 Å sans solvant est également imposée aux bords de boîte afin d'éviter le chevauchement dû aux conditions périodiques 3D et à l'interface entre deux solvants. A l'issue de cette étape, le nombre de particules N est fixé et l'ensemble des coordonnées de chaque atome est généré.

En ce qui concerne les tailles de boîte, celles-ci sont discutées dans le Chapitre 1. Au total, nous avons utilisé et comparé plusieurs tailles et formes de boîtes rectangulaires (données sous la forme $(x = y)^2 * z \text{ nm}^3$ et montré à l'échelle dans la **Figure 6**) : $8^2 * 8 \text{ nm}^3$, $4^2 * 14 \text{ nm}^3$, $6^2 * 14 \text{ nm}^3$, $5^2 * 20 \text{ nm}^3$ et $4^2 * 50 \text{ nm}^3$. Deux ont été sélectionnées pour nos simulations : $6^2 * 14 \text{ nm}^3$ appelées « boîte standard » dans laquelle une dynamique de 500 ns prend environ 10-15 jours de calcul et $4^2 * 50 \text{ nm}^3$ appelée « grande boîte » dans laquelle une simulation de 500 ns prend environ 20-30 jours.

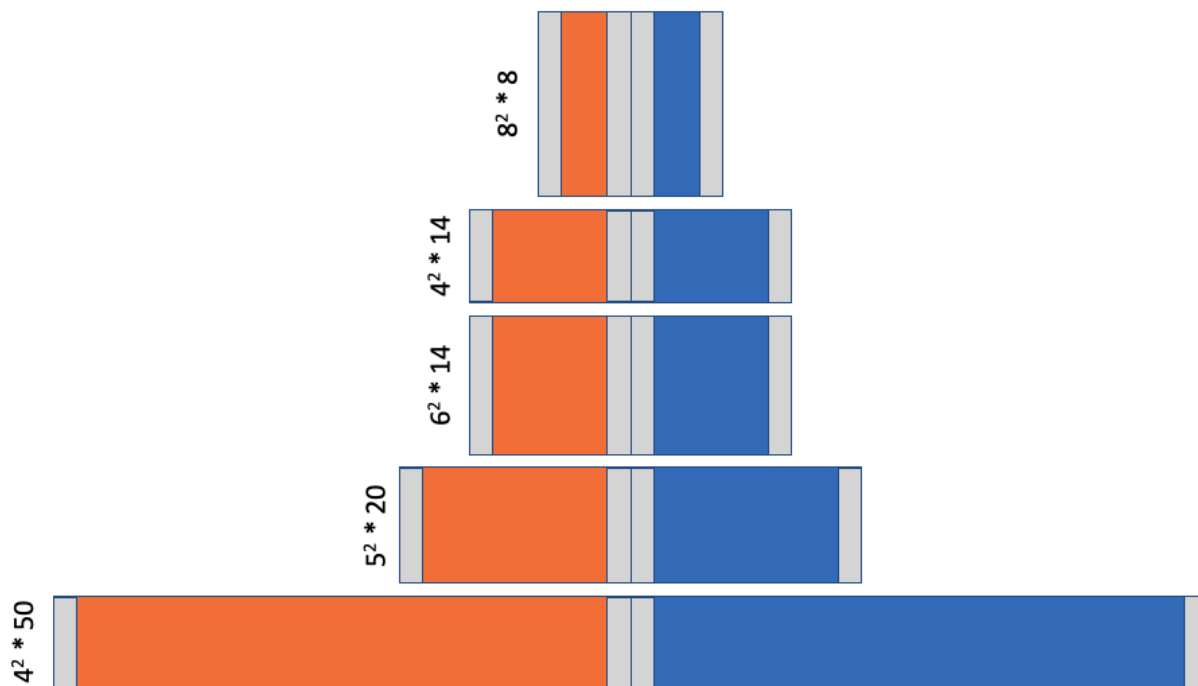


Figure 6 : Comparaison des tailles de boîtes utilisées pour les simulations de DM « libres ». Le LI-bulk est en orange et l'eau-bulk en bleu. Les zones interfaciales à $\Delta z_{itf} = \pm 1 \text{ nm}$ sont représentées en gris.

2.2.2. Minimisation.

Afin d'éviter de générer des trajectoires aberrantes (quand les forces initiales sont trop importantes), nous avons "minimisé" l'énergie totale du système. Pour cela, nous avons utilisé consécutivement la méthode de la plus grande pente ("steepest descent") puis celle des gradients conjugués.

L'arrêt de la minimisation se fait sur un nombre d'itération maximal de 5000 pas et le passage de la méthode de la plus grande pente à celle du gradient conjugué après 3000 pas.

2.2.3. « Équilibration ».

A cause des différents « trous » créés lors de la construction de la boîte, la densité des solvants n'est plus optimale, il faut donc l'équilibrer. On procède en deux étapes : Comme le LI diffuse plus lentement que l'eau, on équilibre le LI en gelant l'eau et le soluté (BELLY) pendant 0,25 ns de dynamique à volume constant puis 0,25 ns de dynamique à pression constante à 1 atm. Puis toute la solution est équilibrée sans BELLY à 300K pendant 0,25 ns à volume constant puis 0,25 ns à pression constante à 1 atm.

2.2.4. Production.

Les phases de production ont été effectuées à volume constant, nombre de particules constant, et à 300 K pour des durées de 500 ns (sauf mention contraire). Les coordonnées et vitesses à analyser ont été sauvegardées toutes les 25 ps, ce qui représente 20000 étapes sauvegardées sur 500 ns.

2.2.5. Préparation de mélanges aléatoires.

En principe, quand un système est suffisamment équilibré, l'état final est indépendant de l'état initial. Pour s'assurer de la bonne équilibration de nos systèmes, nous avons quelquefois effectué des mélanges aléatoires de nos systèmes. A partir d'un système équilibré, celui-ci est chauffé à 500 K avec des interactions électrostatiques divisées par 1000 pendant 20 ns, avant de retourner aux conditions normales de simulation. A l'issue de cette étape, le système est totalement mélangé à l'échelle moléculaire et constitue le point de départ d'une DM.

3. Calculs de variations de l'énergie libre (PMF).

Les simulations de DM ne fournissent pas directement l'énergie libre. En revanche, si on les couple à la thermodynamique statistique, il est facile de calculer la différence d'énergie libre entre deux états. On obtiendra les énergies libres de Gibbs ΔG (à (N, P, T)) ou de Helmholtz ΔA (à (N, V, T)).

Nous avons réalisé ces calculs sur des ensembles (N, V, T), l'énergie libre obtenue sera un ΔA . En pratique, comme nous sommes en phase condensée et que le système est suffisamment équilibré, $\Delta A \approx \Delta G$.

L'énergie libre le long de ces coordonnées est appelée potentiel de force moyenne (Potential of Mean Force (PMF)).

L'intégration thermodynamique est basée sur l'équation

$$\Delta A = \int_{\lambda=0}^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (11)$$

Pour calculer la différence d'énergie libre, on effectue une série de simulations correspondant à des valeurs discrètes de λ entre 0 et 1. La différence totale d'énergie libre ΔA est alors égale à l'aire sous la courbe du graphique en fonction de λ .

- **Transfert Eau – Huile.**

Le soluté est placé initialement dans l'eau-bulk à environ 2 à 3 nm de la surface de Gibbs (croisement des densités), i.e. est déplacé par pas Δz de 0,5 Å vers l'huile. A chaque pas, 0,5 ns d'équilibration et 1 ns de dynamique (2 ns dans le cas de complexes) sont effectués. Le soluté est déplacé d'environ 7,5 nm vers l'huile, puis de la même distance de l'huile vers l'eau afin de tester l'hystérésis. A chaque pas, nous avons calculé ΔA et tracé la courbe en fonction de la position z du soluté. Comme ce type de calcul demande de longs temps de calcul, nous avons réduit la section de boîte à $4^2 * 14 \text{ nm}^3$. De plus, un pallier énergétique était très vite atteint dans l'eau, c'est pourquoi, nous avons réduit la taille de cette phase pour augmenter celle du LI (10 nm de LI et 4 nm d'eau). Un schéma d'une boîte de PMF et du principe est montré en Figure 7.

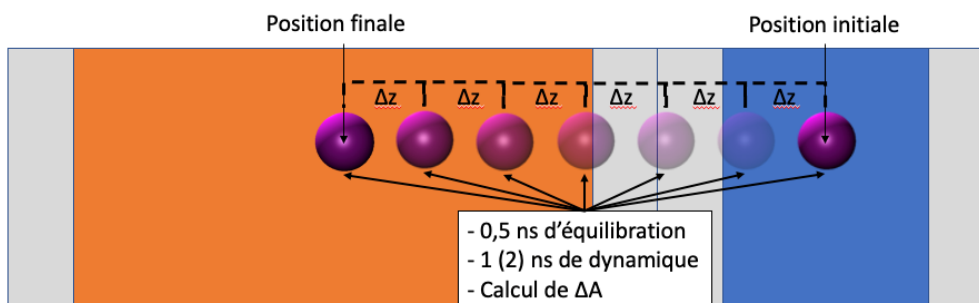


Figure 7 : Boîte de simulation pour les PMF ($4^2 * (10+4) \text{ nm}^3$). Le LI-bulk est en orange et l'eau-bulk en bleu. Les zones interfaciales de longueur $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1 \text{ nm}$ sont représentées en gris.

4. Modèles de solutés.

4.1. Eu^{3+} .

Nous avons utilisé les paramètres de *van Veggel et al.*⁸ pour l' Eu^{3+} ($R_{ij}^* = 1.852 \text{ Å}$, $\epsilon_{ij} = 0.05 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

4.2. Ligands BTP et BTPH⁺.

Nous utilisons comme ligand, le 2,6-bis(5,6-diméthyl[1,2,4]triazine-3-yl) pyridine (Me₄BTP que l'on simplifiera en BTP ou L par la suite). Nous n'avons considéré que la forme *cis-cis* du BTP et du BTPH⁺ (**Figure 8**) qui devrait être la configuration la plus stable dans un milieu organique⁹. Les paramètres de champ de force sont ceux de AMBER et les charges du BTP et BTPH⁺ sont celles utilisées par *Benay et al.*¹⁰ qui ont été ajustées sur le potentiel électrostatique (RESP) obtenu par calcul de mécanique quantique (DFT/B3LYP/6-31G*) sur une pyridine et une triazine optimisée¹⁰ (Les charges sont montrées dans la **Figure 8**). Cette procédure donne de meilleurs résultats que le calcul des charges sur toute la molécule, à cause de la mauvaise représentation des atomes enfouis par la méthode RESP.

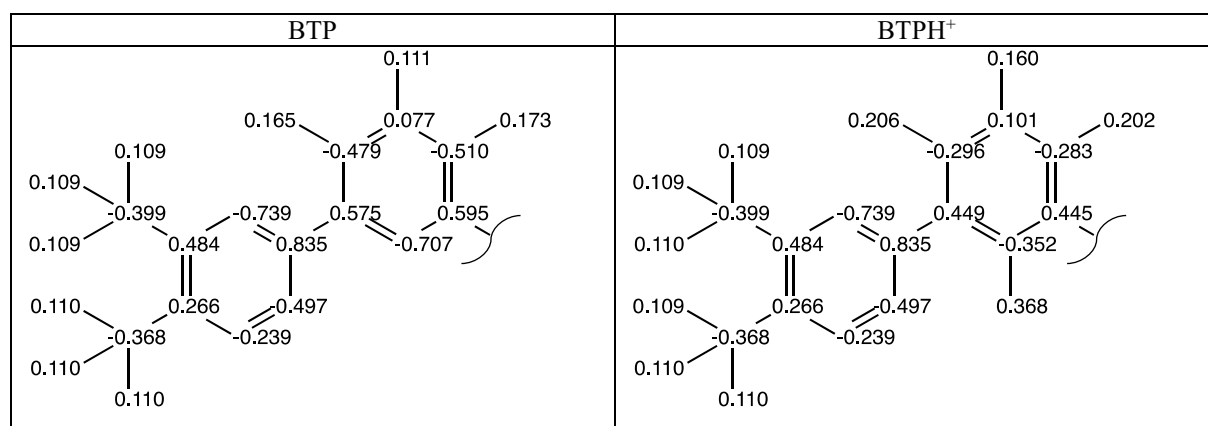


Figure 8 : Charges du BTP et du BTPH⁺. Une seule des deux triazines est représentée.

4.3. Les complexes Eu(BTP)_[1 à 3](NO₃)_x^{3-x}.

Tableau 1 : Charges portées par l'Eu³⁺, les BTP et les NO₃⁻ mono- ou bi-dentate des complexes Eu(BTP)_n(NO₃)_x^{3-x}

Complexe	Charge Eu	Charge BTP	Charge NO ₃ bi-dentate	Charge NO ₃ mono-dentate
Eu(BTP) ₃ ³⁺	1,5885	0,4705	/	/
Eu(BTP) ₂ ³⁺	1,6956	0,6522	/	/
Eu(BTP) ₂ (NO ₃) ₁ ²⁺	1,5210	0,4964	-0,5138	/
Eu(BTP) ₂ (NO ₃) ₂ ¹⁺	1,4492	0,3835	-0,5597	-0,6565
Eu(BTP) ₂ (NO ₃) ₃ ⁰	1,4595	0,2874	/	-0,6781
Eu(BTP) ₁ ³⁺	1,9655	1,0345	/	/
Eu(BTP) ₁ (NO ₃) ₁ ²⁺	1,7635	0,6751	-0,4386	/
Eu(BTP) ₁ (NO ₃) ₂ ¹⁺	1,5520	0,4952	-0,5236	/
Eu(BTP) ₁ (NO ₃) ₃ ⁰	1,3743	0,3498	-0,5747	/

Pour simuler les complexes d'euprium, nous avons choisi de recalculer des charges de Mulliken pour des complexes préformés (charges totales de Eu, BTP et des NO₃⁻ mono- ou bi-

dentates sont dans le **Tableau 1**) et de contraindre les distances Eu..N_{pyridine} et Eu..N_{triazine} à 2,7 Å (suite aux optimisations de géométrie faites par *Benay et al.*¹¹ et *Bhattacharyya et al.*¹²).

4.4.L'acide (HNO₃, H₃O⁺ et NO₃⁻).

Pour l'acide nitrique, nous avons utilisé les paramètres de la publication de *Schurhammer et Wipff*⁴³ (**Figure 9**). Pour donner autant de chance à la forme neutre (HNO₃) qu'à la forme dissociée (H₃O⁺, NO₃⁻), nous avons utilisé 50% de la première et 50% de la seconde.

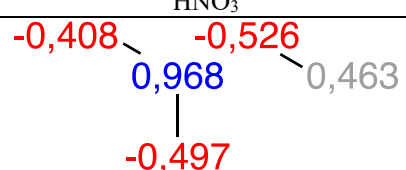
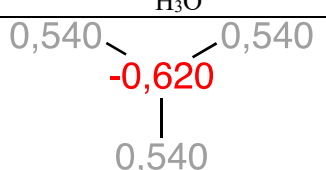
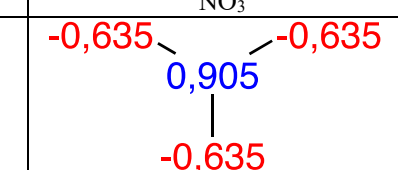
HNO ₃	H ₃ O ⁺	NO ₃ ⁻
		

Figure 9 : Charges de l'acide nitrique

5. Modèles de solvants.

5.1.Liquide Ionique.

Le choix du modèle de LI est discuté dans le Chapitre 1. Nous y avons comparé le modèle de *Lopes et al.*¹⁴⁻¹⁵ (écrit Lo) au modèle de *Ludwig et al.*¹⁶ (écrit Lu) qui dérive du modèle de Lopes en modifiant les paramètres de Lennard-Jones ainsi que le dièdre S-N-S-C du Tf₂N⁻. Pour le reste des calculs, nous avons choisi le modèle Lu avec des charges ioniques entières.

5.2.Octanol.

Pour les simulations de solutions Octanol/eau, nous voulions utiliser un modèle « all atom » (AA-FF) d'octanol car le modèle d'atome uni (UA-FF) de *DeBolt et Kollman*¹⁷ utilisé jusqu'à présent au laboratoire MSM ne rend pas bien compte des différentes conformations de l'octanol. Nous avons utilisé les paramètres de *Wick et Chang*¹⁸ qui est un modèle polarisé mais sans inclure de polarisation pour garder des temps de calcul raisonnables. Les molécules d'octanol y sont plus flexibles et la quantité d'eau dans l'octanol y est moins sous-estimée.

5.3.Eau.

Afin de ne pas avoir des temps de calculs trop longs, nous avons choisi le modèle SPCE¹⁹ à trois points sans polarisation, qui conduit à une meilleure diffusion que le modèle TIP3P²⁰ et, qui a été utilisé dans des publications récentes²¹⁻²³.

6. Analyse des résultats.

Les coordonnées que l'on obtient des simulations de dynamique moléculaire (coordonnées des atomes et vitesses instantanées) doivent être analysées, afin d'obtenir des informations géométriques (distances interatomiques, angles, dièdres, caractéristiques de l'interface), énergétiques (solvatation, potentiel électrostatique) ou des propriétés physico-chimiques (diffusion, densité, fraction molaire).

6.1.Analyse infographique.

Nous avons utilisé les logiciels DRAW²⁴ développé au laboratoire et VMD²⁵, pour suivre l'évolution des systèmes pas à pas, avec ou sans le solvant.

Les images instantanées présentées dans cette thèse ont été effectuées soit avec DRAW²⁴ soit avec le logiciel VMD²⁵.

6.2.Distribution des molécules, fraction molaire et densité.

Afin d'avoir une description moyenne de la distribution des espèces dans les différentes phases de la boîte, nous avons calculé le nombre moyen de chaque espèce dans ces phases (LI-bulk, interface et eau-bulk).

Nous avons aussi utilisé ces données pour calculer la fraction molaire du solvant S_1 dans le solvant S_2 (noté $\chi_{S1/S2}$).

$$\chi_{S1/S2} = \frac{n_{S1}}{(n_{S2} + n_{S1})} \quad (12)$$

Nos résultats permettent d'avoir accès aux solubilités individuelles des ions du LI, tandis que dans de nombreux cas, les expériences telles que publiées ne donnent que la valeur du cation²⁶⁻²⁷, la supposant égale à la valeur de l'anion, ce qui devrait être le cas uniquement dans les cas simples (sans ajout de sel ou d'acide). Afin de comparer nos valeurs à celles de la littérature, la fraction molaire d'un LI dans l'eau est calculée comme le nombre de cations du LI dans l'eau. Les densités de chacun des solvants et des solutés dans les systèmes biphasiques ont aussi été calculées en fonction de z dans des tranches de largeur $\Delta z = 0,5 \text{ \AA}$ en divisant la somme de la

masse de leurs atomes par unité de volume ($dv = xy \, dz$), le tout est divisé par la masse volumique de l'eau.

6.3.Coefficient de diffusion.

Les courbes de la fonction moyenne de diffusion $D(t)$ ont été calculées à partir de la relation

$$D(t) = \frac{\langle (x_i(t) - x_i(t_0))^2 \rangle}{6(t - t_0)} \quad (13)$$

dans laquelle $x_i(t_0)$ est la position du centre de masse de l'ion i à l'instant t_0 et $x_i(t)$ sa position à l'instant t . Pour un type d'ion donné, la moyenne $\langle (x_i(t) - x_i(t_0))^2 \rangle$ est calculée pour tous les ions d'une même espèce.

Si on obtient un régime linéaire, $D(t)$ est à peu près constant et sa valeur donne le coefficient de diffusion D .

Nous avons estimé D comme la moyenne de $D(t)$ sur les 100 dernières nanosecondes.

6.4.Énergies d'interaction entre groupes choisis.

Les énergies d'interaction entre groupes (soluté/solvant et/ou solvant/solvant ainsi que leur composante électrostatique et de Lennard-Jones) ont été calculées au cours du temps avec un cut-off de 12 Å et une correction d'Ewald. Les données sont moyennées sur des périodes variables précisées dans les différentes figures.

6.5.Fonction de distribution radiale (RDF).

Pour caractériser la distribution d'une espèce Y autour d'un centre X, les fonctions $g(r)$ de distribution radiale (RDF, acronyme anglais de Radial Distribution Function) utilisent les fonctions normalisées par paire $g_{XY}(r)$ (pair distribution fonction) :

$$g_{XY}(r) = \frac{N(r + dr) - N(r)}{4/3 \pi \rho_Y (r + dr)^3 - r^3} \quad (14)$$

où $N(r)$ est le nombre moyen d'Y dans le volume délimité par les sphères de rayons r et $r + dr$ centrées en X, et ρ_Y la densité des espèces Y. L'intégration de $g_{XY}(r)$ permet d'obtenir le nombre d'atomes Y présents à une distance r de X, et ainsi d'accéder aux nombres de coordination ou de solvation.

6.6. Potentiel Électrostatique.

Le potentiel électrostatique $V(z)$ a été calculé comme l'énergie d'interaction d'une charge +1 ponctuelle et non polarisable avec toutes les autres charges atomiques de la solution, en ajoutant une correction de champ de réaction au-delà du cut-off (12 Å). Le calcul de $V(z)$ est fait dans des tranches d'épaisseur $\Delta z = 0,5$ Å. A cette position, un ion de charge q a une interaction $q \cdot V(z)$: un cation est attiré par un potentiel négatif et un anion par un potentiel positif.

6.7. Orientation des molécules.

6.7.1. Définition de l'angle θ .

Dans le but d'analyser l'orientation moyenne des ions des Liquides Ioniques dans les bulks et à l'interface, nous avons dans le cas des XMI^+ (BMI^+ ou OMI^+) calculé les valeurs de l'angle θ entre le vecteur z (normal à la surface de séparation de Gibbs et le vecteur $\text{NC}_{\text{terminal}}$) et entre l'azote qui porte la plus longue chaîne alkyle et le carbone terminal de cette chaîne (**Figure 10** à gauche). Dans certains cas, nous avons calculé l'angle entre la normale du cycle imidazolium et les différents axes x , y et z (**Figure 10** au centre). Dans le cas du Tf_2N^- , l'angle θ défini entre le vecteur z , normal à la surface de séparation de Gibbs et le vecteur bissecteur de l'angle OSO (**Figure 10** à droite) montrant alors l'orientation des oxygènes de l'anion.

Pour discriminer les molécules du bulk de celles de l'interface, nous avons aussi calculé la distance d entre le centre de masse de l'ion et la surface de séparation de Gibbs pour avoir des $\theta(d)$.

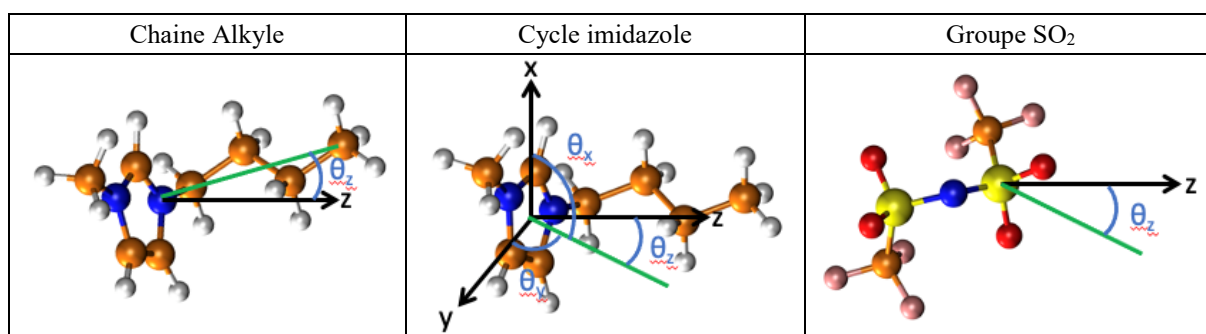


Figure 10 : Définition de l'angle θ pour les ions XMI^+ et Tf_2N^- .

6.7.2. Facteur d'ordre (S).

Dans le but de ne pas discriminer la population des angles proches de 0° et 180° de celle proche de 90° (qui a une plus grande population d'orientation possible) il est commode d'utiliser le facteur d'ordre $S(\theta)$:

$$S(\theta) = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (15)$$

$S(\theta)$ évolue de -0,5 (lorsque les vecteurs sont parfaitement parallèles à l'interface) jusqu'à 1,0 (lorsque ceux-ci sont parfaitement perpendiculaires à l'interface).

6.8. Tension de surface.

La tension de surface γ est calculée par intervalle de 5 ns pendant 50 ns grâce à la formule :

$$\gamma_5 = \left\langle \frac{1}{2} * z_{total} * \left(P_z(z) - \frac{P_x(z) + P_y(z)}{2} \right) \right\rangle \quad (16)$$

où $P_x(z)$, $P_y(z)$ et $P_z(z)$ sont les pressions partielles en fonction de la position z . Puis la moyenne des γ_5 des 10 intervalles de 5 ns donne la valeur moyenne γ .

Bibliographie.

1. J. Andrew McCammon, S. C. H., *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*. Cambridge University Press: 1987.
2. D.A. Case, I. Y. B.-S., S.R. Brozell, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, V.W.D. Cruzeiro, T.A. Darden, R.E. Duke, D. Ghoreishi, M.K. Gilson, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, R. Harris, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D.J. Mermelstein, K.M. Merz, Y. Miao, G. Monard, C. Nguyen, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C.L. Simmerling, J. Smith, R. Salomon-Ferrer, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, H. Wei, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman *AMBER 2018*, University of California, San Francisco., 2018.
3. Verlet, L., Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review* **1967**, 159 (1), 98-103.
4. Hockney, R. W., The potential calculation and some applications, *Meth. Comp. Phys* **1970**, 9, 136-211.
5. Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R., Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 (8), 3684-3690.
6. Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (12), 10089-10092.
7. Ryckaert, J.-P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C., Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes, *Journal of Computational Physics* **1977**, 23 (3), 327-341.
8. van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., New, Accurate Lennard-Jones Parameters for Trivalent Lanthanide Ions, Tested on [18]Crown-6, *Chemistry - A European Journal* **1999**, 5 (1), 90-95.
9. Hudson, M. J.; Boucher, C. E.; Braekers, D.; Desreux, J. F.; Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. S.; Harwood, L. M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; Youngs, T. G. A., New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III), *New J. Chem.* **2006**, 30 (8), 1171-1183.

10. Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., BTP-based ligands and their complexes with Eu^{3+} at "oil"/water interfaces. A molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (36), 11089-102.
11. Benay, G.; Schurhammer, R.; Desaphy, J.; Wipff, G., Substituent effects on BTP's basicity and complexation properties with LnIIIlanthanide ions, *New J. Chem.* **2011**, *35* (1), 184-189.
12. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gady, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (13), 6193-201.
13. Schurhammer, R.; Wipff, G., Liquid-liquid extraction of pertechnetic acid (TcVII) by tri-n-butyl phosphate: where is the proton? A molecular dynamics investigation, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (10), 2338-48.
14. Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H., Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (43), 16893-16898.
15. Canongia Lopes, J. N.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H., Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (6), 2038-2047.
16. Köddermann, T.; Paschek, D.; Ludwig, R., Molecular dynamic simulations of ionic liquids: a reliable description of structure, thermodynamics and dynamics, *Chemphyschem* **2007**, *8* (17), 2464-70.
17. DeBolt, S. E.; Kollman, P. A., Investigation of Structure, Dynamics, and Solvation in 1-Octanol and Its Water-Saturated Solution: Molecular Dynamics and Free-Energy Perturbation Studies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5316-5340.
18. Wick, C. D.; Chang, T. M., Computational observation of pockets of enhanced water concentration at the 1-octanol/water interface, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (28), 7785-91.
19. 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.
20. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L., Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79* (2), 926-935.
21. Chevrot, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Molecular dynamics simulations of the aqueous interface with the [BMI][PF₆] ionic liquid: Comparison of different solvent models, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (36), 4166-74.
22. Konieczny, J. K.; Szeferczyk, B., Structure of alkylimidazolium-based ionic liquids at the interface with vacuum and water--a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (9), 3795-807.
23. Benay, G.; Wipff, G., Liquid-liquid extraction of uranyl by TBP: the TBP and ions models and related interfacial features revisited by MD and PMF simulations, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (11), 3133-49.
24. E. Engler, G. W., MD DRAW: A program of graphical representation of molecular trajectories, **1992**, (Université Louis Pasteur Strasbourg).
25. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: Visual molecular dynamics, *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14* (1), 33-38.
26. Chapeaux, A.; Simoni, L. D.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F., Liquid phase behavior of ionic liquids with water and 1-octanol and modeling of 1-octanol/water partition coefficients, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (6), 2462-2467.
27. Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V., Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids, *Green Chem.* **2006**, *8* (2), 172-180.

Chapitre 1 : Les solutions biphasiques LI/Eau « pures »

(sans soluté) : Comparaison de modèles, protocoles et caractérisation des solutions.

Dans ce chapitre nous décrivons les études méthodologiques destinées à mettre au point un protocole de simulation pour les systèmes biphasiques liquide ionique/eau. Notre étude est axée sur la comparaison de modèles existants et l'optimisation des paramètres de simulation et d'analyse. Nous reportons aussi quelques caractéristiques de ces solutions obtenues avec le protocole et les paramètres sélectionnés.

Table des matières

Introduction.....	45
1. Caractéristiques des systèmes simulés.....	47
2. Sélection du modèle de LI et du protocole de simulation des solutions biphasiques. .	48
2.1. Représentation électrostatique des ions BMI ⁺ et Tf ₂ N ⁻ : Comparaison des charges ±1, ±0,9 et ±0,8.	48
2.2. Effet de la taille et de la forme de boîte, et des conditions initiales.....	50
3. Caractéristiques principales des solutions [BMI][Tf ₂ N]/Eau et [OMI][Tf ₂ N]/Eau pures et de leurs interfaces.....	53
3.1. Premières simulations d'interfaces LI/Eau.	53
3.2. Densités.....	54
3.3. Orientation des ions XMI ⁺ et Tf ₂ N ⁻	56
3.4. L'interface est-elle neutre ?.....	58
3.5. Propriétés dynamiques : Diffusion et temps de résidence à l'interface.	60
3.6. Transfert des ions du LI vers l'eau : aspects énergétiques.....	63
3.7. Potentiel électrostatique dans les solutions biphasiques.....	65
Conclusion.....	66
Bibliographie.....	67

Introduction.

Les modèles publiés¹⁻⁶ de BMI⁺, OMI⁺ et Tf₂N⁻ utilisés à ce jour pour les simulations de DM, ont été testés vis-à-vis des propriétés physico-chimiques expérimentales du liquide pur^{1-2, 4, 7-8} (densité, viscosité, diffusion, enthalpie de vaporisation). Dans la solution biphasique [BMI][Tf₂N]/Eau, le LI, hygroscopique contient une certaine quantité d'eau : la fraction molaire correspondante ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$) varie de 0,27 à 0,38⁹⁻¹². Pour la suite nous considérerons la valeur la plus récente : 0,27, qui correspond à environ une molécule d'eau pour deux paires d'ion BMI⁺, Tf₂N⁻. De même, l'eau n'est pas pure mais contient, dans un degré moindre, des ions du LI. La fraction molaire correspondante ($\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$), mesurée expérimentalement en dosant les cations du LI, est de $3 \cdot 10^{-4}$ ^{9, 11-12}, ce qui correspond à trois paires d'ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ pour 10000 molécules d'eau. L'eau dans le LI peut jouer un rôle important car d'une part elle réduit la viscosité et facilite ainsi la diffusion d'autres solutés, et d'autre part elle peut contribuer à solvater la partie polaire des solutés dans la phase LI, facilitant ainsi l'extraction. En ce qui concerne les simulations, il est donc important de rendre compte aussi bien que possible de cette intermiscibilité LI/Eau avant d'étudier des solutions plus complexes.

Les premières simulations de solutions biphasiques LI/eau (LI = [BMI][PF₆]¹³, [OMI][PF₆]¹³, [BMI][Tf₂N]¹⁴) faites au laboratoire MSM ont montré que le mélange LI/eau dépend, sur le plan quantitatif, du modèle de LI et d'eau. Des protocoles de calculs variés ont été utilisés, en comparant plusieurs modèles d'eau (TIP3P ou TIP5P)¹⁵⁻¹⁶, modèles de LI^{2, 6, 17}, des volumes de boîte $V = 4^2 \cdot 9$ à $4^2 \cdot 11 \text{ nm}^3$, avec des durées de simulation (limitées par la puissance de calcul de l'époque) de 8 à 40 ns. Idéalement, les dynamiques devraient être faites en utilisant des modèles avec polarisation comme fait pour les solutions de [BMI][BF₄] dans l'eau¹⁸. La polarisation a permis de mieux représenter l'augmentation de la tension de surface lors de l'ajout de LI dans la solution. Le problème d'inclure de la polarisation est l'augmentation des temps de calculs. Par exemple la solution de [BMI][BF₄] dans l'eau¹⁸ a été simulée dans une boîte de volume $V = 3^2 \cdot 10 \text{ nm}^3$ pendant « seulement » 1,5 ns, ce qui n'est pas suffisant ici. A notre connaissance aucune étude avec polarisation n'a considéré l'intermiscibilité LI/Eau pour les systèmes biphasiques.

Pendant cette thèse, nous avons repris les études sur le [BMI][Tf₂N] avec des moyens de calculs plus performants, ce qui a permis de tester plusieurs modèles avec différents protocoles. Nous avons comparé deux modèles pour les ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ basés sur des interactions additives

par paires en 1-6-12 (sans polarisation) afin de garder les temps de calculs raisonnables. Ils utilisent la même représentation des charges atomiques avec des charges globales entières sur les ions (± 1) :

Le modèle de *Lopes et al.*¹⁻² (par la suite noté Lo) rend assez bien compte de la densité du liquide pur (densité expérimentale de 1,44^{10, 19-20} et simulée de 1,48²), par contre il sous-estime la diffusion : les coefficients de diffusion (D) en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ calculés ($D_{BMI+} = 1,4 \times 10^{-8}$ et $D_{Tf2N-} = 1,9 \times 10^{-8}$) sont plus faibles que les valeurs expérimentales²¹ ($D_{BMI+} = 3,37 \times 10^{-7}$ et $D_{Tf2N-} = 2,69 \times 10^{-7}$).

Le modèle de l'équipe de Ludwig⁴ (par la suite noté Lu) est dérivé du modèle Lo. La représentation du dièdre S-N-S-C du Tf_2N^- ainsi que les paramètres de Lennard-Jones ont été modifiés, ce qui conduit à une meilleure diffusion des ions. Les coefficients de diffusion calculés (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) ($D_{BMI+} = 3,0 \times 10^{-7}$ et $D_{Tf2N-} = 2,2 \times 10^{-7}$) sont proches des valeurs expérimentales²¹, tout comme le sont les valeurs de densités, l'enthalpie de vaporisation et de tension de surface du LI avec l'eau.

Ces modèles n'ont par contre pas été testés pour des solutions biphasiques LI/Eau où l'intermiscibilité dépend beaucoup des charges ioniques totales et peut être exagérée lorsque des charges entières ± 1 sont utilisées¹³. L'utilisation de charges réduites ($\pm 0,9$ ou $\pm 0,8$) diminue l'affinité entre les ions du LI et l'eau, comme décrit dans les références^{5, 8, 13} qui utilisent d'autres champs de forces (Lopes ^{$\pm 0,84$} , Doherty ^{$\pm 0,8$} , Andrade ^{$+0,9$} et Lopes ^{$-0,9$}).

Enfin, d'autres facteurs peuvent influencer les simulations de systèmes biphasiques : (i) le volume des phases bulks par rapport à l'interface. Les phases massiques doivent être beaucoup plus volumineuses que l'interface, le rapport z/x doit être le plus grand possible tout en gardant une surface d'interface xy aussi grande que possible. (ii) La situation initiale : en principe, si la dynamique est suffisamment longue, les résultats ne devraient pas être tributaires du choix de celle-ci. Or les simulations par *Sieffert et al.*¹⁴ de solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ biphasiques préformées ou mélangées aléatoirement conduisent en fin de dynamique (≈ 20 à 40 ns) à des résultats différents, ce qui laisse à penser que l'équilibre n'avait pas été atteint.

Dans ce chapitre, nous comparons d'abord les modèles Lo et Lu avec différentes représentations de charges ioniques totales ($\pm 0,8$; $\pm 0,9$ et ± 1), en comparant deux configurations initiales sur des temps suffisamment grands pour évaluer le temps de convergence du système. Ensuite en choisissant la représentation ionique la plus adéquate, nous avons étudié, avec les modèles Lo et Lu, l'influence de la taille et de la forme de boîte. Enfin, après avoir validé le modèle $\text{Lu}^{\pm 1}$ pour les solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, nous décrivons les

principales caractéristiques des solutions [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau (densité, orientation des ions, neutralisation des phases, diffusion) ainsi que de leurs interfaces, en comparant différentes largeurs d'interface ($\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ ou ± 5 nm).

1. Caractéristiques des systèmes simulés.

Tableau 2 : Caractéristiques des systèmes simulés pour les tests méthodologiques (paragraphe 2.1 et 2.2). Toutes les simulations sont réalisées pendant 500 ns.

Système ^a	Charge BMI ⁺ /Tf ₂ N ⁻	Nb de paires de LI	Nb de H ₂ O	Taille de boîte		Situation initiale
				x=y (nm)	z (nm)	
Lo ^{±0,8} _{5*20}	±0,8	537	8194	5,00	20,01	Préformé
Lo ^{±0,9} _{5*20}	±0,9	537	8194	4,99	19,97	Préformé
Lo ^{±1} _{5*20}	±1	537	8194	4,98	19,94	Préformé
Lo ^{±1} _{8*8}	±1	537	8194	7,91	7,92	Préformé
Lo ^{±1} _{6*14}	±1	537	8194	5,97	13,95	Préformé
Lo ^{±1} _{4*14}	±1	243	3683	4,00	13,99	Préformé
Lo ^{±1} _{5*20}	±1	537	8194	4,98	19,94	Mélangé
Lo ^{±1} _{8*8}	±1	537	8194	7,91	7,92	Mélangé
Lo ^{±1} _{6*14}	±1	537	8194	5,97	13,95	Mélangé
Lo ^{±1} _{4*14}	±1	243	3683	4,00	13,99	Mélangé
Lu ^{±0,8} _{5*20}	±0,8	537	8194	5,09	20,38	Préformé
Lu ^{±0,9} _{5*20}	±0,9	537	8194	5,06	20,25	Préformé
Lu ^{±1} _{5*20}	±1	537	8194	5,03	20,13	Préformé
Lu ^{±1} _{8*8}	±1	537	8194	7,97	7,99	Préformé
Lu ^{±1} _{6*14}	±1	537	8194	6,02	14,07	Préformé
Lu ^{±1} _{4*14}	±1	243	3683	4,03	14,12	Préformé
Lu ^{±1} _{5*20}	±1	537	8194	5,03	20,13	Mélangé
Lu ^{±1} _{8*8}	±1	537	8194	7,97	7,99	Mélangé
Lu ^{±1} _{6*14}	±1	537	8194	6,02	14,07	Mélangé
Lu ^{±1} _{4*14}	±1	243	3683	4,03	14,12	Mélangé

^a Les noms des systèmes sont codés de la sorte : nom du champ de force (Lo pour Lopes ou Lu pour Ludwig) ; en exposant la charge ionique et enfin en indice les dimensions x*z (en nm) de la boîte.

Nous avons comparé l'intermiscibilité du [BMI][Tf₂N] avec l'eau en utilisant, pour les ions du LI, des charges entières ± 1 ou réduites ($\pm 0,9$ et $\pm 0,8$), en multipliant toutes les charges atomiques par 0,9 ou 0,8.

Afin de tester le bon échantillonnage des solutions, les différents modèles seront comparés en partant de deux situations de départ très différentes : un système biphasique préformé constitué de deux boîtes de solvants adjacentes et un système « mélangé » aléatoirement.

Nous avons aussi étudié l'impact des formes et tailles des boîtes sur la représentation simultanée des phases bulks et de l'interface (pour une solution biphasique de 1 cm³ avec une interface large de 1 nm, le rapport $V_{\text{interface}}/V_{\text{bulk}}$ est d'environ 10^{-7} , pour une solutions biphasique simulée

dans une boîte de $6 \times 6 \times 14 \text{ nm}^3$, le ratio est d'environ 10^{-1} , donc surestimé d'un facteur 10^6). Ceci est nécessaire pour étudier l'extraction, aussi bien au niveau de l'interface, que de la distribution des espèces dans les phases massiques. Pour cela nous avons fait varier le ratio $\frac{x}{z}$ de 0,25 (Boîte de volume $V = 5^2 \times 20 \text{ nm}^3$) à 0,43 ($V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$) puis à 1 ($V = 8^2 \times 8 \text{ nm}^3$) en gardant V constant. Puis en gardant le ratio $\frac{x}{z}$ à environ 0,25 nous avons réduit V ($V = 4^2 \times 14 \text{ nm}^3$). Les caractéristiques des systèmes simulés sont résumées dans le **Tableau 2**.

Les caractéristiques des solutions [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau, utilisées pour la caractérisation des bulks et de l'interface et serviront de solution de référence pour la suite sont présentées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Caractéristiques des systèmes simulés pour décrire les solutions LI/Eau avec le modèle Lu^{±1} (paragraphe 3.1 à 3.7). Toutes les simulations sont réalisées pendant 500 ns.

LI	Soluté	Nb de paires de LI	Nb de H ₂ O	Taille de boîte		Type de DM
				x = y (nm)	z (nm)	
[BMI][Tf ₂ N]	/	527	8199	5,98	14,12	Libre
	/	790	13537	4,04	50,48	Libre
	1 BMI ⁺ , Tf ₂ N ⁻	315	2274	4,00	14,00	PMF
[OMI][Tf ₂ N]	/	420	8288	6,04	14,08	Libre
	/	495	13228	3,82	47,72	Libre
	1 OMI ⁺ , Tf ₂ N ⁻	198	2134	3,75	13,13	PMF

2. Sélection du modèle de LI et du protocole de simulation des solutions biphasiques.

2.1. Représentation électrostatique des ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ : Comparaison des charges ± 1 , $\pm 0,9$ et $\pm 0,8$.

Notons d'abord que, en partant d'une situation initiale biphasique préformée dans une boîte de volume $V = 5^2 \times 20 \text{ nm}^3$, la solution reste biphasique après 500 ns de dynamique, avec plus ou moins de mélange LI/Eau. Pour comparer les solubilités de l'eau dans le LI (fraction molaire d'eau dans le LI : $\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$) et du LI dans l'eau (fraction molaire de LI dans l'eau : $\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$), nous avons pour commencer défini comme phase bulk toute partie de la solution à plus de 1 nm de la surface de Gibbs (soit une largeur d'interface $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1 \text{ nm}$, ce qui sera discuté plus tard dans ce chapitre). L'évolution de $\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$ en fonction du temps est montrée en **Figure 11** pour chacune des solutions. On y voit que les courbes ont convergé avant la fin des 500 ns. De plus, plus la charge est réduite, plus l'équilibration est rapide, et elle l'est davantage avec Lu ($\approx 100 \text{ ns}$) qu'avec Lo ($\approx 400 \text{ ns}$). Une vue instantanée montrant un exemple d'intermiscibilité finale

est en **Figure 12**. Les valeurs moyennes de l'intermiscibilité du [BMI][Tf₂N] et de l'Eau ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$ et $\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$) en fin de dynamique (400-500 ns) sont reportées dans le **Tableau 4**.

Avec les charges réduites, la solubilité de l'eau dans le [BMI][Tf₂N] est nettement sous-estimée ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$ varie de 0,02 pour Lo^{±0,8}_{5*20} à 0,10 pour Lu^{±0,9}_{5*20}) (**Tableau 4**), alors que le modèle Lu^{±1} conduit à un bon accord avec les valeurs expérimentales.

La solubilité $\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ calculée des ions du LI dans l'eau-bulk (déterminée comme dans l'expérience à partir des ions BMI⁺) est faible, comme observé expérimentalement. Celle-ci est mieux représentée par les modèles Lo^{±0,9} ou Lu^{±0,8}, alors qu'elle est surestimée avec Lu^{±1}. Comme cette faible solubilité expérimentale ne correspond qu'à quelques ions du LI qui s'échangent rapidement durant 500 ns (voir la suite du chapitre), elle est sujette à de grandes incertitudes.

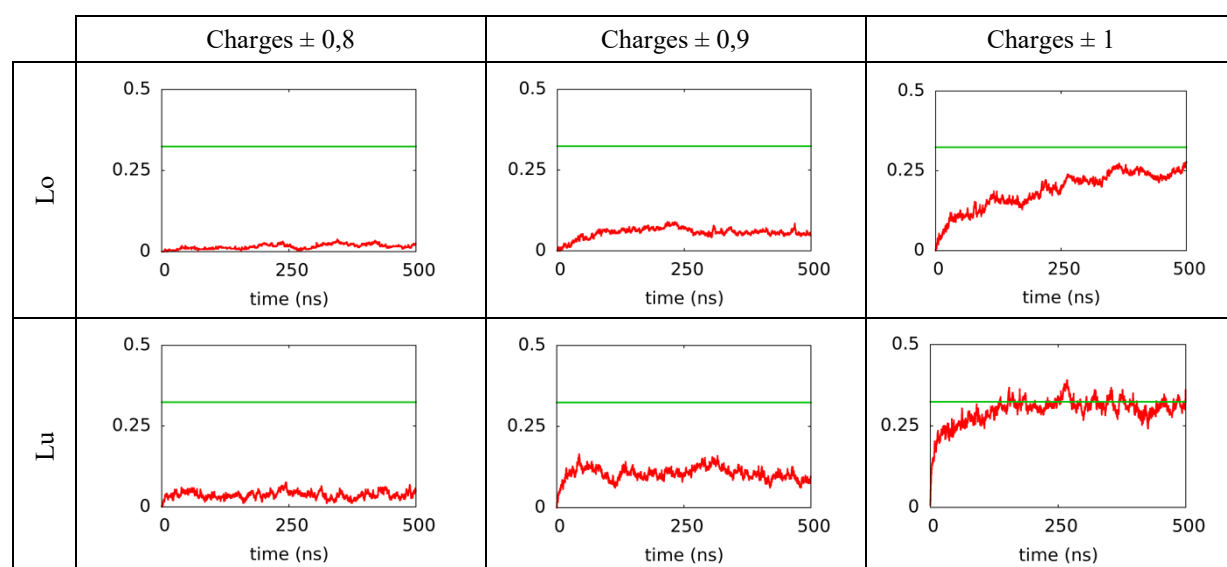


Figure 11 : Fractions molaires d'H₂O dans le [BMI][Tf₂N]-bulk en fonction du temps avec différents modèles (Valeur expérimentale en vert).

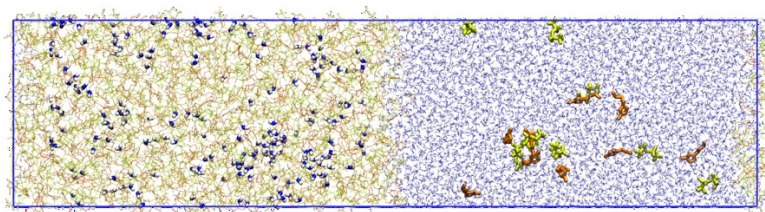


Figure 12 : Système Lu¹_{5*20}, vue finale à 500 ns, en mettant en évidence des molécules d'H₂O dans le [BMI][Tf₂N]-bulk et des ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ dans l'eau-bulk.

Tableau 4 : Fractions molaires^a de [BMI][Tf₂N] dans l'eau ($\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$) et d'eau dans le [BMI][Tf₂N] ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$) et largeur d'interface (Δz_{itf}) à 90% de la densité pour les modèles Lo et Lu de charges ioniques $\pm 0,8 \pm 0,9$ et ± 1 .

Systèmes	Intermiscibilités calculées avec $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$ nm		Δz_{itf} à 90% de la densité		
	$\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}} (\times 10^{-3})$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$	$\Delta z_{\text{LI}}^{\text{b}}$ (nm)	$\Delta z_{\text{Eau}}^{\text{c}}$ (nm)	Δz_{itf} (nm)
Lo ^{0,8} _{50*200}	0,1 ± 0,1	0,02 ± 0,01	0,23	0,26	0,49
Lo ^{0,9} _{50*200}	0,3 ± 0,1	0,06 ± 0,01	0,27	0,29	0,56
Lo ¹ _{50*200}	0,5 ± 0,1	0,23 ± 0,04	0,45	0,36	0,81
Lu ^{0,8} _{50*200}	0,4 ± 0,1	0,04 ± 0,01	0,25	0,31	0,56
Lu ^{0,9} _{50*200}	0,7 ± 0,1	0,10 ± 0,02	0,32	0,34	0,66
Lu ¹ _{50*200}	1,0 ± 0,3	0,31 ± 0,03	0,56	0,44	1,00
Expérimental ¹²	0,3	0,27			

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^{b-c} Distance entre la surface de séparation de Gibbs et le plan où 90% de la densité du bulk est atteint pour le LI (b) ou pour l'eau (c).

En ce qui concerne la largeur de l'interface (Δz_{itf}), si on la définit comme la zone où les densités du LI et de l'eau descendent en-deçà de 90% de celles du bulk (**Tableau 4**), on observe qu'elle diminue avec la charge des ions. L'interface est aussi plus fine avec le modèle de Lopes qu'avec le modèle de Ludwig pour des charges ioniques données, montrant que la diffusion des ions influence la largeur de l'interface.

Avec le modèle Lu¹, Δz_{itf} est d'environ 1 nm. En se rapprochant davantage des densités du bulk on obtient une interface plus large (par exemple 1,8 nm avec 98% de la densité). Si l'on prend comme référence la surface de Gibbs, on observe que, selon le modèle, l'interface est plus grande, soit coté LI, soit coté eau. C'est pourquoi il est plus commode de prendre une taille fixe. Pour la suite, nous considérerons donc un Δz_{itf} de ± 1 nm, soit 1 nm de part et d'autre de la surface de Gibbs, ce qui contient l'essentiel de l'interface. Toute molécule dans cette zone est alors considérée comme étant à l'interface alors que hors de cette zone, elle sera considérée comme une molécule de bulk.

Comme aucun des deux modèles testés ne décrit simultanément $\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$ et $\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$, nous avons choisi un compromis : les modèles Lo ^{± 1} et Lu ^{± 1} et avons testé l'effet de la taille ou forme de boîte, ainsi que l'état initial sur l'intermiscibilité (voir ci-dessous).

2.2. Effet de la taille et de la forme de boîte, et des conditions initiales.

Avant de lancer de longs calculs avec des solutés, nous avons étudié l'effet de la taille, de la forme de boîte et l'influence des situations initiales sur la convergence des simulations et en particulier des intermiscibilités (c'est à dire de l'équilibration). Nous avons simulé des solutions [BMI][Tf₂N]/Eau avec les modèles Lo ^{± 1} et Lu ^{± 1} en variant la forme de la boîte (en gardant un

volume V et un nombre de molécules similaires aux systèmes $\text{Lo}^{\pm 1}_{5*20}$ et $\text{Lu}^{\pm 1}_{5*20}$). Nous avons comparé des boîtes de volume $V = 6^2*14 \text{ nm}^3$ ($\text{Lo}^{\pm 1}_{6*14}$ et $\text{Lu}^{\pm 1}_{6*14}$) et $V = 8^2*8 \text{ nm}^3$ ($\text{Lo}^{\pm 1}_{8*8}$ et $\text{Lu}^{\pm 1}_{8*8}$). Nous avons testé un volume plus faible (pour gagner en temps de calcul) en prenant $V = 4^2*14 \text{ nm}^3$ ($\text{Lo}^{\pm 1}_{4*14}$ et $\text{Lu}^{\pm 1}_{4*14}$). Nous sommes partis dans chaque cas de deux situations initiales : avec les liquides juxtaposés ou complètement mélangés (**Figure 13**). Dans la majorité des systèmes, quelle que soit la situation initiale, la solution finale est biphasique (LI et eau). Cependant, avec les boîtes les plus allongées ($V = 5^2*20 \text{ nm}^3$ et 4^2*14 nm^3), le système initialement biphasique le reste, alors que celui initialement mélangé se sépare en quatre tranches (LI/Eau/LI/Eau), formant ainsi quatre interfaces (**Figure 13**).

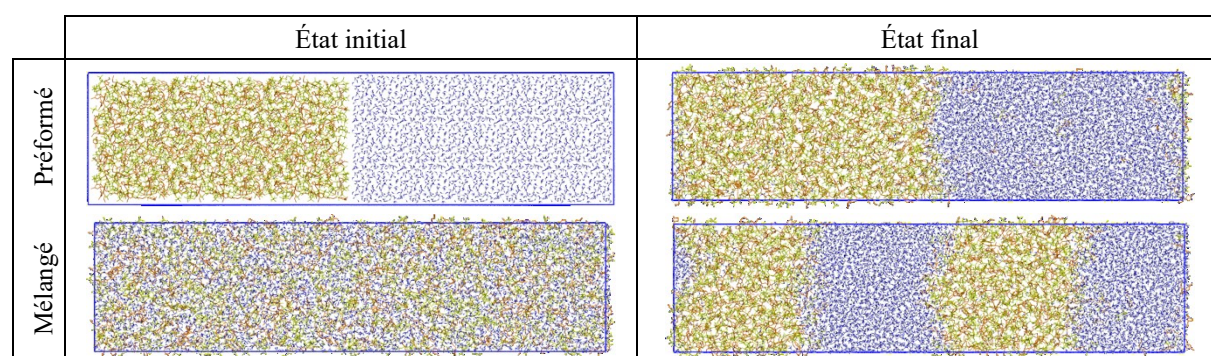


Figure 13 : $\text{Lu}^{\pm 1}_{5*20}$, vues initiales et finales du système préformé (haut) et mélangé (bas).

Tableau 5 : Fractions molaires ^a de LI dans l'eau ($\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$) et d'eau dans le LI ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$) pour les différentes tailles, formes de boîtes et en partant de systèmes biphasiques ou mélangés. Comparaison $\text{Lo}^{\pm 1}$ et $\text{Lu}^{\pm 1}$.

Systèmes	$\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}} (\times 10^{-3})$		$\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$	
	préformé	mélangé	préformé	mélangé
$\text{Lo}^{\pm 1}_{5*20}$	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,04$
$\text{Lo}^{\pm 1}_{8*8}$	$0,3 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$
$\text{Lo}^{\pm 1}_{6*14}$	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,02$
$\text{Lo}^{\pm 1}_{4*14}$	$0,2 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,5$	$0,26 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,08$
$\text{Lu}^{\pm 1}_{5*20}$	$1,0 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,7$	$0,31 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,07$
$\text{Lu}^{\pm 1}_{8*8}$	$1,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,5$	$0,35 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,05$
$\text{Lu}^{\pm 1}_{6*14}$	$1,1 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,3$	$0,30 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,03$
$\text{Lu}^{\pm 1}_{4*14}$	$1,0 \pm 0,6$	$0,9 \pm 1,2$	$0,33 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,10$
Expérience	0,3		0,27	

^a Moyennes de 100 à 500 ns.

Les intermiscibilités finales sont reportées dans le **Tableau 5**. On y voit que celles-ci ne dépendent pratiquement pas de la taille et forme de la boîte, ni de la situation initiale. Ceci montre, en ce qui concerne le temps de calcul, qu'une durée de 500 ns est suffisante pour

atteindre une situation d'équilibre quelle que soit la boîte choisie et qu'il est donc suffisant de partir d'un système biphasique.

Nous avons choisi d'utiliser, dans tout ce qui suit, le modèle de *Ludwig et al.*⁴ ($Lu^{\pm 1}$) qui représente mieux la solubilité de l'eau dans le [BMI][Tf₂N] et permet une équilibration plus rapide des systèmes. Nous partirons de systèmes biphasiques préformés avec deux tailles de boîtes :

- Une « boîte standard » ($V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$) utilisée pour toutes les DM « libres » qui conduit à un bon compromis entre temps de calcul « raisonnable » (environ deux semaines de calcul pour 500 ns), description de l'interface et (un peu moins bien) des bulks.
- Une « grande boîte », bien plus allongée ($V = 4^2 \times 50 \text{ nm}^3$) et de section moindre sera utilisée pour certains tests de validation. Les temps de calculs sont de l'ordre d'un mois pour 500 ns. C'est avec cette boîte que nous avons comparé les intermiscibilités [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau. De plus, elle nous a permis de tester différentes largeurs interfaciales (de ± 1 à $\pm 5 \text{ nm}$), tout en gardant suffisamment de bulk.

Dans le cas de l'[OMI][Tf₂N], expérimentalement $\chi_{H_2O/LI}$ est d'environ 0,20 et χ_{LI/H_2O} de l'ordre de 7×10^{-5} , ce qui correspond à une paire d'ions pour environ 15000 molécules d'eau¹¹⁻¹². Or comme la grande boîte contient au maximum ≈ 13000 molécules d'eau, il sera difficile d'en rendre compte avec cette boîte et, a fortiori, encore plus difficile avec la boîte standard.

Les intermiscibilités avec les deux liquides sont résumées dans le **Tableau 6**. On y voit qu'avec la grande boîte, le contenu d'eau dans le LI ($\chi_{H_2O/LI}$) est, pour un LI donné, environ identique pour toutes les largeurs d'interfaces Δz_{if} testées (de ± 1 à $\pm 5 \text{ nm}$) et très proche des valeurs expérimentales (**Tableau 6**). Avec la boîte standard, on obtient des valeurs très proches de celles obtenues avec la grande boîte.

En ce qui concerne la concentration de LI dans l'eau, elle reste quasi nulle avec l'[OMI][Tf₂N] et varie très peu avec le [BMI][Tf₂N]. Celle-ci est légèrement surestimée avec la boîte standard, en restant dans le même ordre de grandeur.

Les intermiscibilités calculées dépendent peu de Δz_{if} . Le choix d'une largeur d'interface de $\pm 1 \text{ nm}$ est globalement satisfaisant pour représenter l'intermiscibilité LI/Eau. C'est ce même choix que nous garderons par la suite. La question de savoir si au-delà de $\pm 1 \text{ nm}$ les densités de chacun des LI et la neutralité de chacune des phases bulks sont correctement décrites est discutée dans la suite du chapitre.

Tableau 6 : Fractions molaires ^a de LI dans l'eau ($\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}}$) et d'eau dans le LI ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$) pour les solutions biphasiques LI/Eau. Comparaison des boîtes standard et grande avec différents critères de tailles d'interface (de ± 1 nm à ± 5 nm).

Système	Δz_{itf}	[BMI][Tf ₂ N]/Eau		[OMI][Tf ₂ N]/Eau	
		$\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}} (\times 10^{-3})$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$	$\chi_{\text{LI}/\text{H}_2\text{O}} (\times 10^{-4})$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{LI}}$
Expérimental	/	0,3	0,27	0,7	0,20
Boîte Standard ^b	± 1	1,1	0,32	0	0,21
	± 2	1,0	0,32	0	0,21
Grande Boîte ^c	± 1	0,6	0,32	0	0,23
	± 2	0,6	0,32	0	0,23
	± 3	0,5	0,32	0	0,23
	± 4	0,5	0,32	0	0,23
	± 5	0,5	0,32	0	0,23

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^b $V = 6 \times 6 \times 14 \text{ nm}^3$. ^c $V = 5 \times 5 \times 50 \text{ nm}^3$.

3. Caractéristiques principales des solutions [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau pures et de leurs interfaces.

3.1. Premières simulations d'interfaces LI/Eau.

Les premières simulations d'interfaces LI/Eau ont été faites au laboratoire MSM par *Chaumont et al.*¹³ ([BMI][PF₆] et [OMI][PF₆]) et par *Sieffert et Wipff*¹⁴ ([BMI][Tf₂N]). Elles montrent que la largeur de l'interface prise à 90% de la densité est très étroite ($\approx 10 \text{ \AA}$). Néanmoins si l'on considère la surface de l'eau à l'interface, celle-ci s'étend plutôt sur une zone de $\approx 18 \text{ \AA}$ autour de la surface de Gibbs et elle est très dynamique. Les cations et anions du LI sont distribués à la surface dans les mêmes proportions. A l'interface ainsi que dans les bulks, les ions BMI⁺, Tf₂N⁻ ainsi que les molécules de H₂O sont orientées de façon isotrope.

Plus récemment, Konieczny et Szeferczyk²² ont simulé les interfaces de plusieurs LI composés de différents cations alkyle-imidazolium XMI⁺ (où X est un groupe Méthyle (MMI⁺), Octyle (OMI⁺) ou Dodécyle (DMI⁺)) et d'anions TfO⁻ ou Tf₂N⁻ avec l'eau. Ils confirment que les cations OMI⁺ et DMI⁺ sont orientés à l'interface avec leur tête imidazolium dirigée vers l'eau et leur chaîne alkyle vers le LI-bulk, alors que les MMI⁺ sont isotropes. L'orientation des anions Tf₂N⁻ est moindre. Toutes ces simulations ont utilisé des protocoles et modèles différents les uns des autres. Nous présentons dans cette partie, quelques résultats obtenus avec les modèles choisis (Lu ^{± 1} et SPCE), en utilisant le protocole discuté précédemment.

3.2. Densités.

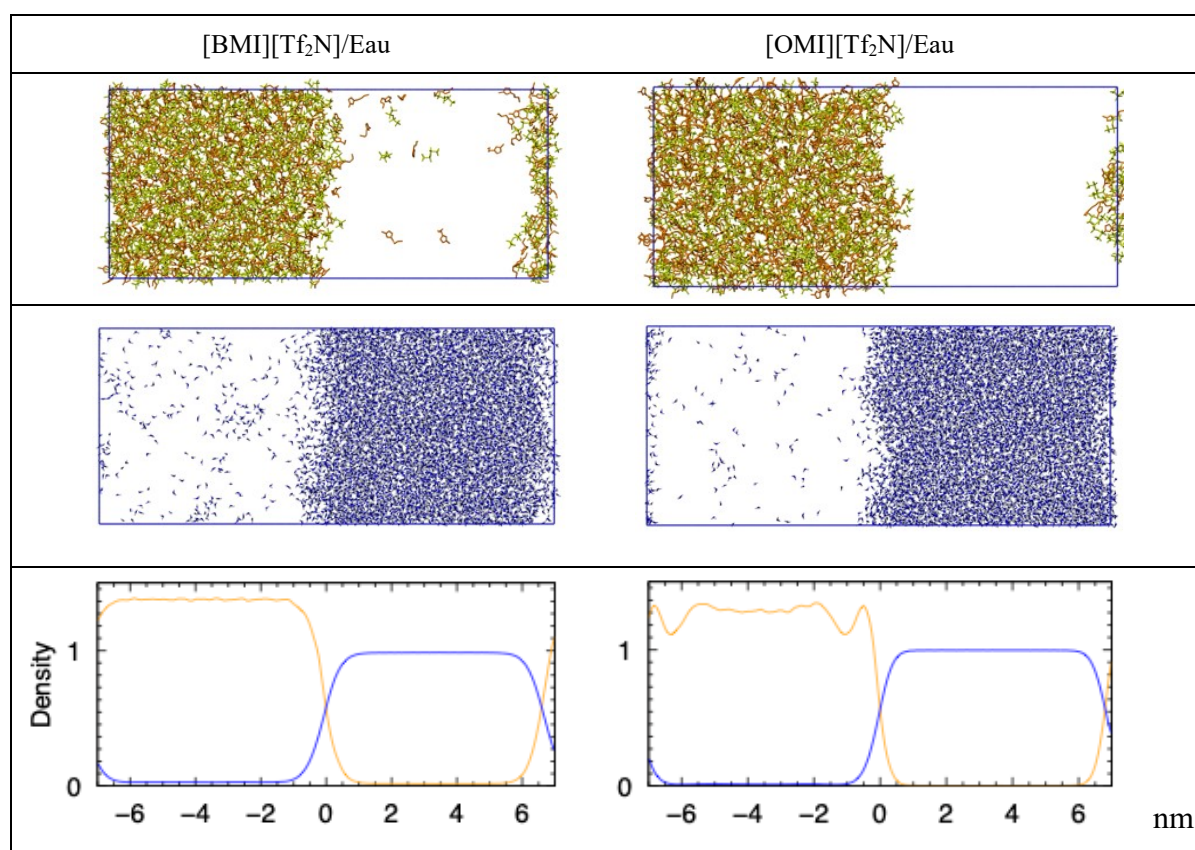


Figure 14 : Vues finales des systèmes biphasiques neutres (sans soluté), [BMI][Tf₂N]/Eau (à gauche) [OMI][Tf₂N]/Eau (à droite). Les vues ont été séparées pour plus de clarté. En bas, les courbes de densité (LI en orange et de l'eau en bleu).

Comme il y a peu de mélange LI/Eau (**Figure 14**), les densités calculées de chacune des phases massiques sont proches de celles des LI purs : 1,38 pour le [BMI][Tf₂N] et 1,30 pour l'[OMI][Tf₂N]. Celles-ci sont légèrement plus faibles que les valeurs expérimentales pures données par Tokuda *et al.*²¹ (1,43 pour le [BMI][Tf₂N] et 1,32 pour l'[OMI][Tf₂N]). Le LI pur étant plus lourd que l'eau pure, la densité de la phase LI-bulk est plus faible que celle du LI pur. En ce qui concerne la densité de l'eau-bulk calculée, elle est de 0,99 avec le [BMI][Tf₂N] et de 1,00 avec l'[OMI][Tf₂N], ce qui est très proche de celle de l'eau pure car elle contient très peu de LI.

Les courbes de densités de la solution [BMI][Tf₂N]/Eau (**Figure 14**) évoluent de façon monotone et atteignent un plateau après ≈ 1 nm côté LI et côté eau, ce qui est cohérent avec la largeur de l'interface retenue précédemment. Avec la solution [OMI][Tf₂N]/Eau (**Figure 14**) la densité n'évolue pas de façon monotone côté LI de l'interface. On observe un pic à $\approx 0,5$ nm

de la surface de Gibbs où la densité atteint 1,32, suivi d'un puits à ≈ 1 nm où celle-ci descend à 1,11 pour enfin atteindre à ≈ 2 nm un palier de 1,32 correspondant à la densité du bulk.

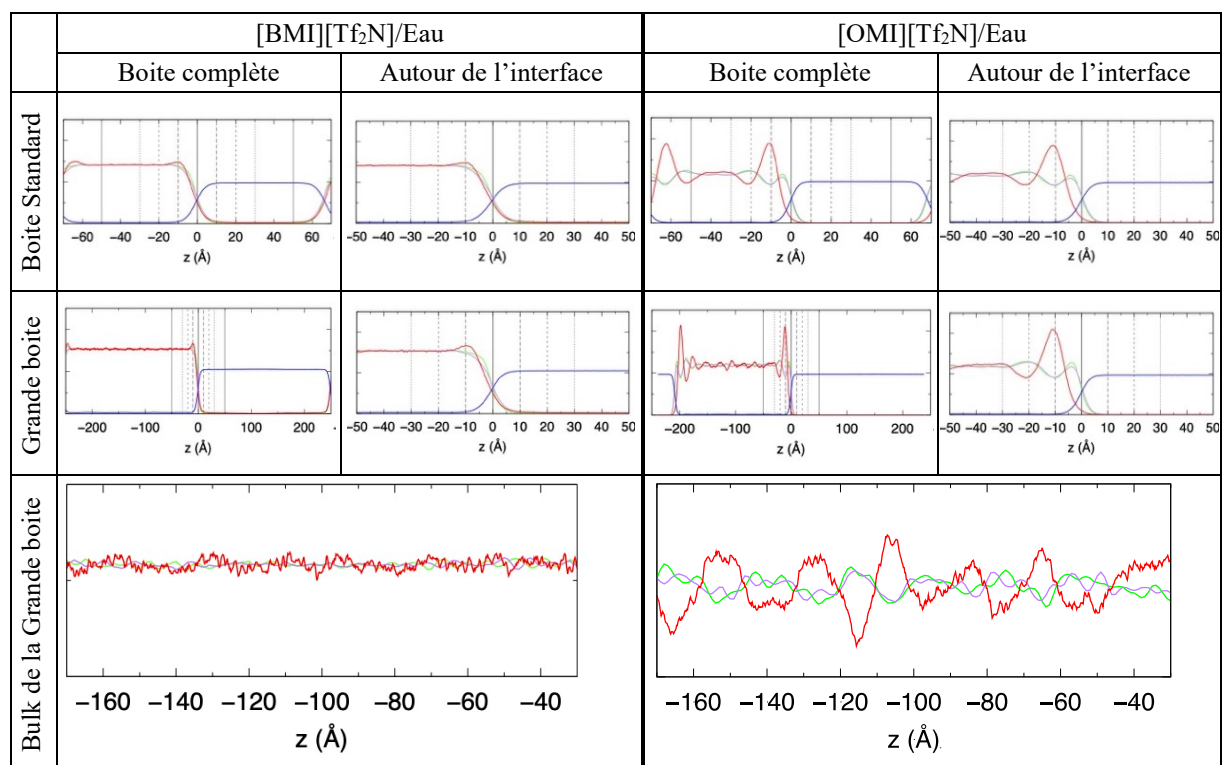


Figure 15 : Distributions des groupes polaires (N_{butyle} ou N_{octyle} des XMI^+ en violet et N_{Tf2N^-} en vert) et apolaires ($-\text{CH}_3(\text{butyle})$ ou $-\text{CH}_3(\text{octyle})$ des XMI^+ en rouge) en fonction de z pour la boîte standard (ligne 1) et la grande boîte (ligne 2). Pour chacun des LI, on représente toute la boîte (à gauche) et un agrandissement autour de l'interface (à droite). Les pointillés verticaux représentent ± 1 nm, ± 2 nm et ± 3 nm autour de la surface de Gibbs. Ligne 3 : Distributions dans le LI-bulk.

Pour comprendre cette « irrégularité » de la densité, nous avons analysé la répartition des parties polaires (N_{octyle} des OMI^+ en violet et N des Tf_2N^- en vert) et apolaires ($-\text{CH}_3(\text{octyle})$ en rouge) des ions des LI (**Figure 15**). Nous voyons qu'il y a des zones essentiellement polaires (courbes violette et verte superposées) et apolaires (courbe rouge) dans la zone interfaciale, comme attendu. A plus longue distance, sur la grande boîte, on continue à observer une oscillation anti-corrélée des courbes de répartition polaire/apolaire. Cette alternance de zones est donc également présente dans le bulk. Dans tout le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -bulk, les courbes ont une périodicité d'environ 2 nm, ce qui correspondrait à une bi-couche d' OMI^+ s'ils étaient alignés. Cette alternance de zones polaires et apolaires n'est quasiment pas visible dans la solution $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, les courbes de répartition polaire et apolaire évoluant cette fois de façon monotone, jusqu'à atteindre un plateau dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -bulk. Ces résultats confirment que

la ségrégation des parties polaires et apolaires augmente avec la longueur de chaîne. Il s'avèrera donc utile dans certains cas, avec la grande boîte, de considérer un Δz_{itf} de ± 3 nm afin de mieux sélectionner le bulk sans contribution de l'interface.

3.3. Orientation des ions XMI^+ et Tf_2N^- .

L'orientation des ions des LI évolue lorsque l'on passe de l'interface au bulk. La question est de savoir à quelle distance de la surface de Gibbs, leur orientation devient celle du bulk. Un premier aperçu est obtenu en regardant les vues superposées des XMI^+ et des Tf_2N^- à l'interface (**Figure 16**) avec, en bleu les parties polaires (cycle imidazolium de XMI^+ et groupes SO_2 de Tf_2N^-) et en jaune les parties apolaires (chaîne alkyle de XMI^+ et groupes CF_3 de Tf_2N^-). Dans le cas des ions BMI^+ et Tf_2N^- , les parties polaires et apolaires sont essentiellement mélangées. En revanche, avec les OMI^+ , ces parties sont plus nettement distinctes.

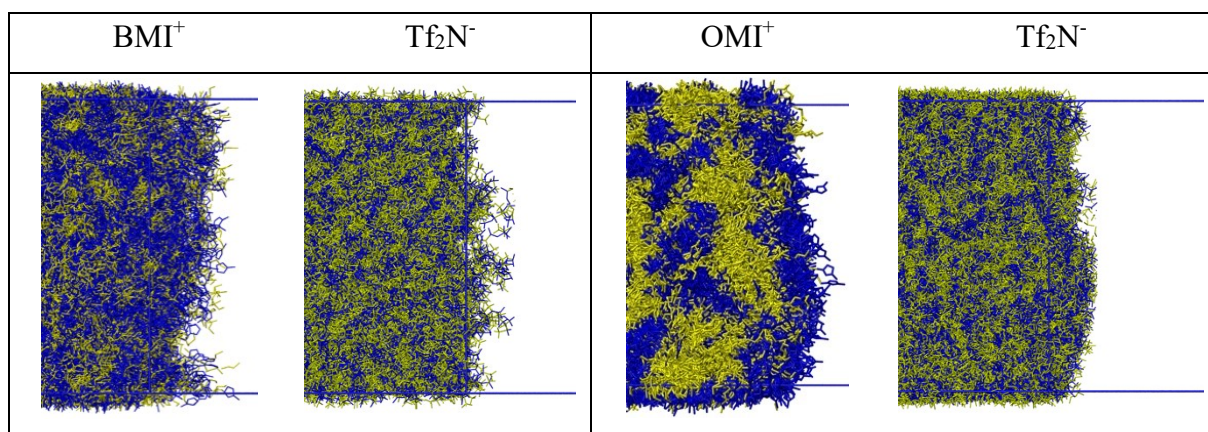


Figure 16 : Vues superposées (pendant 5 ns) des parties polaires (en bleu) et apolaires (en jaune) des ions XMI^+ et des Tf_2N^- autour de l'interface.

Pour caractériser l'orientation de chacun des ions le long de la boîte, nous avons calculé les facteurs d'ordre $S(\theta)$ où θ est représenté à gauche dans la **Figure 17**.

Pour les cations, on distingue l'angle formé par la chaîne alkyle par rapport à l'axe z (1^{ère} ligne) et l'orientation de la normale au cycle imidazolium par rapport aux trois axes (x, y et z) (2^{ème} ligne). Pour les anions, nous nous sommes principalement intéressés à l'angle formé par chacun des deux groupes SO_2 et l'axe z (3^{ème} ligne). La **Figure 17** montre que dans la phase bulk, les anions comme les cations sont orientés de façon isotrope. Ce n'est pas le cas au voisinage de l'interface où les cations ont tendance à s'orienter perpendiculairement à l'interface (dans une faible mesure pour le BMI^+ , et de manière très prononcée pour l' OMI^+). Pour OMI^+ , à ≈ 1 nm de l'interface, les chaînes alkyles tendent à s'inverser avant de se réorienter de la même manière

qu'à l'interface 1 nm plus loin, ce qui correspondrait à une pseudo-bicouche. En ce qui concerne le cycle imidazolium, celui-ci présente une légère préférence à s'orienter perpendiculairement à l'interface au voisinage de celle-ci (**Figure 17**, 2^{ème} ligne en vert). En ce qui concerne les anions Tf_2N^- , ils tendent à pointer leurs groupes hydrophiles SO_2 vers l'eau à l'interface, et ce avec les deux LI (**Figure 17**, 3^{ème} ligne).

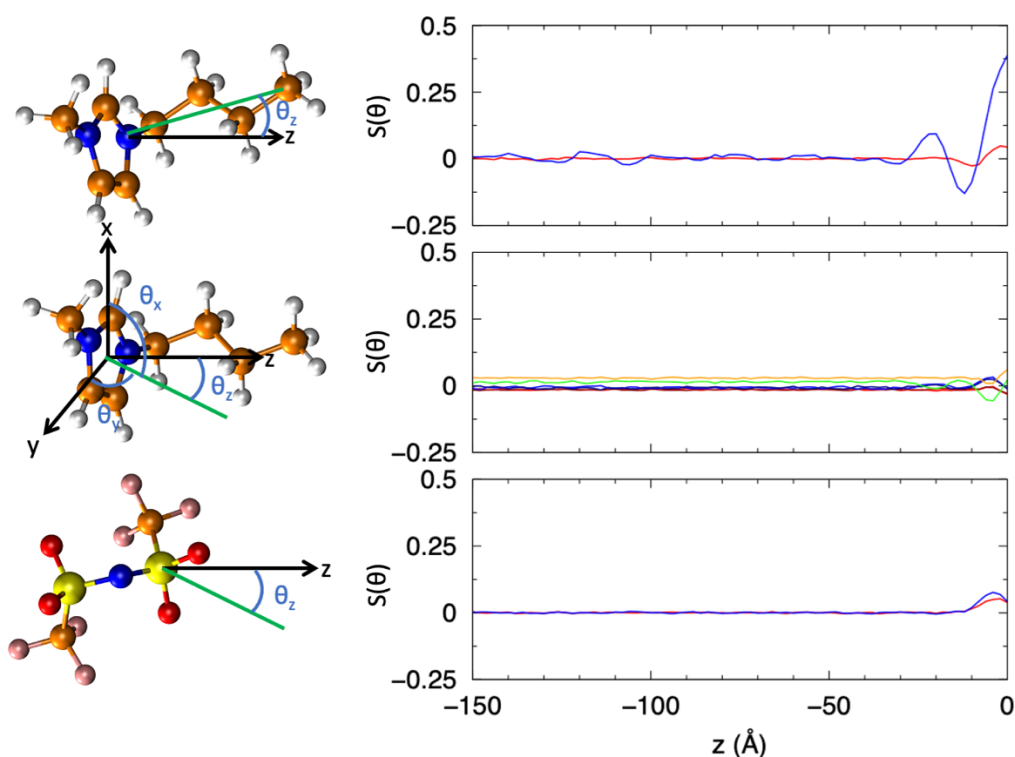


Figure 17 : Orientation des XMI^+ et des Tf_2N^- dans les solutions LI/Eau (grande boîte), en fonction de z , caractérisée par le facteur d'ordre $S(\theta)$. En haut : $S(\theta_z)$ des chaînes alkyles du BMI^+ (en rouge) et de l' OMI^+ (en bleu). Au milieu : Orientation du cycle imidazolium par rapport aux axes x , y et z : $S(\theta_x)$ BMI^+ (en rouge) et OMI^+ (en bleu), $S(\theta_y)$ BMI^+ (en rouge foncé) et OMI^+ (en bleu foncé), $S(\theta_z)$ BMI^+ (en orange) et OMI^+ (en vert). En bas : $S(\theta_z)$ du vecteur bissecteur des SO_2 du Tf_2N^- du $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (en rouge) et de l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (en bleu).

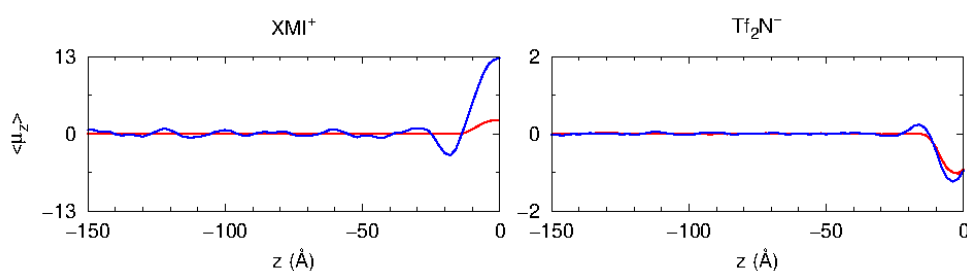


Figure 18 : Composante moyenne $\langle \mu_z \rangle$ du moment dipolaire des XMI^+ et des Tf_2N^- (des phases $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en rouge et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en bleu).

Cette anisotropie des cations et des anions au voisinage de l'interface est confirmée par la distribution des moments dipolaires moyens (moyennés au cours du temps pour tous les ions d'une espèce donnée et d'un z donné) $\langle \mu_z \rangle$ en fonction de z (**Figure 18**). Dans les phases bulk, $\langle \mu_z \rangle$ oscille autour de 0 alors qu'au voisinage de l'interface, celui-ci est positif pour les XMI^+ (beaucoup plus avec l' OMI^+ qu'avec le BMI^+). Au contraire, pour les Tf_2N^- , $\langle \mu_z \rangle$ est négatif près de l'interface.

Si l'on veut atteindre une distribution isotrope du LI-bulk, il suffit d'une largeur d'interface Δz_{itf} de ± 1 nm avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ alors qu'avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, il faut s'éloigner d'environ 3 nm de la surface de Gibbs (ce qui ferait une largeur totale Δz_{itf} de $3 + 1 = 4$ nm) pour atteindre des bulks isotropes.

3.4. L'interface est-elle neutre ?

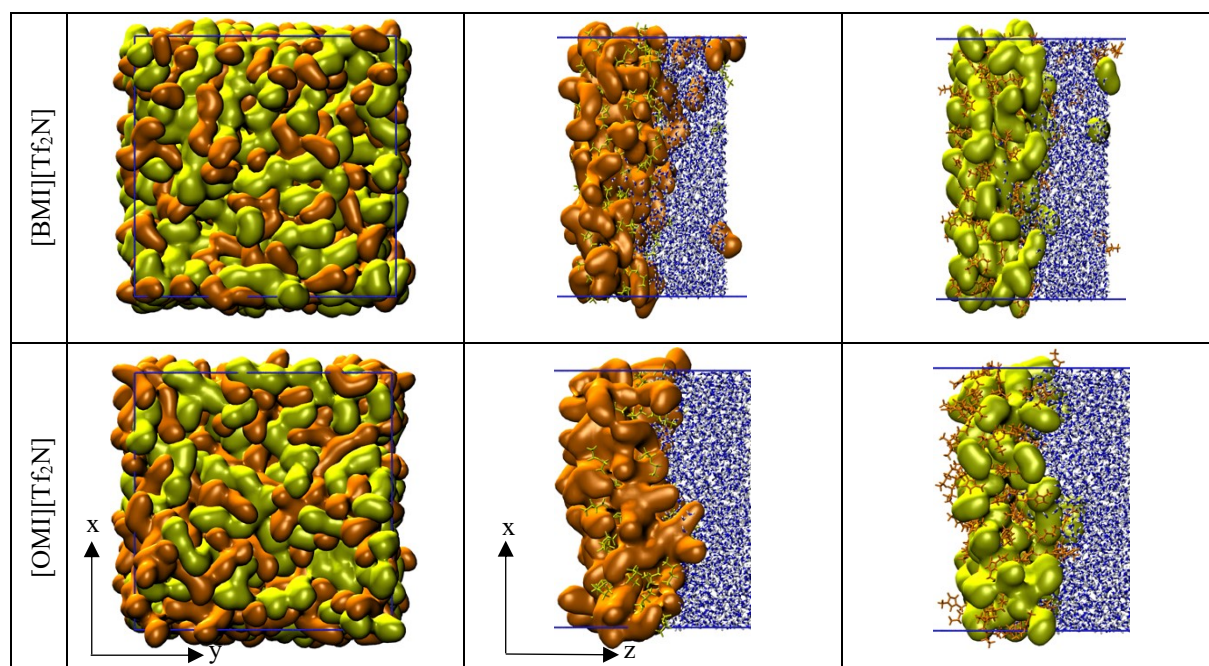


Figure 19 : Ions du LI à l'interface vus dans le plan xy (à gauche) et dans le plan xz (au centre et à droite) : XMI^+ (en orange) et Tf_2N^- (en jaune) pour le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (en haut) et l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (en bas).

Bien que les ions des LI (surtout les OMI^+) aient tendance à s'orienter au voisinage de l'interface, ni les ions XMI^+ ni les Tf_2N^- (**Figure 19**) n'y forment de monocouche, mais ils s'y mélangent.

La répartition des espèces chargées et les valeurs des charges totales Q dans le LI-bulk (Q_{LI}) à l'interface (Q_{itf}) et dans l'eau-bulk (Q_{eau}) confirment qu'à l'interface il y a, dans tous les systèmes, environ autant de XMI^+ que de Tf_2N^- (**Tableau 7**). De plus, si l'on compare les

charges totales Q de chaque domaine de la boîte standard et la grande boîte, on obtient des valeurs similaires pour un Δz_{itf} donné : quelle que soit la valeur de Δz_{itf} , la phase LI-bulk est toujours quasiment neutre ($Q_{\text{LI}} \approx 0$), alors que la charge de l'eau-bulk (Q_{eau}) et de l'interface (Q_{itf}) dépendent de Δz_{itf} .

Dans la solution [BMI][Tf₂N]/Eau, pour un Δz_{itf} de ± 1 nm, l'eau-bulk est chargée positivement ($Q_{\text{eau}} = +3$ ou $+1$) alors que l'interface est chargée négativement ($Q_{\text{itf}} = -3$ ou -1), ce qui compense la charge de l'eau-bulk. On a donc une polarité eau(+) / interface(-) qui est plus accentuée avec la boîte standard ($+3 / -3$) qu'avec la grande boîte ($+1 / -1$). Cependant, la boîte standard ayant une plus grande section xy (36 nm^2) que la grande boîte (16 nm^2) d'un facteur 2,25, les populations des charges pondérées pour une même surface interfaciale deviennent, très comparables ($+1,3/-1,3$ pour la boîte standard). Nous avons donc une polarisation interface $\partial+$ et eau $\partial-$ avec un léger excès de cations par rapport aux anions dans l'eau-bulk, au-delà de 1 nm. Si l'on regarde plus loin ($\Delta z_{\text{itf}} \geq \pm 3$ nm), on observe que chacune des phases est neutre, et que par conséquent l'interface l'est aussi.

Tableau 7 : Nombre d'espèces chargées ^a dans chaque phase et aux interfaces ^b dans les solutions biphasiques pures [BMI][Tf₂N]/Eau ou [OMI][Tf₂N]/Eau.

	Boîte Standard ^c $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$			Grande Boîte ^d $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$			Grande Boîte ^d $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 3$		
	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
LI-bulk	391±3	391±3	0±3	726±3	726±3	0±3	603±2	603±2	0±2
Interfaces ^e	130±4	133±4	-3±4	57±3	58±2	-1±3	182±2	182±2	0±2
Eau-bulk	6±2	3±2	3±2	7±2	6±2	1±2	5±2	5±2	0±2
	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
LI-bulk	305±3	305±3	0±3	447±2	446±2	1±2	354±2	354±2	0±2
Interfaces ^e	115±3	114±3	1±3	48±2	48±2	0±2	141±2	141±2	0±2
Eau-bulk	0±0	1±1	-1±1	0±0	1±1	-1±1	0±0	0±1	0±1

^a Sélectionnées par leur centre de masse pour BMI⁺ et Tf₂N⁻ et N_{octyle} pour OMI⁺. ^b Moyennes de 100 à 500 ns. ^c $V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$. ^d $V = 5^2 \times 50 \text{ nm}^3$. ^e Somme des deux interfaces contenues dans la boîte (sans périodicité).

Paradoxalement, en ce qui concerne l'[OMI][Tf₂N], les deux bulks sont déjà neutres à partir de $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$ nm, alors qu'à cette distance, l'orientation des OMI⁺ est encore structurée par l'interface. Seul un Tf₂N⁻ semble diffuser plus loin dans l'eau-bulk de chacune des deux boîtes. A fortiori, avec un $\Delta z_{\text{itf}} \geq \pm 3$ nm les deux phases de la grande boîte sont totalement neutres.

Donc avec les deux LI et avec chacune des boîtes, on observe que, au-delà de 1 nm de la surface de Gibbs, chacune des phases LI est neutre. Cependant, du côté de l'eau, il faut aller au-delà de

3 nm pour s'assurer de la neutralité. En général, les BMI^+ diffusent plus loin que les Tf_2N^- coté eau, ce qui entraîne une légère polarité en-deçà de 3 nm.

3.5. Propriétés dynamiques : Diffusion et temps de résidence à l'interface.

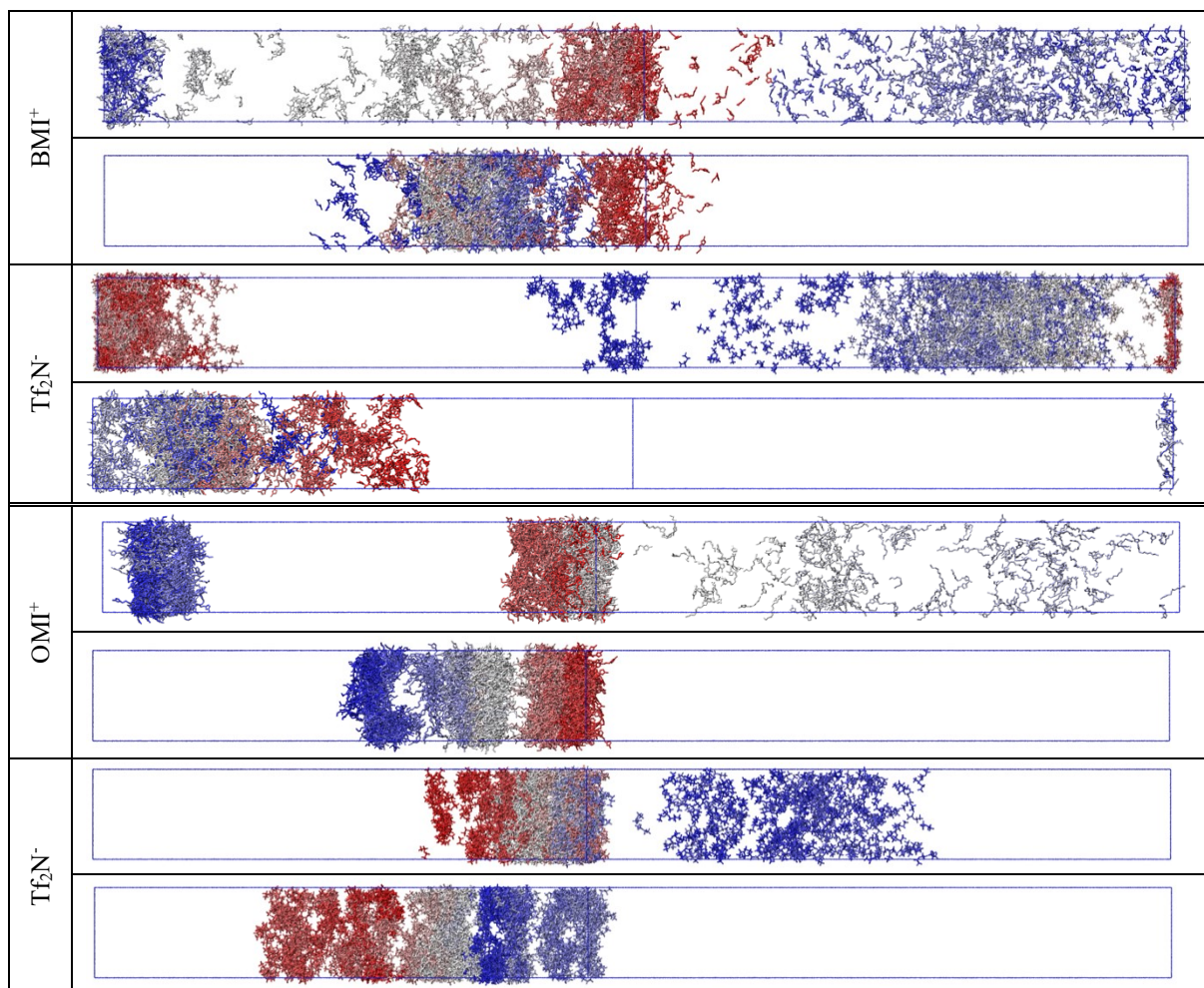


Figure 20 : Vue cumulée de la trajectoire d'un ions BMI^+ OMI^+ ou Tf_2N^- de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu) des solutions LI/Eau simulées dans la grande boîte. Le LI (à gauche) et l'eau (à droite) ne sont pas représentés.

Nous nous intéressons maintenant à des propriétés dynamiques du $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ou de l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ en solution biphasique avec l'eau. Afin de mieux représenter les bulks, nous avons choisi d'utiliser la grande boîte. Pour se faire une idée qualitative de la diffusion, nous avons représenté (**Figure 20**) la trajectoire de deux ions BMI^+ , OMI^+ et Tf_2N^- qui ont des comportements assez différents. On voit que chaque ion diffuse plus rapidement dans l'eau-bulk que dans son LI-bulk. Si l'on compare les deux LI-bulks, on voit que les ions du BMI^+ et Tf_2N^- , diffusent davantage que les ions OMI^+ et Tf_2N^- . De plus, les ions ont tendance à se

déplacer davantage de façon « verticale » (en x et y) qu'« horizontale » (selon z) dans le LI-bulk alors que le mouvement est beaucoup plus isotrope dans l'eau-bulk. Les OMI⁺, qui sont plus hydrophobes que les BMI⁺, font des passages beaucoup plus brefs dans l'eau et ainsi y diffusent plus vite que les BMI⁺. Les Tf₂N⁻ des deux LI diffusent de façon qualitativement comparable dans l'eau-bulk (bien qu'avec le [BMI][Tf₂N] les passages y soient plus fréquents et plus longs).

Tableau 8 : Temps de résidence τ_{itf} moyens ^a (maximal) des ions des LI ^b en fonction de la taille d'interface dans deux boîtes.

	Boîte standard ^c		Grande boîte ^d			Boîte standard ^c		Grande boîte ^d	
Δz_{itf}	± 1 nm	± 3 nm	± 1 nm	± 3 nm	Δz_{itf}	± 1 nm	± 3 nm	± 1 nm	± 3 nm
BMI ⁺	0,4 (19)	1,5 (238)	0,4 (18)	1,3 (170)	OMI ⁺	0,6 (52)	1,8 (353)	0,7 (40)	1,7 (366)
Tf ₂ N ⁻	0,5 (24)	1,6 (283)	0,4 (16)	1,4 (240)	Tf ₂ N ⁻	0,7 (42)	1,8 (359)	0,8 (45)	1,9 (355)

^a Moyennes de 100 à 500 ns. ^b Sélectionnés par leur centre de masse pour BMI⁺ et Tf₂N⁻ et N_{octyle} pour OMI⁺. ^c V = 6*6*14 nm³. ^d V = 5*5*50 nm³

D'une manière générale, les ions initialement présents à l'interface s'échangent avec d'autres du LI-bulk. Il y a donc un échange constant entre l'interface et les bulks. Avec la boîte standard, ces échanges sont plus nombreux et plus fréquents qu'avec la grande boîte.

Les ions BMI⁺, OMI⁺ et Tf₂N⁻ passent en moyenne moins de 1 ns dans une interface large de ± 1 nm et moins de 2 ns dans une interface large de ± 3 nm et ce, quelle que soit la boîte utilisée (**Tableau 8**). Aucun ion n'a passé plus de 60 ns dans les ± 1 nm, et pas plus de 400 ns dans les ± 3 nm. Cela montre que, non seulement l'échange entre l'interface et les bulks est rapide, mais aussi qu'en 500 ns toutes les molécules de l'interface ont pu diffuser dans chacun des bulks adjacents. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu calculer le coefficient de diffusion dans une phase bulk donnée.

Dans le système biphasique, la diffusion des ions dans l'eau devrait être proche de ce qu'elle est en solution aqueuse (monophasique), alors que dans la phase LI-bulk, elle devrait être un peu plus rapide que dans le LI pur (monophasique). A titre de comparaison avec les valeurs de la littérature pour les LI, nous avons calculé les coefficients de diffusions de BMI⁺, OMI⁺ et Tf₂N⁻ dans les LI purs et dans l'eau (une paire d'ions XMI⁺, Tf₂N⁻).

Les calculs ont été effectués pendant une durée de 1 μ s dans une boîte cubique (V = 5²*5 nm³) de LI pur ou d'eau avec une paire d'ions du LI.

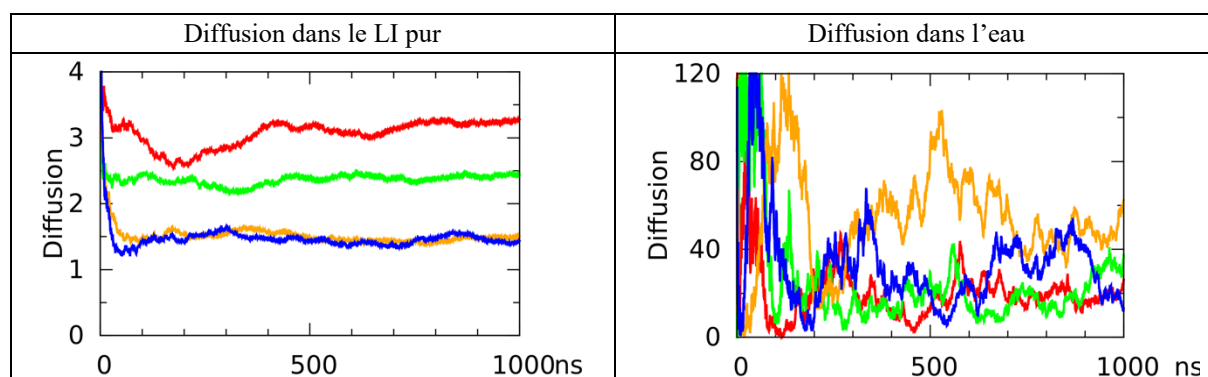


Figure 21 : Fonction moyenne de diffusion $D(t)$ ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) des ions du [BMI][Tf₂N] (BMI⁺ en rouge et Tf₂N⁻ en vert) et de l'[OMI][Tf₂N] (OMI⁺ en orange et Tf₂N⁻ en bleu) dans le LI pur (à gauche) et pour une paire d'ions dans l'eau (à droite).

Tableau 9 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) des ions du [BMI][Tf₂N] et de l'[OMI][Tf₂N] purs.

	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻
Simulation	$3,10 \pm 0,15$	$2,40 \pm 0,06$	$1,46 \pm 0,03$	$1,44 \pm 0,05$
Ludwig ⁴	$3,00 \pm ?$	$2,20 \pm ?$	$0,50 \pm ?$	$0,48 \pm ?$
Exp ²¹	$3,37 \pm 1,0$	$2,69 \pm 1,5$	$1,48 \pm 1,1$	$1,48 \pm 0,9$

Tableau 10 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) des ions XMI⁺ et Tf₂N⁻ dans l'eau (une paire d'ions par boîte).

BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻
20 ± 5	32 ± 7	57 ± 14	30 ± 12

On obtient un régime linéaire pour $D(t)$ avec les deux LI purs à partir d'environ 400 ns (à gauche **Figure 21**). En revanche, la paire d'ions dans l'eau n'atteint pas de régime linéaire car les ions fluctuent entre des monomères et des dimères transitoires. Nous avons, dans les deux cas, estimé D comme la moyenne de $D(t)$ sur l'intervalle 900 - 1000 ns. Les valeurs reportées dans le **Tableau 9** montrent que, dans le [BMI][Tf₂N] pur, les ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ ont un coefficient de diffusion proche des valeurs expérimentales (**Tableau 9**). De plus le cation diffuse plus vite que l'anion. Ces valeurs sont aussi proches de celles calculées par *Ludwig et al.*⁴. Cependant, pour les ions de l'[OMI][Tf₂N] pur, nous calculons un D plus grand que celui calculé par *Ludwig et al.*, et en meilleur accord avec l'expérience. Cette différence s'explique par leur temps de simulation trop court (10 ns), où le régime n'est pas encore linéaire. Si l'on compare les ions OMI⁺ et Tf₂N⁻, ils diffusent de façon comparable.

Quand ils sont en solution diluée dans l'eau, les ions diffusent plus rapidement que dans les LI purs (les coefficients D sont ≈ 10 fois plus grands) (**Tableau 10**).

Dans l'eau, c'est l'OMI⁺ qui diffuse le plus rapidement, probablement à cause de sa plus grande hydrophobicité. Aucune mesure expérimentale n'a été trouvée dans la littérature.

3.6. Transfert des ions du LI vers l'eau : aspects énergétiques.

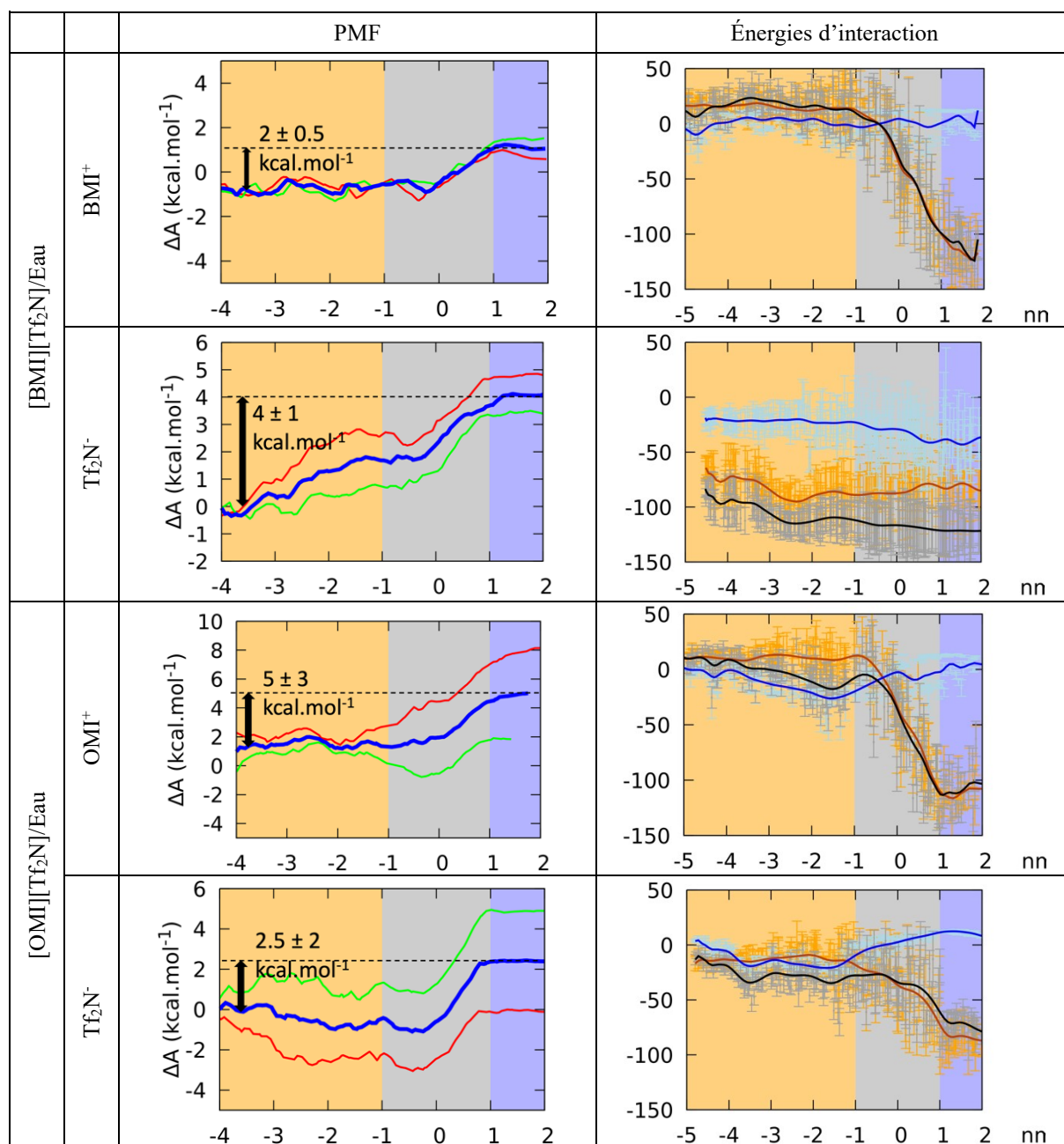


Figure 22 : PMF de transfert de XMI⁺ ou Tf₂N⁻ dans [BMI][Tf₂N]/Eau ou [OMI][Tf₂N]/Eau. A gauche, $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). A droite, $E_{S/LI}$ (en orange), $E_{S/Eau}$ (en bleu) et $E_{S/(LI+Eau)}$ (en noir) les barres d'incertitudes sont en gris clair.

Comme nous avons vu qu'il y a des transferts d'ions des LI d'une phase à l'autre, nous avons voulu caractériser le profil d'énergie libre (ΔA_z) correspondant. Pour cela, nous avons calculé le PMF de transfert des ions BMI⁺, OMI⁺ et Tf₂N⁻ du LI-bulk à l'eau-bulk. Les résultats sont montrés dans la **Figure 22**. Ils confirment que chacun des ions préfère la phase LI-bulk par rapport à la phase eau-bulk. De plus, l'énergie libre de transfert (ΔA_{Tr}) du LI vers l'eau est plus grande avec l'OMI⁺ (4 ± 3 kcal.mol⁻¹) qu'avec le BMI⁺ ($1,5 \pm 0,5$ kcal.mol⁻¹), ce qui illustre bien le caractère plus hydrophobe de l'OMI⁺.

Pour l'anion Tf₂N⁻, on voit que ΔA_{Tr} dépend du LI, et qu'il est plus grand avec le [BMI][Tf₂N] (4 ± 1 kcal.mol⁻¹) qu'avec l'[OMI][Tf₂N] ($2,5 \pm 2$ kcal.mol⁻¹). Si l'on suppose que dans l'eau, il est solvato de la même manière quel que soit le LI, cette différence pourrait suggérer que dans la phase LI-bulk, le Tf₂N⁻ est mieux solvato dans le [BMI][Tf₂N] que par l'[OMI][Tf₂N], ce qui est en accord avec l'analyse énergétique présentée ci-dessous.

Dans le cas [BMI][Tf₂N], on voit que le cation migre plus facilement que l'anion dans l'eau, ce qui est cohérent avec l'excès de charges positives coté eau décrit ci-dessus. Au contraire, avec l'[OMI][Tf₂N], on voit bien que c'est l'anion qui migre plus facilement que le cation.

En réalité, on ne peut pas séparer la migration d'un ion seul déplacé lors du PMF, de celle d'autres ions qui tendent à migrer pour conserver la neutralité de chacune des phases.

Tableau 11 : Énergies d'interactions (kcal.mol⁻¹) d'un ion S donné, dans le LI-bulk et l'eau-bulk (aux extrémités du PMF) avec chaque composante des solvants et leur somme. ΔE_{LI-Eau} est la différence entre la phase LI et eau.

	Position : LI-Bulk		Position : Eau-Bulk		ΔE_{LI-Eau}^a	
	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻
$E_{S/LI}$	15±5	-83±14	-114±15	-80±19	129±15	-3±19
$E_{S/Eau}$	1±11	-21±8	3±9	-40±18	-2±11	19±18
$E_{S/(LI+Eau)}$	16±11	-104±14	-111±15	-120±19	127±15	16±19
	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻
$E_{S/LI}^b$	10±8	-13±6	-110±15	-85±10	120±15	72±10
$E_{S/Eau}^c$	-2±11	-14±9	2±11	9±6	-4±11	-23±9
$E_{S/(LI+Eau)}^d$	8±11	-27±9	-108±15	-76±10	116±15	103±10

^a ΔE_{LI-Eau} est la différence des interactions lors du transfert de l'ion de la phase aqueuse vers la phase LI. ^b Énergie d'interaction de S avec le LI. ^c Énergie d'interaction de S avec l'eau. ^d $E_{S/(LI+Eau)} = E_{S/LI} + E_{S/Eau}$.

On peut se demander si la préférence d'un ion pour une phase donnée correspond à de meilleures interactions avec celle-ci. Pour étudier cette question, nous avons calculé les énergies d'interactions d'un soluté S (BMI⁺, OMI⁺ ou Tf₂N⁻) avec chacun des solvants ($E_{S/LI}$

avec LI, $E_{S/Eau}$ avec l'eau et $E_{S/(LI+Eau)} = E_{S/LI} + E_{S/Eau}$ avec les deux solvants) au cours du PMF (**Figure 22** à droite).

Nous avons comparé les extrémités du PMF, quand l'ion est respectivement dans l'eau-bulk et le LI-bulk. Les valeurs de $E_{S/LI}$, $E_{S/Eau}$, $E_{S/(LI+Eau)}$ ainsi que la différence ΔE_{LI-Eau} quand on passe de l'eau vers le LI sont reportées dans **Tableau 11**.

On observe que pour chaque ion, l'interaction totale avec les solvants est plus attractive quand il se trouve dans la phase eau que dans la phase LI, ce qui suggère que la préférence de ces ions pour la phase LI résulte essentiellement d'effets hydrophobes (avec une forte composante entropique).

Si on regarde le détail des interactions du Tf_2N^- avec les solvants, on voit que le Tf_2N^- est mieux solvato dans la phase [BMI][Tf_2N] ($E_{Tf_2N^-/(LI+Eau)} = -104 \pm 14 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que dans l'[OMI][Tf_2N] ($E_{Tf_2N^-/(LI+Eau)} = -27 \pm 6 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ce qui est cohérent avec les résultats du PMF ci-dessus. En revanche, contrairement aux attentes, coté eau, $E_{Tf_2N^-/(LI+Eau)}$ diffère selon le LI : $-120 \pm 19 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec le [BMI][Tf_2N] et $-76 \pm 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec l'[OMI][Tf_2N]. Notons cependant que, dans ces calculs de PMF, l'eau est sous-représentée. Les autres composantes énergétiques varient aussi, mais diffèrent peu entre le BMI⁺ et l'OMI⁺ (les différences étant de l'ordre des incertitudes).

3.7. Potentiel électrostatique dans les solutions biphasiques.

Les interactions entre espèces chargées sont dominées par la contribution coulombienne des interactions électrostatiques. Dans ce cadre, il est intéressant de connaître le potentiel électrostatique ($V(z)$), à chaque position de z . Nous l'avons calculé dans la boîte standard et la grande boîte en distinguant la contribution de chacun des liquides ($V(z)_{LI} + V(z)_{eau} = V(z)_{total}$). La **Figure 23** montre que, dans le LI-bulk comme dans l'eau-bulk, $V(z)_{tot}$ (en noir) est proche de 0 dans toutes les solutions. Les composantes $V(z)_{LI}$ et $V(z)_{eau}$ y sont aussi en général proches de 0, à l'exception de la boîte standard de [BMI][Tf_2N]/Eau où elles sont respectivement positives et négatives et se compensent. La valeur positive dans le LI correspond au léger excès de cations BMI⁺ par rapport aux Tf_2N^- décrit ci-dessus. L'eau s'est donc réorganisée et son potentiel compense celui du LI.

Quand on s'approche de l'interface, les courbes de $V(z)_{total}$ présentent des pics : un maximum entre -1 nm et -0,7 nm de la surface de Gibbs et atteignent une valeur d'environ 0,28 V pour les deux LI et un minimum entre 0,6 et 0,8 nm de l'interface qui atteint un potentiel d'environ

-0,30 V. La distribution de $V(z)$ est qualitativement similaire dans chacune des solutions et ce, avec la boîte standard et avec la grande boîte, leur signe est déterminé par le potentiel de l'eau $V(z)_{\text{eau}}$ (en bleu) qui est antagoniste de $V(z)_{\text{LI}}$ (en orange).

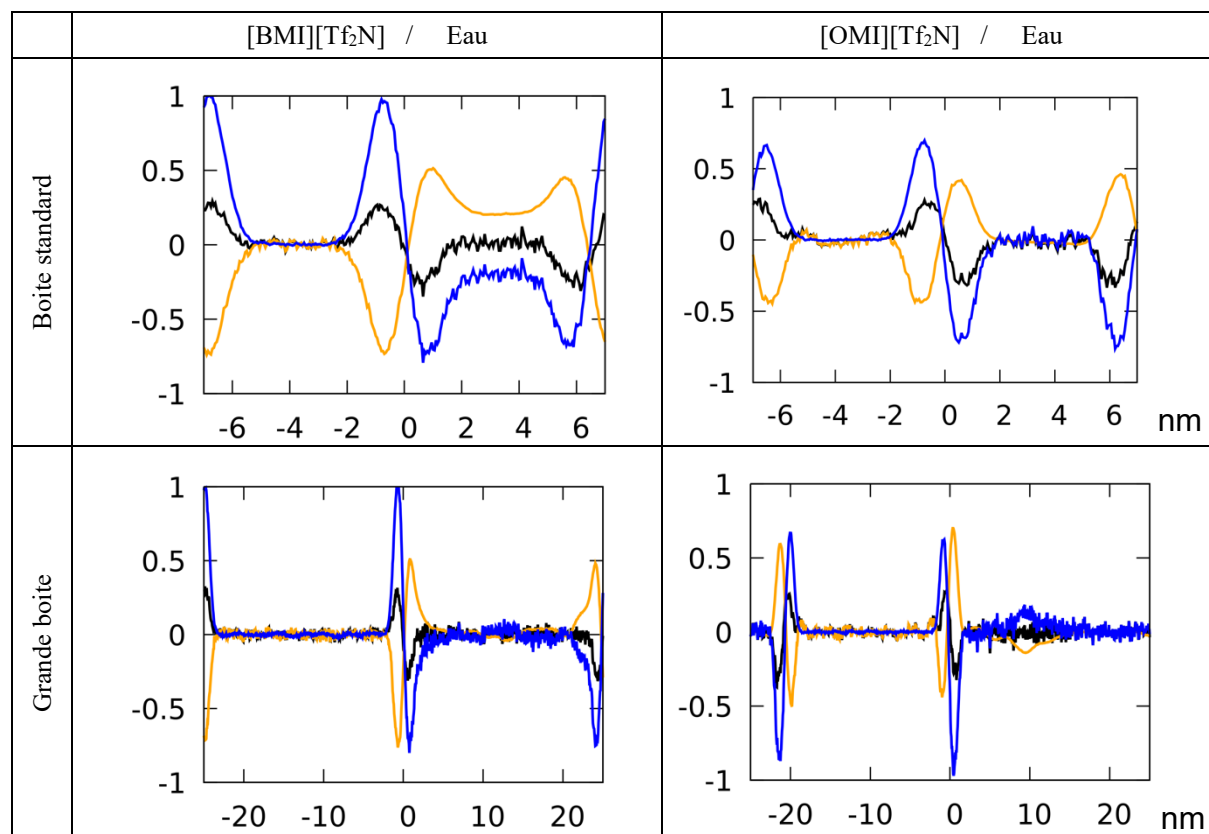


Figure 23 : Solutions biphasiques [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau : potentiel électrostatique moyen $V(z)_{\text{total}}$ (en noir) et ses composantes $V(z)_{\text{LI}}$ dues au LI (en orange) et $V(z)_{\text{eau}}$ dues à l'eau (en bleu).

Le fait que le potentiel soit négatif du côté eau de l'interface est important dans le contexte de l'extraction d'ion. En effet, celui-ci attirera Eu^{3+} ($E \approx -0,3 * 3 * 23 \approx -21 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et repoussera un NO_3^- ($E \approx -0,3 * -1 * 23 \approx 7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Au contraire, le potentiel positif du côté LI de l'interface conduirait à une barrière à franchir pour que la charge $3+$ soit transférée dans le LI-bulk.

Conclusion.

Nous avons montré dans ce chapitre que le modèle $\text{Lu}^{\pm 1}$ représente de façon satisfaisante l'intermiscibilité expérimentale du [BMI][Tf₂N]/Eau et de l'[OMI][Tf₂N]/Eau. De plus, il conduit à des temps d'équilibration plus rapides ($\approx 100 \text{ ns}$) que les autres modèles pour la

solution biphasique pure. A ce stade, on peut espérer que 500 ns utilisées avec des solutés dans les chapitres suivants permettent une bonne équilibration et un échantillonnage correct.

Les simulations des solutions [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau ont montré que :

- (i) Une largeur d'interface $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$ nm est suffisante pour bien décrire les intermiscibilités des deux LI avec l'eau, la densité des phases massiques, l'orientation des ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ et la neutralité de chacun des bulks et de l'interface de la solution [OMI][Tf₂N]/Eau.
- (ii) Pour obtenir un plateau de densité du LI dans la solution [OMI][Tf₂N]/Eau, ainsi que pour obtenir la neutralité de l'eau-bulk de la solution [BMI][Tf₂N]/Eau, il est préférable de définir une interface plus large : $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 3$ nm.
- (iii) Chacun des ions peut, à faible coût énergétique, diffuser d'une phase bulk à l'autre conduisant à des échanges fréquents entre l'interface et les bulks.
- (iv) Si l'on considère le potentiel électrostatique $V(z)$, on voit que la valeur du bulk ($V(z)_{\text{total}} \approx 0$) est atteinte à ± 2 nm. $V(z)_{\text{total}}$ est négatif coté eau de l'interface, ce qui est favorable pour y attirer un cation comme Eu³⁺ et ainsi faciliter sa complexation.

En pratique, nous utiliserons par la suite une boîte « standard » de 6²*14 nm³ avec une largeur d'interface $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$ nm simulée pendant une durée de 500 ns, ce qui devrait être suffisant pour décrire la distribution du solvant et des solutés. De plus, certains calculs seront répétés en utilisant une « grande » boîte de 4²*50 nm³ avec un $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 3$ nm, permettant ainsi une meilleure représentation des bulks.

Bibliographie.

1. Canongia Lopes, J. N.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H., Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (6), 2038-2047.
2. Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H., Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (43), 16893-16898.
3. Logotheti, G. E.; Ramos, J.; Economou, I. G., Molecular modeling of imidazolium-based [Tf₂N⁻] ionic liquids: microscopic structure, thermodynamic and dynamic properties, and segmental dynamics, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (20), 7211-24.
4. Köddermann, T.; Paschek, D.; Ludwig, R., Molecular dynamic simulations of ionic liquids: a reliable description of structure, thermodynamics and dynamics, *Chemphyschem* **2007**, *8* (17), 2464-70.
5. Doherty, B.; Zhong, X.; Acevedo, O., Virtual Site OPLS Force Field for Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (11), 2962-2974.
6. de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H., Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations Force-Field Proposal and Validation, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (51), 13344-13351.
7. Zhong, X.; Liu, Z.; Cao, D., Improved classical united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids: tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, methylsulfate,

- trifluoromethylsulfonate, acetate, trifluoroacetate, and bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (33), 10027-40.
8. Ishizuka, R.; Matubayasi, N., Effective charges of ionic liquid determined self-consistently through combination of molecular dynamics simulation and density-functional theory, *J. Comput. Chem.* **2017**, *38* (30), 2559-2569.
 9. Crosthwaite, J. M.; Aki, S. N. V. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F., Liquid Phase Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alcohols, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (16), 5113-5119.
 10. Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V., Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids, *Green Chem.* **2006**, *8* (2), 172-180.
 11. Chapeaux, A.; Simoni, L. D.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F., Liquid phase behavior of ionic liquids with water and 1-octanol and modeling of 1-octanol/water partition coefficients, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (6), 2462-2467.
 12. Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Gardas, R. L.; Marrucho, I. M.; Santos, L. M.; Coutinho, J. A., Mutual solubilities of water and the [C_nmim][Tf₂N] hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (6), 1604-10.
 13. Chaumont, A.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Aqueous interfaces with hydrophobic room-temperature ionic liquids: a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (40), 18964-73.
 14. 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), 13076-85.
 15. Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L., Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79* (2), 926-935.
 16. Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L., A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (20), 8910-8922.
 17. Kaminski, G. A.; Jorgensen, W. L., Host-guest chemistry of rotaxanes and catenanes: application of a polarizable all-atom force field to cyclobis(paraquat-p-phenylene) complexes with disubstituted benzenes and biphenyls, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, (11), 2365-2375.
 18. Picalek, J.; Minofar, B.; Kolafa, J.; Jungwirth, P., Aqueous solutions of ionic liquids: study of the solution/vapor interface using molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (37), 5765-75.
 19. Krummen, M.; Wasserscheid, P.; Gmehling, J., Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Ionic Liquids Using the Dilutor Technique, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47* (6), 1411-1417.
 20. Hyun, B.-R.; Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Intermolecular Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquids: Femtosecond Optical Kerr Effect Measurements on 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides[†], *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (33), 7579-7585.
 21. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A.; 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), 6103-10.
 22. Konieczny, J. K.; Szeferczyk, B., Structure of alkylimidazolium-based ionic liquids at the interface with vacuum and water--a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (9), 3795-807.

Chapitre 2 : Distribution des « réactifs » (Eu^{3+} , BTP et BTPH^+), et du « produit » (complexe $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$) aux interfaces $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$.

Les simulations de DM ne permettent pas de décrire la formation ou rupture de liaison, ni la complexation qui fait intervenir des modifications de charges. Nous avons donc étudié séparément les réactifs, ce qui décrit assez bien les situations de départ, et le complexe $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$ pour la situation d'arrivée.

Table des matières

Introduction	71
1. Caractéristiques des systèmes simulés.	71
2. Les sels $\text{Eu}(\text{X})_3$ en solution LI/Eau ($\text{X}^- = \text{NO}_3^-$ vs Tf_2N^-).	72
2.1. Distribution et solvation.	72
2.2. Profil énergétique du franchissement de l'interface par Eu^{3+}	75
3. Le ligand L dans les solutions biphasiques LI/Eau.	76
3.1. Distribution et solvation.	76
3.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par L.	77
4. Les ligands protonés BTPH^+ (LH^+) dans les solutions LI/Eau.	79
4.1. Distribution et solvation.	79
4.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par LH^+	81
5. Le complexe EuL_3^{3+} dans les solutions biphasiques LI/Eau.	82
5.1. Distribution et solvation.	82
5.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par EuL_3^{3+}	84
5.3. Neutralité des phases bulks et de l'interface.	86
5.4. Pourquoi les NO_3^- ne sont-ils pas co-extraits avec EuL_3^{3+} dans les LI ?	88
5.5. Effet des contre-ions (NO_3^- vs Tf_2N^-) sur l'extraction des complexes.	90
Conclusion.....	91
Bibliographie.....	92

Introduction

Nous savons que les BTP sont solubilisés dans le LI et l' $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ dans l'eau, mais à notre connaissance, aucune étude de la distribution précise des Me-BTP et du sel d'euprium dans les solutions LI/Eau biphasiques n'a été faite.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de DM des solutions biphasiques $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ contenant soit des « réactifs » de la complexation : Eu^{3+} , Me-BTP (noté L) ou encore Me-BTPH⁺ (noté LH⁺), NO_3^- , soit du « produit », le complexe $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$ (noté EuL_3^{3+}), 3 NO_3^- . Comme expérimentalement en milieu classique, l'ajout d'ions plus hydrophobes que les NO_3^- améliore l'extraction des actinides et lanthanides trivalents¹, nous avons comparé deux contre-ions pour l' Eu^{3+} et EuL_3^{3+} : NO_3^- vs Tf_2N^- . Nous nous sommes concentrés sur la distribution des solutés ainsi que la thermodynamique de transfert de l'eau vers le LI en fonction de la nature du LI. Nous analyserons ensuite la distribution précise de toutes les espèces chargées pour comprendre comment la neutralité des phases est conservée après l'extraction des complexes EuL_3^{3+} en comparant la situation finale « après extraction » avec une situation « avant extraction » (en supposant que la distribution des charges de la solution pure (sans soluté) et la neutralité des phases est similaire à celle d'une solution contenant les ligands dans le LI-bulk et le sel d'euprium dans l'eau-bulk).

1. Caractéristiques des systèmes simulés.

Les simulations de DM « libres » sont réalisées en suivant le protocole décrit dans le chapitre Méthodes. Au départ, les solutés sont positionnés comme sur la **Figure 24** : (i) pour Eu^{3+} , 3 X^- , un ion Eu^{3+} et ses trois contre-ions X^- (NO_3^- ou Tf_2N^-) sont placés dans l'eau-bulk. (ii) Pour les neuf ligands (9 L ou 9 LH⁺, 9 NO_3^-), trois sont placés dans le LI-bulk, trois à l'interface et trois dans l'eau-bulk. (iii) Pour les complexes EuL_3^{3+} , un est initialement placé dans chaque bulk et un à l'interface, accompagné de 3 NO_3^- ou 3 Tf_2N^- .

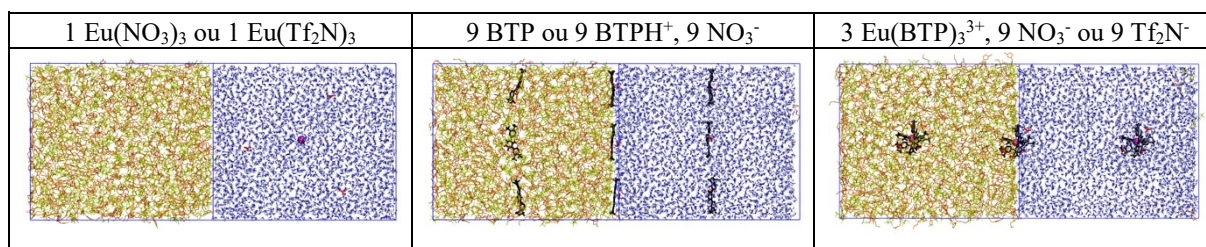


Figure 24 : Positions initiales des différents solutés dans les solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$.

En principe, si l'équilibration est suffisante, chacune des espèces se trouve dans son environnement le plus favorable, quelle que soit sa position initiale.

Pour conserver des temps de calculs opérationnels, les PMF sont calculés dans des boîtes plus petites ($V = 4^2 \times 14 \text{ nm}^3$) avec un seul soluté S placé initialement dans l'eau. Les caractéristiques des systèmes simulés sont résumées dans le **Tableau 12**.

Tableau 12 : Caractéristiques des systèmes simulés. Toutes les simulations sont réalisées pendant 500 ns.

LI	Soluté	Nb de paires de LI	Nb de H ₂ O	Taille de la boîte		Type ^a
				x = y (nm)	z (nm)	
[BMi][Tf ₂ N]	1 Eu ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	527	8199	5,97	14,11	Libre
	1 Eu ³⁺ , 3 Tf ₂ N ⁻	527	8199	5,97	14,13	Libre
	9 BTP	527	8199	6,01	14,09	Libre
	9 BTPH ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	8199	6,02	14,05	Libre
	3 Eu(BTP) ₃ ³⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	8199	6,06	14,28	Libre
	1 Eu ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	305	2364	4,00	14,98	PMF
	1 Eu ³⁺ , 3 Tf ₂ N ⁻	305	2364	4,00	14,99	PMF
	1 BTP	305	2364	3,96	14,14	PMF
	1 BTPH ⁺ , 1 NO ₃ ⁻	305	2364	3,95	14,15	PMF
	1 Eu(BTP) ₃ ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	305	2364	4,05	14,06	PMF
[OMi][Tf ₂ N]	1 NO ₃ ⁻ , 1 H ₃ O ⁺	352	2104	4,07	14,24	PMF
	1 Eu ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	420	8288	5,96	14,16	Libre
	1 Eu ³⁺ , 3 Tf ₂ N ⁻	420	8288	5,96	14,17	Libre
	9 BTP	420	8288	6,00	14,01	Libre
	9 BTPH ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	420	8288	5,98	14,15	Libre
	3 Eu(BTP) ₃ ³⁺ , 9 NO ₃ ⁻	420	8288	6,11	14,31	Libre
	1 Eu ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	201	2683	3,78	14,12	PMF
	1 Eu ³⁺ , 3 Tf ₂ N ⁻	201	2683	3,79	14,13	PMF
	1 BTP	201	2683	3,78	14,12	PMF
	1 BTPH ⁺ , 1 NO ₃ ⁻	201	2683	4,33	10,78	PMF
	1 Eu(BTP) ₃ ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	201	2598	3,85	14,44	PMF
	1 NO ₃ ⁻ , 1 H ₃ O ⁺	278	2105	4,04	14,14	PMF

^a Libre : DM « libres » simulées pendant 500 ns dans des boîtes de volume $V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$. PMF : DM « contraintes » dans des boîtes de $4^2 \times 14 \text{ nm}^3$ pour 150 pas de 0,5 ns + 1 ns (sel et ligand) ou 2 ns (complexe).

2. Les sels Eu(X)₃ en solution LI/Eau (X⁻ = NO₃⁻ vs Tf₂N⁻).

2.1. Distribution et solvation.

Les simulations du sel d'euprium non complexé ont été faites avec une seule espèce Eu³⁺, 3 X⁻ dans la solution. En effet, nous avons constaté qu'une solution plus concentrée conduisait à des agrégats Eu_x(NO₃)_y^{(x-y)+} au lieu d'avoir des ions complètement dissociés, ce qui semble en

contradiction avec les résultats d'EXAFS et de simulations avec polarisation dans des solutions aqueuses seules²⁻³. Ne pouvant pas inclure de polarisation dans nos calculs pour des raisons de temps de calculs, nous avons choisi de ne simuler qu'un Eu^{3+} , 3 X^- , ce qui correspond aussi aux expériences d'extraction où celui-ci est présent à l'état de traces⁴.

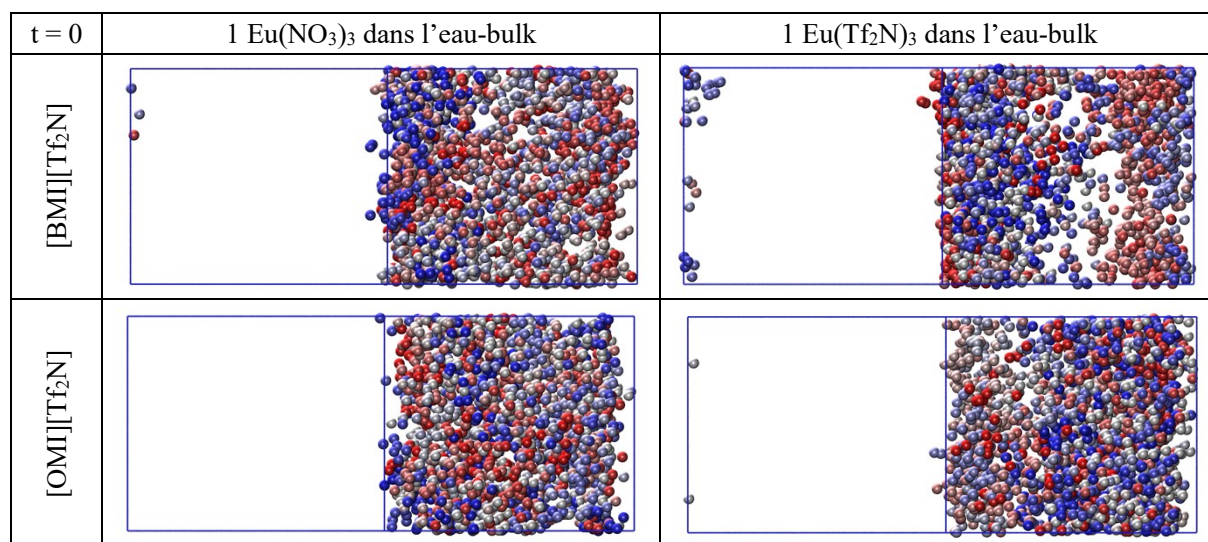


Figure 25 : 1 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (à gauche) ou 1 $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ (à droite) dans les solutions LI/Eau (En bas). Vue cumulée de la trajectoire de Eu^{3+} colorée du rouge (0 ns) au bleu (500 ns). Par souci de clarté, les solvants ne sont pas représentés.

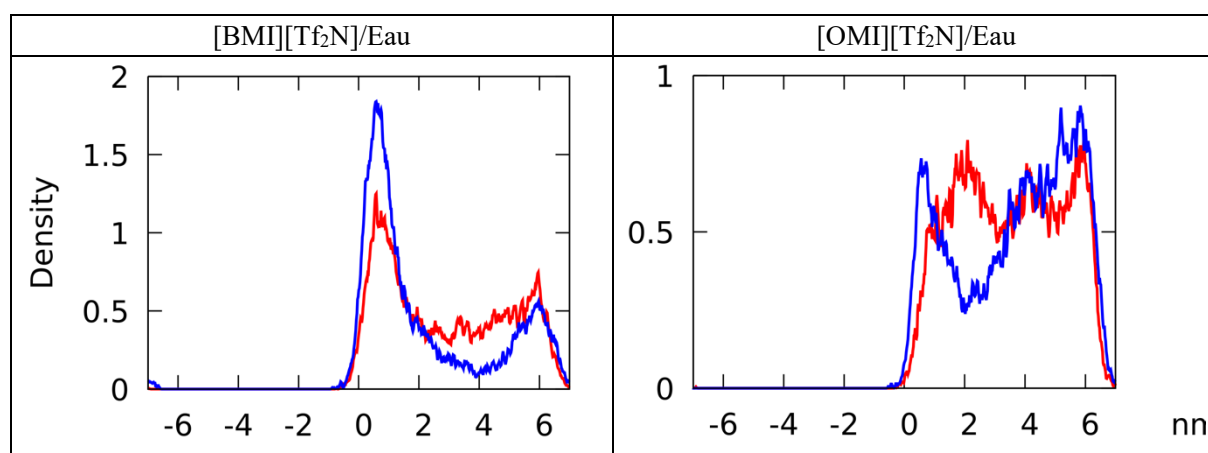


Figure 26 : Solution d'un sel EuX_3 dans [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau. Densité de Eu^{3+} du sel $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (en rouge) ou $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ (en bleu). Courbes centrées sur la surface de Gibbs avec le LI à gauche et l'eau à droite.

Tableau 13 : Proportion d' Eu^{3+} dans les bulks et à l'interface (LI-bulk/Interface/Eau-bulk) calculée sur les 100 dernières ns de dynamique.

	Eu^{3+} , 3 NO_3^-	Eu^{3+} , 3 Tf_2N^-
[BMI][Tf ₂ N]	0% / 40% / 60%	0% / 60% / 40%
[OMI][Tf ₂ N]	0% / 20% / 80%	0% / 30% / 70%

Comme attendu, pour chacun des sels $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$, les ions Eu^{3+} restent uniquement dans l'eau et ne sont donc pas extraits, ni vers le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ni vers l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**Figure 25**). Dans les deux cas, la densité de Eu^{3+} n'est pas uniforme dans l'eau, mais présente un pic aux interfaces (**Figure 26**). Celui-ci se situe à environ 6 Å de la surface de Gibbs ce qui correspond à la zone de potentiel négatif de la solution pure observée dans le Chapitre 1. On voit aussi que dans tous les cas, la densité de Eu^{3+} n'est pas nulle à l'interface. En prenant une largeur d'interface de ± 1 nm, et en analysant la distribution de l' Eu^{3+} pendant les 100 dernières ns, les pourcentages (qui pourrait être reliés à des « facteurs de distribution entre l'interface et le bulk », sans oublier que l'interface est ici surreprésentée) du **Tableau 13**, confirment qu' Eu^{3+} est présent à l'interface dans une plus grande proportion avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (40%) qu'avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (20%). Il y est aussi plus concentré quand les contre-ions sont des Tf_2N^- (60% et 30%) que quand ce sont des NO_3^- (40% et 20%).

Nous avons analysé la solvation de Eu^{3+} dans la zone interfaciale (**Figure 27**). Eu^{3+} y est majoritairement hydraté ($\approx 8\text{-}9$ H_2O), et parfois coordonné à 1 NO_3^- (sel $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$). En deuxième couche, on trouve côté LI surtout des Tf_2N^- . Avec le sel $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, les contre-ions NO_3^- restent dans l'eau et y attirent Eu^{3+} , ce qui explique que la densité de Eu^{3+} est plus faible à l'interface qu'avec le sel $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ où les Tf_2N^- sont davantage à l'interface et ainsi y attirent Eu^{3+} .

Les OMI^+ , plus orientés à l'interface que les BMI^+ , ont leur cycle imidazole dirigé vers l'eau ce qui (i) contribue à repousser l' Eu^{3+} , (ii) rend plus difficile le passage des Tf_2N^- à l'interface, ce qui induit une densité de Eu^{3+} moindre.

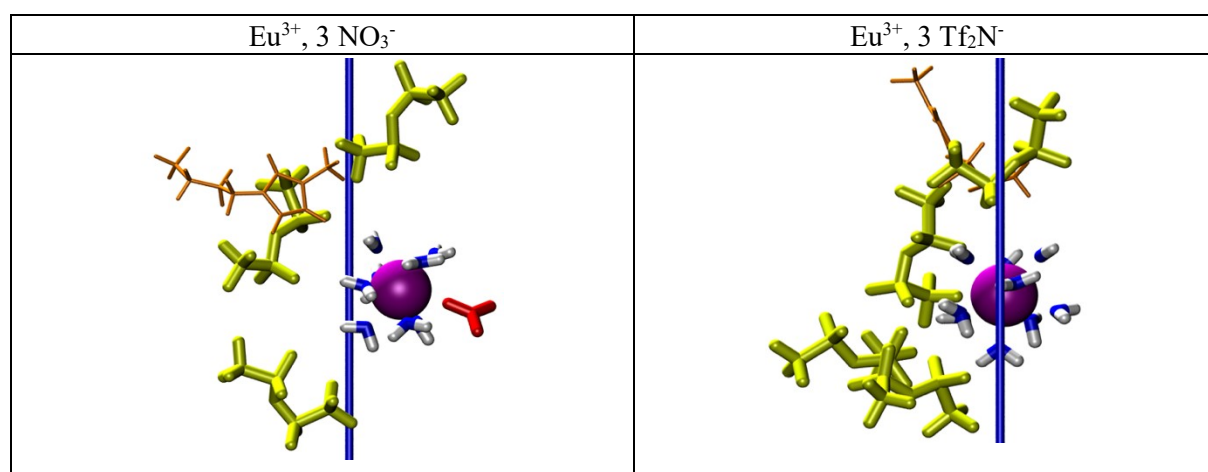


Figure 27 : Solution de 1 Eu^{3+} , 3 NO_3^- ou 1 Eu^{3+} , 3 Tf_2N^- dans $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. Environnement autour de l' Eu^{3+} lorsque celui-ci se trouve à l'interface (Eu^{3+} en violet, Tf_2N^- en jaune, BMI^+ en orange, NO_3^- en rouge et eau en bleu et blanc).

2.2. Profil énergétique du franchissement de l'interface par Eu^{3+} .

La nature du contre-ion modifie la distribution de Eu^{3+} qui est plus ou moins proche de l'interface, qu'en est-il du profil énergétique de franchissement de l'interface ?

Si l'on contraint le transfert de Eu^{3+} dans le LI-bulk, celui-ci est extrait sans ses contre-ions NO_3^- , alors que les Tf_2N^- l'accompagnent. La variation d'énergie libre lors du transfert d' Eu^{3+} le long de z (ΔA_z), calculée par PMF, est donnée **Figure 28**. Les différentes courbes obtenues montrent que l'énergie est plus basse dans l'eau et ne possèdent pas de puits à l'interface, ce qui confirme la préférence de l' Eu^{3+} pour l'eau-bulk. La différence énergétique est faible par rapport à l'énergie libre d'hydratation de l' Eu^{3+} ($806,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$)⁵ car il est transféré avec sa première couche d'hydratation et est entouré d'anions Tf_2N^- .

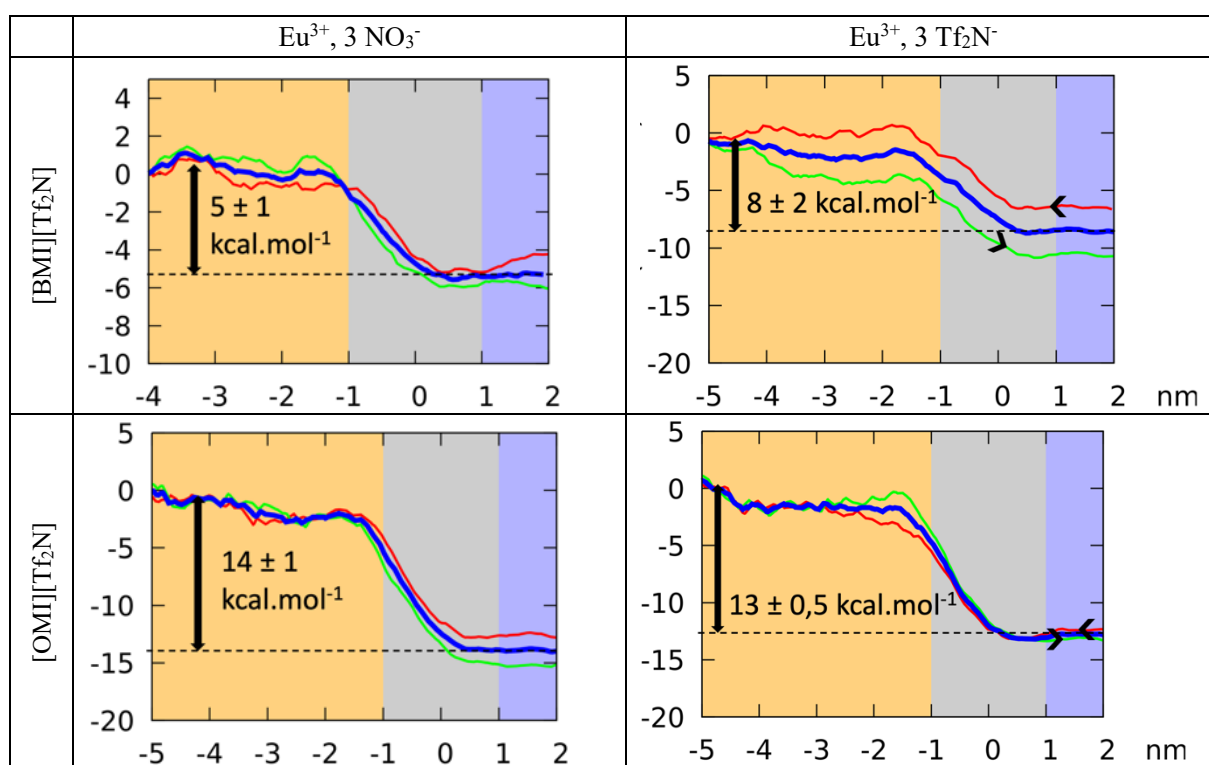


Figure 28 : PMF de transfert de Eu^{3+} de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

Le transfert de Eu^{3+} vers le LI est plus endergonique vers l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ que vers le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Avec $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ΔA_z augmente plus vite à l'interface, ce qui est cohérent avec la densité plus faible d' Eu^{3+} dans cette zone qu'à l'interface du $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, l'énergie de transfert vers le LI est comparable avec les contre-ions NO_3^- ($14 \pm$

1 kcal.mol⁻¹) et Tf₂N⁻ (13 ± 0,5 kcal.mol⁻¹). Avec le [BMI][Tf₂N], le transfert de Eu³⁺ de l'eau vers le LI semble plus difficile avec les contre-ions Tf₂N⁻ (8 ± 2 kcal.mol⁻¹) qu'avec les NO₃⁻ (5 ± 0,5 kcal.mol⁻¹), ce qui est surprenant car Tf₂N⁻ est plus hydrophobe que NO₃⁻ et devrait alors faciliter l'extraction de Eu³⁺.

3. Le ligand L dans les solutions biphasiques LI/Eau.

3.1. Distribution et solvation.

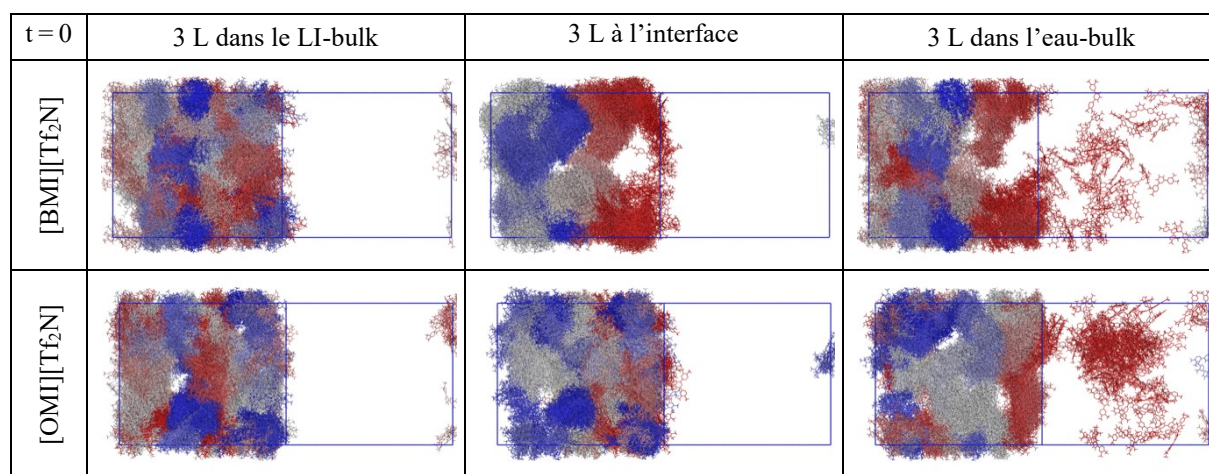


Figure 29 : 9 L dans les solutions LI/Eau. Trajectoires des L colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns) en fonction du temps. Par souci de clarté, les solvants ne sont pas représentés.

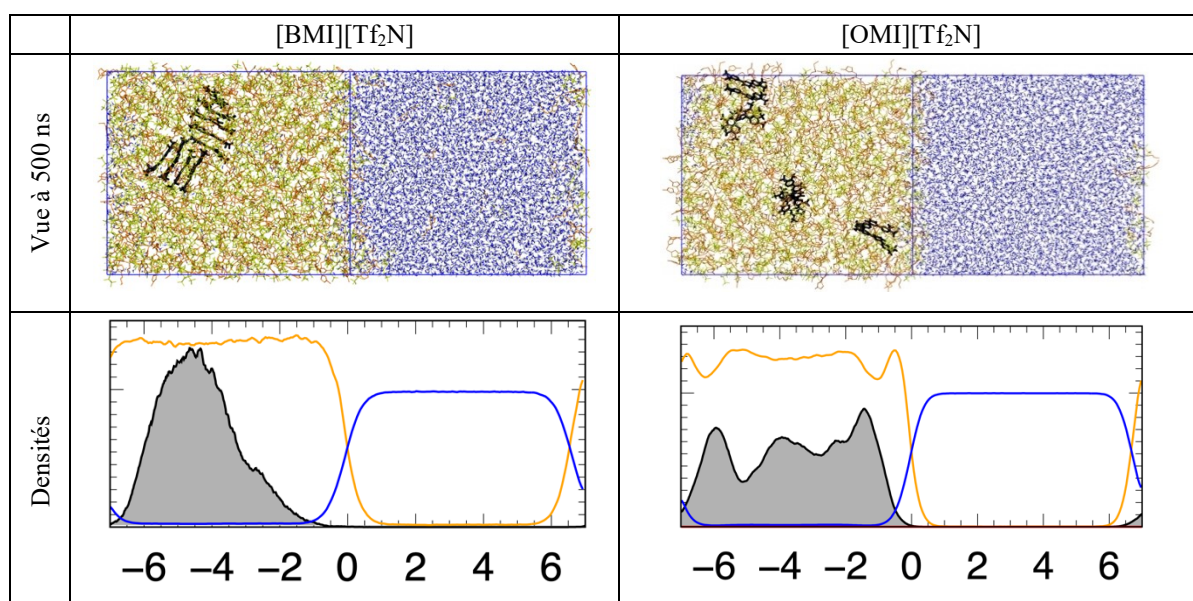


Figure 30 : Solution de 9 L dans les solutions LI/Eau. En haut : vues à 500 ns. En bas : courbes de densités (moyennées de 400 à 500 ns) du LI (en orange), de l'eau (en bleu) et du BTP (en noir).

Les neuf ligands libres neutres (L) ont été simulés dans des solutions biphasiques [BMI][Tf₂N]/Eau et [OMI][Tf₂N]/Eau avec [L] = 6*10⁻² M, ce qui est de l'ordre de grandeur de la concentration expérimentale⁴ : 10⁻² M.

Au cours de la dynamique (**Figure 29**), les trois L initialement placés dans l'eau-bulk sont rapidement extraits dans le LI sans se concentrer à l'interface et ceux qui sont initialement dans le LI-bulk ou à l'interface ne migrent pas dans l'eau, ce qui confirme, comme attendu, leur affinité pour la phase LI, et qu'ils ne sont pas solubles dans l'eau. On observe de rares passages de L à l'interface coté LI dans la solution [OMI][Tf₂N]/Eau. En fin de dynamique (**Figure 30**), tous les L sont distribués dans le [BMI][Tf₂N]-bulk. Avec l'[OMI][Tf₂N], sept ligands sont dans le LI-bulk et deux sont proches de l'interface, mais solvatés uniquement par du LI et sans contact avec l'eau. De plus, dans chacun des LI, aucune orientation particulière des L n'est observée. Les courbes de densités (**Figure 30** en noir) confirment l'affinité des L pour le LI et leur très faible présence à l'interface.

D'après une analyse visuelle, les L s'agrègent de façon dynamique via leurs cycles, plus ou moins selon le LI : dans le [BMI][Tf₂N] des agrégats de 2 à 8 L, dans l'[OMI][Tf₂N] les agrégats sont plus petits (maximum 2 à 3 L). Les tailles des agrégats diffèrent au cours du temps. Cette différence d'agrégation reflète la différence de structure de la phase LI-bulk. Les L sont majoritairement solvatés par les parties apolaires (chaîne alkyle du BMI⁺ ou de l'OMI⁺ et groupement -CF₃ du Tf₂N⁻). L'[OMI][Tf₂N] solvate moins bien des gros agrégats que le [BMI][Tf₂N], sûrement dû à la plus grande séparation des domaines polaires/apolaires (voir Chapitre 1). Des phénomènes similaires d'associations de BTP ont déjà été mis en évidence expérimentalement dans l'octanol⁶, et il serait intéressant d'aussi les caractériser expérimentalement avec les LI.

3.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par L.

Les courbes de ΔA_z de L de la **Figure 31** évoluent, avec les deux LI, de façon monotone entre $z = +1$ et -1 nm de la surface de Gibbs, puis présentent des paliers dans chaque bulk. La phase préférée est dans les deux cas le LI-bulk, d'environ 7 ± 1 kcal.mol⁻¹ pour le [OMI][Tf₂N] et de $4,5 \pm 0,5$ kcal.mol⁻¹ pour le [BMI][Tf₂N]. Ces courbes confirment l'affinité de L pour les phases LI, ainsi que le fait qu'il ne soit pas tensioactif. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les L se distribuent exclusivement dans la phase LI.

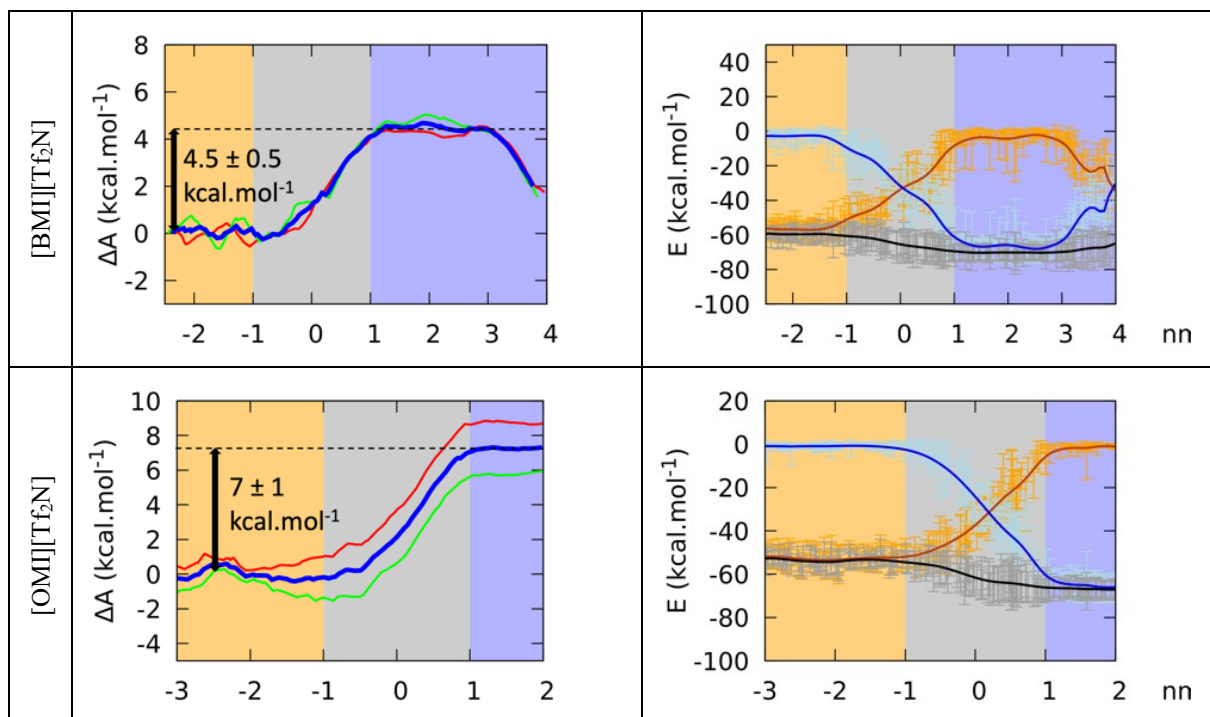


Figure 31 : PMF de transfert de L dans [BMI][Tf₂N]/Eau ou [OMI][Tf₂N]/Eau. A gauche, $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). A droite, $E_{S/LI}$ (en orange), $E_{S/Eau}$ (en bleu) et $E_{S/(LI+Eau)}$ (en noir) les barres d'incertitudes sont en gris clair.

L'évolution de la courbe $E_{S/(LI+Eau)}$ (**Figure 31** à droite en noir et **Tableau 14**) indique que la préférence de L pour la phase LI correspond à moins d'interactions avec les solvants que dans l'eau :

En effet, dans l'eau, $E_{S/(LI+Eau)} = -59 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le [BMI][Tf₂N] et $-68 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (les mêmes tendances sont observées avec l'[OMI][Tf₂N]). La préférence de L pour le LI-bulk ne semble donc pas due à de meilleures interactions énergétiques avec cette phase mais vraisemblablement à des effets hydrophobes (avec une forte composante entropique).

Tableau 14 : Énergies d'interactions soluté/solvant ($E_{S/(LI+Eau)} = E_{S/LI} + E_{S/Eau}$) aux extrémités du PMF pour S = L dans la phase LI (position : LI-bulk) et dans la phase eau (position : Eau-bulk). ΔE_{LI-Eau} est la différence d'interaction entre les deux phases (valeurs en kcal.mol^{-1}).

S = L	Position : LI-Bulk		Position : Eau-Bulk		ΔE_{LI-Eau}	
	[BMI][Tf ₂ N]	[OMI][Tf ₂ N]	[BMI][Tf ₂ N]	[OMI][Tf ₂ N]	[BMI][Tf ₂ N]	[OMI][Tf ₂ N]
$E_{S/LI}$	-56 ± 3	-53 ± 3	-4 ± 4	-2 ± 2	-52 ± 4	-51 ± 3
$E_{S/Eau}$	-3 ± 2	-1 ± 1	-67 ± 4	-65 ± 2	65 ± 4	-64 ± 2
$E_{S/(LI+Eau)}$	-59 ± 3	-54 ± 3	-71 ± 4	-67 ± 2	12 ± 4	13 ± 3

4. Les ligands protonés BTPH⁺ (LH⁺) dans les solutions LI/Eau.

4.1. Distribution et solvation.

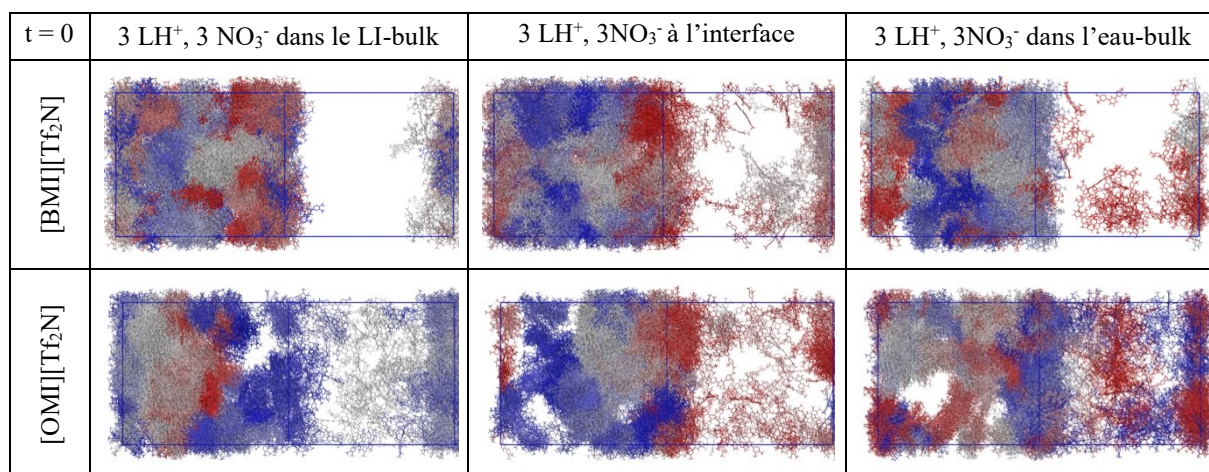


Figure 32 : Solution de 9 LH⁺, 9 NO₃⁻ dans les solutions LI/Eau. Trajectoires des LH⁺ colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns) en fonction du temps. Par soucis de clarté, ni le solvant, ni les contre ions NO₃⁻ ne sont représentés.

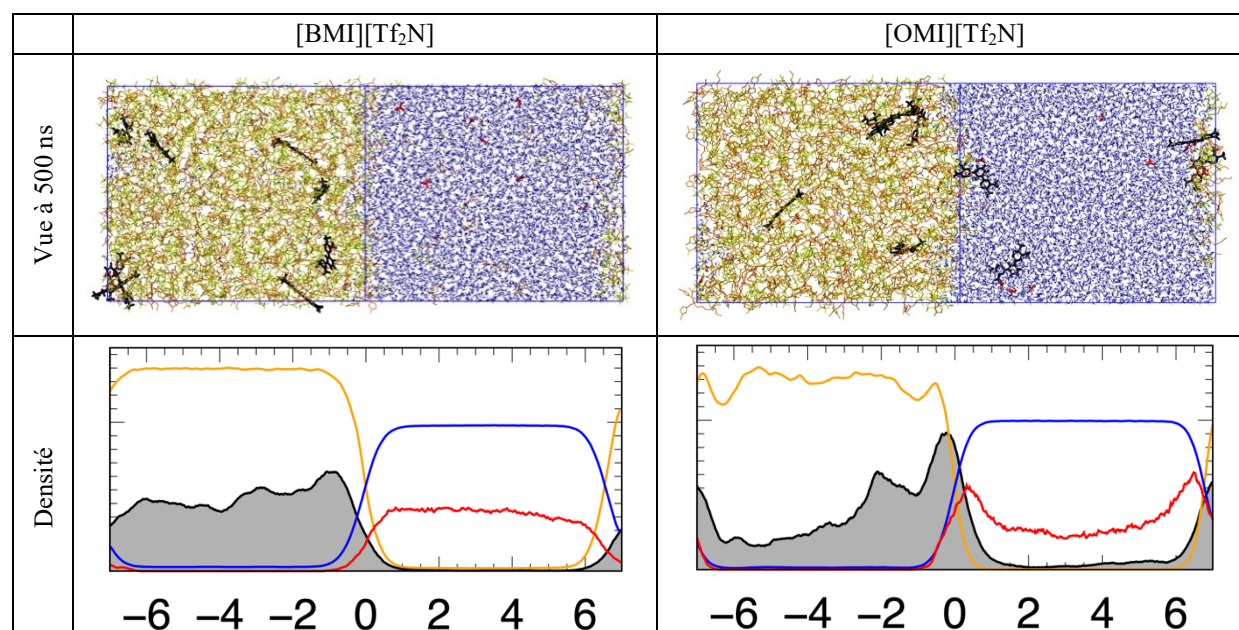


Figure 33 : Solution de 9 LH⁺, 3 NO₃⁻ dans les solutions LI/Eau. En haut : vues à 500 ns. En bas : courbes de densités (moyenne de 400 à 500 ns) du LI (en orange), de l'eau (en bleu), du LH⁺ (en noir) et NO₃⁻ (en rouge).

Avec les deux LI, quelle que soit leur position initiale, les 9 LH⁺ simulés sont en majorité dans la phase LI-bulk, en diffusant parfois à l'interface (voir trajectoire en **Figure 32**, vues et densités en **Figure 33**) alors que les 9 NO₃⁻ sont distribués entre l'eau-bulk et l'interface. On observe

aussi, dans chacune des solutions, des passages transitoires de LH^+ dans l'eau, ce qui n'était pas le cas avec L. En moyenne, la densité de LH^+ présente un pic à l'interface coté LI, plus prononcé avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qu'avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les NO_3^- sont répartis différemment selon le LI : avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la densité décroît régulièrement de l'eau-bulk à l'interface, alors qu'avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, elle y présente un pic. Cette différence de distribution des LH^+ , NO_3^- selon le LI reflète différents mécanismes de neutralisation de charge (analogues au cas de EuL_3^{3+} analysé dans la section 5.3.).

Notons aussi que, contrairement aux ligands L, les LH^+ ne forment pas d'oligomères dans la phase LI.

Dans la phase LI, la solvation des LH^+ est comparable avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, et est comparable à celle de L : elle se fait majoritairement via les parties apolaires des ions du LI. Le proton de LH^+ n'est pas hydraté mais interagit faiblement avec Tf_2N^- (0,6 $\text{O}_{\text{Tf}_2\text{N}^-}$ à environ 3 Å) (**Figure 34**).

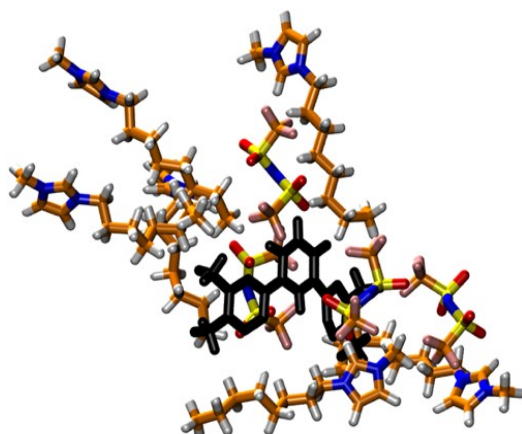


Figure 34 : Solvation d'un BTPH^+ dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

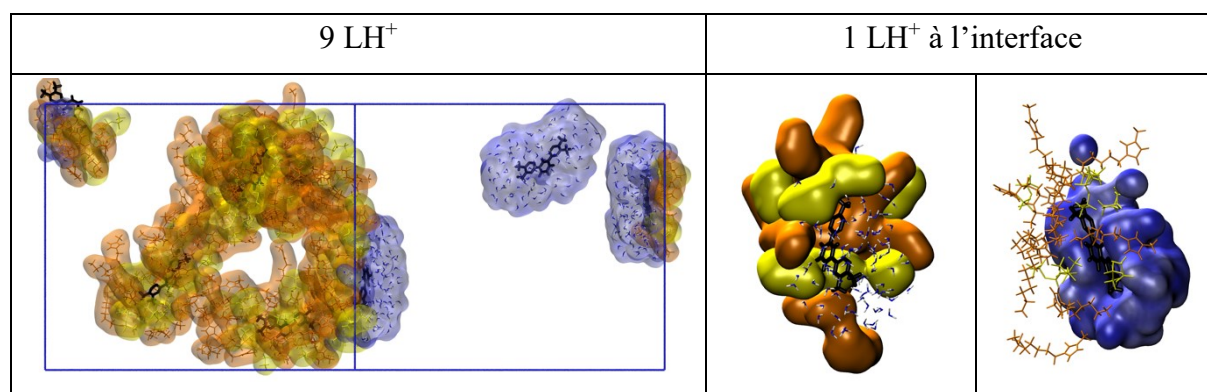


Figure 35 : Solvation de LH^+ jusqu'à 5 Å (vue instantanée à 500 ns) : XMI^+ en orange, Tf_2N^- en jaune et H_2O en bleu. A gauche : les 9 LH^+ . A droite : sélection de 1 LH^+ de l'interface.

Lorsqu'ils sont dans l'eau, les LH^+ ne sont solvatés que par de l'eau (**Figure 35**). A l'interface, on observe selon la position de LH^+ trois contributions mixtes : (i) uniquement par le LI, (ii) uniquement par l'eau ou (iii) par les deux solvants (**Figure 35**).

On peut se demander si, quand il est à l'interface, le LH^+ adopte une orientation amphiphile. L'analyse du facteur d'ordre de l'angle formé par la liaison $\text{N}_{\text{pyr}}\text{-H}$ et l'axe z (**Figure 36**) proche de 0 montre que ce n'est pas le cas. De plus, la comparaison du facteur d'ordre des OMI^+ avec ceux de la solution sans soluté (**Figure 36**) montre que la structure de l'interface ne semble pas changée.

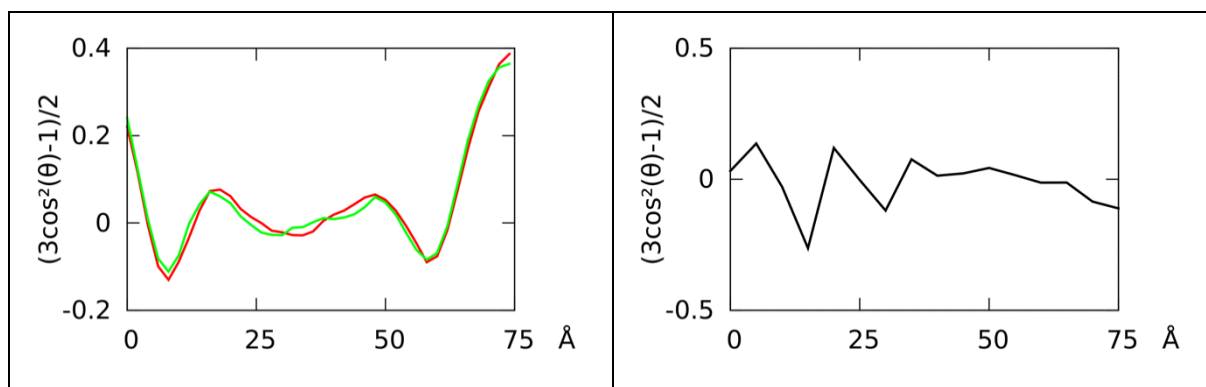


Figure 36 : Facteur d'ordre en fonction de z dans la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ avec ou sans LH^+ . A gauche : Des chaînes octyles (θ est l'angle entre le vecteur $\text{N}_{\text{octyle}}\text{-CH}_3_{\text{octyle}}$ et z) avec (vert) et sans (rouge) LH^+ . A droite : des LH^+ (θ est l'angle entre la liaison $\text{N}_{\text{pyr}}\text{-H}^+$ et l'axe z).

4.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par LH^+ .

Les courbes de ΔA_z (**Figure 37**) montrent que le LH^+ préfère la phase LI-bulk d'environ 2,5 kcal.mol⁻¹ pour le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et 2 kcal.mol⁻¹ pour l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, le transfert vers l'eau est donc plus facile que pour L, ce qui est cohérent avec les passages transitoires des LH^+ dans l'eau observés dans les DM « libres ». Dans la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, le « plateau » coté LI de la courbe de PMF est assez abrupt.

L'analyse des énergies d'interactions solutés-solvants (**Figure 37** et **Tableau 15**) explique pourquoi LH^+ est un peu plus soluble dans l'eau que L : $E_{S/(\text{LI}+\text{Eau})}$ dans l'eau passe d'environ -69 ± 4 kcal.mol⁻¹ pour L, à environ -124 ± 24 kcal.mol⁻¹ pour LH^+ . LH^+ est également mieux solvaté que L dans la phase LI. La différence d'interaction entre les deux phases bulk, $\Delta E_{\text{LI-Eau}}$, qui était en faveur de l'eau-bulk avec L (≈ 13 ± 4 kcal.mol⁻¹) est, pour le LH^+ , légèrement en faveur du LI-bulk (≈ -5 ± 14 à -21 ± 24 kcal.mol⁻¹). Il est malgré tout délicat de conclure avec ces données car les différences sont de l'ordre des fluctuations.

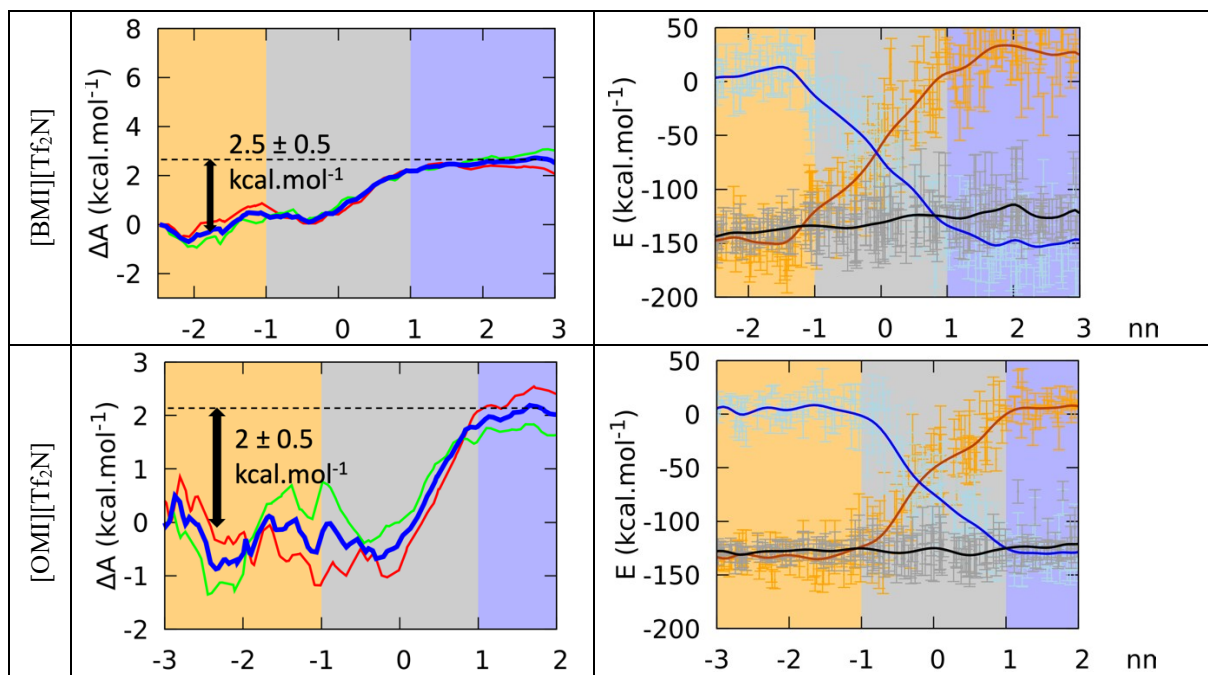


Figure 37 : PMF de transfert de LH^+ , NO_3^- dans $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. A gauche, $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). A droite, $E_{\text{S/LI}}$ (en orange), $E_{\text{S/Eau}}$ (en bleu) et $E_{\text{S/(LI+Eau)}}$ (en noir) les barres verticales sont les incertitudes.

Tableau 15 : Énergies d'interactions soluté/solvant ($E_{\text{S/(LI+Eau)}} = E_{\text{S/LI}} + E_{\text{S/Eau}}$) aux extrémités du PMF, pour $\text{S} = \text{LH}^+$ dans le LI (position : LI-bulk) et dans l'eau (position : Eau-bulk). $\Delta E_{\text{LI-Eau}}$ est la différence d'interaction entre les deux phases (valeurs en kcal.mol^{-1}).

S = LH^+	Position : LI-Bulk		Position : Eau-Bulk		$\Delta E_{\text{LI-Eau}}$	
	$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$
$E_{\text{S/LI}}$	-149 ± 14	-133 ± 10	24 ± 23	7 ± 9	-173 ± 23	140 ± 10
$E_{\text{S/Eau}}$	3 ± 15	5 ± 10	-149 ± 24	-130 ± 14	152 ± 24	135 ± 14
$E_{\text{S/(LI+Eau)}}$	-146 ± 15	-128 ± 10	-125 ± 24	-123 ± 14	-21 ± 24	-5 ± 14

5. Le complexe EuL_3^{3+} dans les solutions biphasiques LI/Eau.

5.1. Distribution et solvation.

La simulation de 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^- répartis au départ dans trois positions différentes (un complexe dans le LI-bulk, un à l'interface et un dans l'eau-bulk) (**Figure 38**) montre que quelle que soit la position initiale du complexe, celui-ci est extrait dans le LI-bulk. Avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, on observe une trajectoire intéressante pour le complexe initialement dans le LI-bulk puisqu'il diffuse finalement à l'interface vers 450 ns (sans contact avec l'eau) ce qui semble en contradiction avec les autres trajectoires. Une analyse plus fine montre qu'il était au départ accompagné de ses contre-ions NO_3^- , qu'il a relargué dans l'eau à l'interface, avant de

retourner dans la phase LI-bulk. Ceci montre le rôle important des contre-ions. Dans les deux autres cas, les contre-ions NO_3^- restent dans l'eau ou à l'interface.

En fin de dynamique (500 ns), les 3 EuL_3^{3+} sont dans le LI-bulk et les NO_3^- sont répartis entre l'eau-bulk et l'interface (**Figure 39**).

Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la densité des complexes présente un pic à $\approx 1,2$ nm de la surface de Gibbs. Les NO_3^- sont légèrement plus concentrés aux interfaces avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qu'avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, comme vu ci-dessus avec LH^+ .

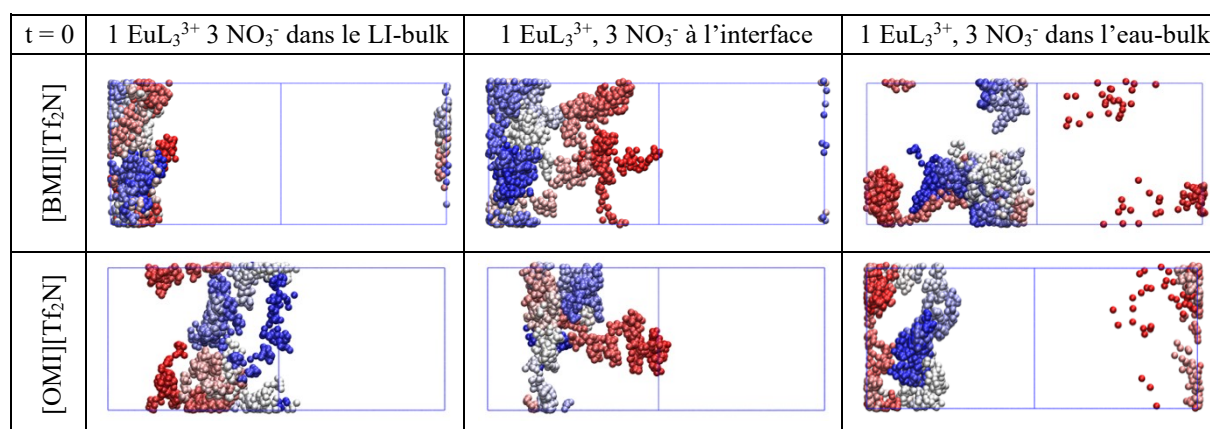


Figure 38 : Solution de 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^- dans les solutions LI/Eau. Vue cumulée de la trajectoire des Eu^{3+} colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns). Par soucis de clarté, ni le solvant, ni les contre ions NO_3^- ne sont représentés.

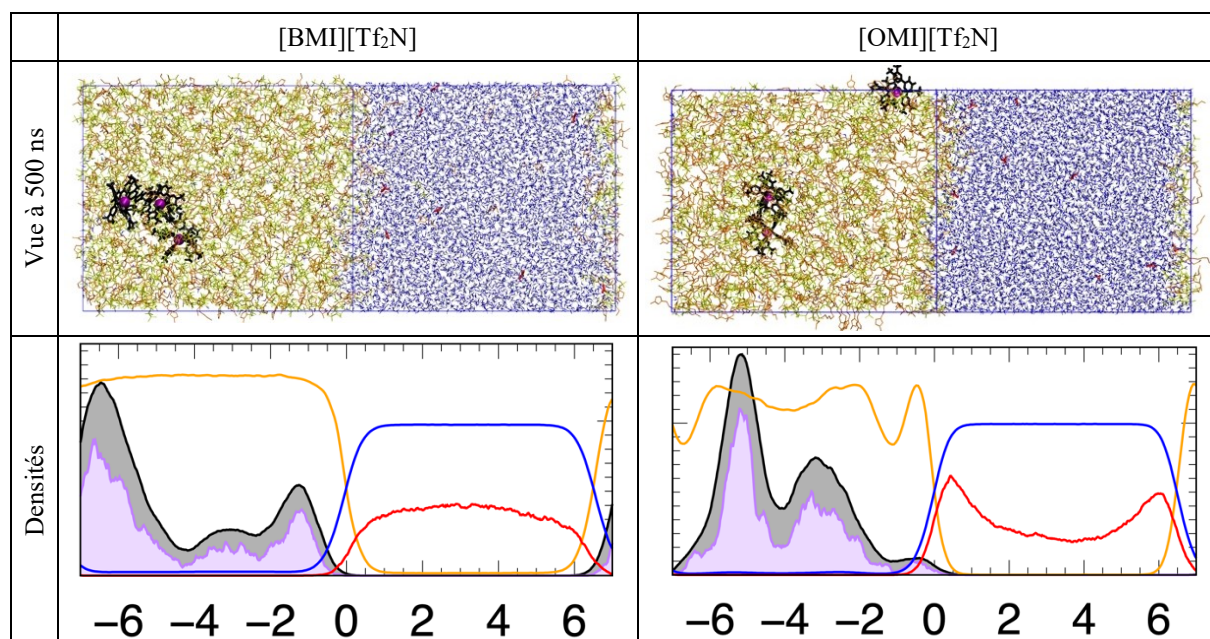


Figure 39 : Solutions de 3 EuL_3^{3+} , 3 NO_3^- dans le LI/Eau. En haut : vues à 500 ns. En bas : courbes de densités (moyennes de 400 à 500 ns) du LI (en orange), de l'eau (en bleu), de l' Eu^{3+} (en violet), du BTP (en noir) et NO_3^- (en rouge).

Dans la majorité des cas, les trois complexes forment des monomères. On note une exception dans le [BMI][Tf₂N], où deux complexes s'associent pendant les 50 dernières ns sous forme de dimère maintenu via les BTP (**Figure 40**). Il est entouré d'environ 15 Tf₂N⁻ et 10 OMI⁺, ce qui compense sa charge +6.

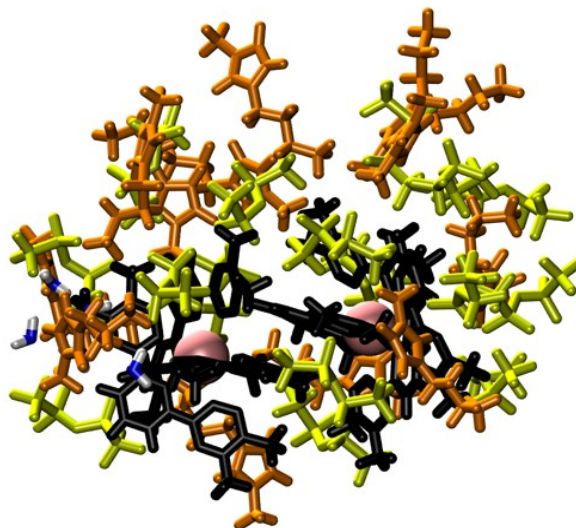


Figure 40 : Solution de 3 EuL₃³⁺, 9 NO₃⁻ dans le [BMI][Tf₂N]/Eau. Dimère de complexes. Les BTP sont en noir, les BMI⁺ en orange et les Tf₂N⁻ en jaune.

5.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par EuL₃³⁺.

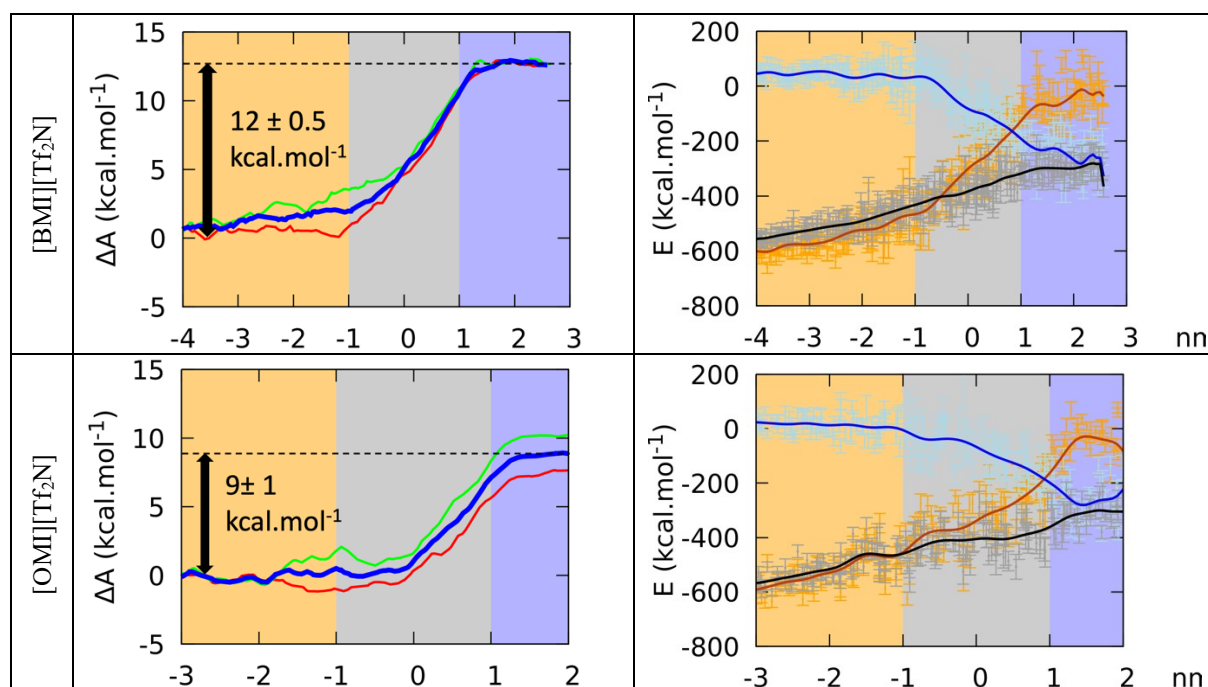


Figure 41 : PMF de transfert de EuL₃³⁺, 3 NO₃⁻ dans [BMI][Tf₂N]/Eau ou [OMI][Tf₂N]/Eau. A gauche, ΔA(z) de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). A droite, E_{S/LI} (en orange), E_{S/Eau} (en bleu) et E_{S/(LI+Eau)} (en noir) les barres verticales sont les incertitudes.

Pour calculer le PMF de transfert du complexe, nous avons étendu l'échantillonnage à chaque pas de 1 à 2 ns, afin de mieux échantillonner la réorganisation du solvant. Les courbes de ΔA_z montrées dans la **Figure 41** diminuent de façon monotone quand on passe de l'eau-bulk au LI-bulk : l'énergie de transfert est de -9 kcal.mol^{-1} pour le [OMI][Tf₂N] et de $-12 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le [BMI][Tf₂N], ce qui est en accord avec la préférence de EuL_3^{3+} pour les phases LI plutôt que pour la phase eau. Lors du transfert, les NO_3^- restent systématiquement dans l'eau-bulk et à l'interface. L'analyse visuelle dans le LI montre que EuL_3^{3+} est entouré d'un excès d'anions Tf₂N⁻ (5 à 6 à 7 Å de Eu^{3+}), et de quelques BMI⁺ ou OMI⁺ (1 à 3 à 7 Å de Eu^{3+}), sans eau (à gauche de la **Figure 42**). Dans l'eau, le complexe est transféré avec une dizaine de molécules d'H₂O et deux Tf₂N⁻ en deuxième couche (à droite de la **Figure 42**).

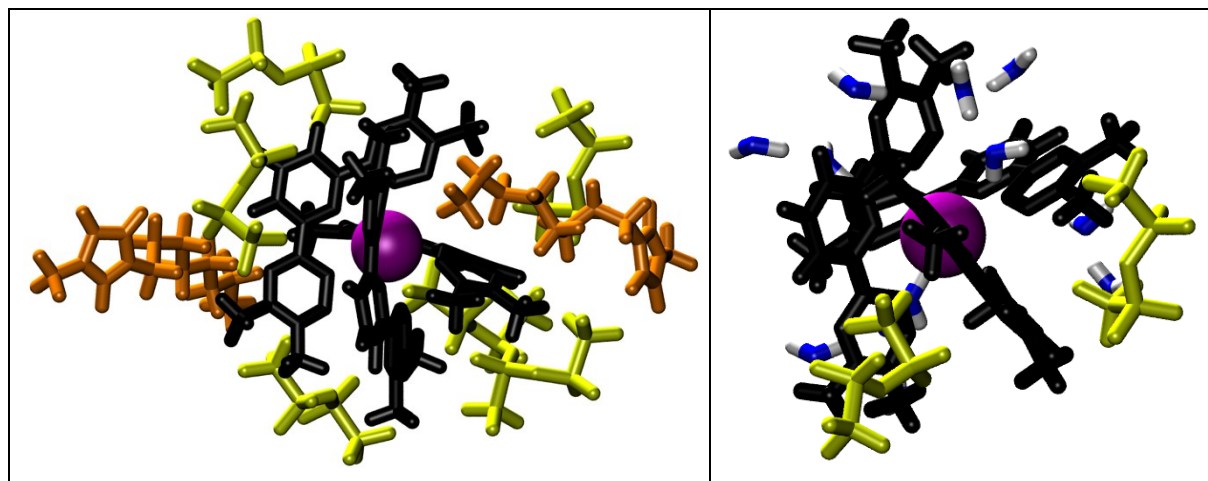


Figure 42 : Solvation à 7 Å du centre de masse de EuL_3^{3+} dans le [OMI][Tf₂N] (à gauche) et dans l'eau (à droite). Eu (en violet), L (en noir), Tf₂N⁻ (en jaune), OMI⁺ (en orange) et H₂O (en bleu et blanc).

Comme le ligand L, EuL_3^{3+} préfère la phase LI, mais pour des raisons différentes, ce que montre l'analyse des énergies d'interactions entre le complexe et les deux solvants (**Tableau 16**). En effet, EuL_3^{3+} interagit plus fortement avec les solvants dans la phase LI que dans l'eau. C'est le cas avec le [BMI][Tf₂N] ($E_{S/(LI+Eau)} = -542 \pm 29 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le LI-bulk et $-297 \pm 70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans l'eau-bulk) comme avec l'[OMI][Tf₂N] ($E_{S/(LI+Eau)} = -550 \pm 37 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le LI-bulk et $-314 \pm 79 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans l'eau-bulk). Dans les deux cas, la différence énergétique entre les deux phases ΔE_{LI-Eau} est en faveur du LI d'environ $-240 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui montre que la préférence du complexe avec le LI correspond à de meilleures interactions du complexe avec la phase LI qu'avec la phase eau. Ce n'était pas le cas avec L et LH⁺.

Tableau 16 : Énergies d'interaction soluté/solvant ($E_{S/(LI+Eau)} = E_{S/LI} + E_{S/Eau}$) aux extrémités du PMF, pour $S = EuL_3^{3+}$ dans le LI (position : LI-bulk) et dans l'eau (position : Eau-bulk). ΔE_{LI-Eau} est la différence d'interactions entre les deux phases (valeurs en kcal.mol⁻¹).

S = Eu(BTP) ₃ ³⁺	Position : LI-Bulk		Position : Eau-Bulk		ΔE_{LI-Eau}	
	[BMI][Tf ₂ N]	[OMI][Tf ₂ N]	[BMI][Tf ₂ N]	[OMI][Tf ₂ N]	[BMI][Tf ₂ N]	[OMI][Tf ₂ N]
$E_{S/LI}$	-588 ± 29	-566 ± 37	-45 ± 70	-71 ± 79	-543 ± 70	-495 ± 79
$E_{S/Eau}$	46 ± 20	16 ± 24	-252 ± 59	-243 ± 75	298 ± 59	259 ± 75
$E_{S/(LI+Eau)}$	-542 ± 29	-550 ± 37	-297 ± 70	-314 ± 79	-245 ± 70	-236 ± 79

5.3. Neutralité des phases bulks et de l'interface.

Lors du transfert de 3 EuL_3^{3+} , les 9 NO_3^- restent systématiquement dans l'eau et à l'interface. La phase LI contient donc en principe une charge 9+ et l'eau et l'interface partagent une charge 9-. Se pose la question de la neutralité de chacune des phases.

Pour l'étudier, nous avons comparé la distribution des espèces chargées des solutions pures « avant extraction » (que l'on suppose être la même que celle d'une solution avec les 9 L dans le LI et les 3 $Eu(NO_3)_3$ dans l'eau) à celle de la situation « après extraction » (moyennée sur les 100 dernières ns) de la solution avec les 3 EuL_3^{3+} dans le LI. Les résultats de la grande boîte ($V = 4^2 \times 50 \text{ nm}^3$) en prenant une interface large ($\Delta z_{\text{itf}} = \pm 3 \text{ nm}$) et sont reportés dans le **Tableau 17**.

Dans la solution [BMI][Tf₂N]/Eau, après extraction, chacune des phases reste neutre, ce qui montre que les ions se sont redistribués. Dans le LI-bulk, la charge 9+ apportée par les complexes est compensée uniquement par un gain de $9 \pm 3 \text{ Tf}_2\text{N}^-$, venant de l'eau (4 ± 2) et de l'interface (5 ± 3). Dans l'eau-bulk, c'est une charge 8- (un NO_3^- ayant migré à l'interface) qui est compensée en partie par une perte de $4 \pm 2 \text{ Tf}_2\text{N}^-$ (qui ont migré dans le LI-bulk pour compenser la charge des complexes), et en partie par l'ajout de $4 \pm 2 \text{ BMI}^+$ qui viennent de l'interface.

Dans la solution [OMI][Tf₂N]/Eau, le LI-bulk gagne $9 \pm 3 \text{ Tf}_2\text{N}^-$ venant de l'interface, ce qui compense la charge des 3 EuL_3^{3+} . Le LI-bulk n'a pas perdu ni gagné d' OMI^+ . L'eau-bulk gagne $2 \pm 1 \text{ OMI}^+$ venant de l'interface (ce qui est moins que les 4 BMI^+ gagné par l'eau-bulk de la solution de [BMI][Tf₂N]/Eau) et ne perd pas de $Tf_2\text{N}^-$, car la solution « pure » n'en possédait pas. La charge des NO_3^- de l'eau bulk ne pouvant pas être compensée par une perte de $Tf_2\text{N}^-$ ou par un gain suffisant de OMI^+ , une majorité des NO_3^- a donc migré vers l'interface afin que l'eau reste quasiment neutre.

Il apparaît donc que la réorganisation ionique lors de l'extraction se fait très peu de bulk à bulk et majoritairement entre l'interface et les bulks. L'interface joue donc le rôle de réservoir de charges qui agit comme « tampon » entre les deux bulks pour assurer la neutralité des phases.

Tableau 17 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. c) Solution de 3 Eu(BTP)₃³⁺, 9 NO₃⁻ dans les solutions LI/Eau. d) Solutions de références LI/Eau « pures ».

		[BMI][Tf ₂ N]/Eau					[OMI][Tf ₂ N]/Eau				
		EuL ₃ ³⁺	NO ₃ ⁻	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	EuL ₃ ³⁺	NO ₃ ⁻	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
LI-Bulk	c)	3±0	0±0	603±3	612±3	0±3	3±0	0±0	355±3	363±3	+1±3
	d)	/	/	603±2	603±2	0±2	/	/	354±2	354±2	0±2
Interfaces	c)	0±0	1±1	178±3	177±3	0±3	0±0	6±1	138±2	132±2	0±2
	d)	/	/	182±2	182±2	0±2	/	/	141±2	141±2	0±2
Eau-Bulk	c)	0±0	8±1	9±2	1±1	0±2	0±0	3±1	2±1	0±0	-1±1
	d)	/	/	5±2	5±2	0±2	/	/	0±0	0±1	0±1

^a Moyenne de 400 à 500 ns. ^b V = 4²*50 nm³ et Δz_{if} = ± 3 nm.

Nous avons ensuite comparé ces résultats à ceux obtenus avec la boîte standard et une largeur d'interface Δz_{if} = ± 1 nm (**Tableau 18** ligne g pour la solution « avant extraction » LI/Eau pure et ligne f pour la solution LI/Eau avec 3 EuL₃³⁺, 9 NO₃⁻). La neutralité de chacune des phases LI-bulk est conservée quand on passe de la solution pure de référence à la solution avec les complexes. Dans chacun des LI-bulk, on observe un gain de Tf₂N⁻ (4 ± 3 dans le [BMI][Tf₂N] et 6 ± 3 dans le [OMI][Tf₂N]) qui ne suffit pas à compenser la charge des complexes. On a donc une perte de 4 ± 4 BMI⁺ ou 3 ± 3 OMI⁺ qui complètent la neutralisation. Côté eau, la charge diffère si l'on compare la solution pure à celle avec complexe. Nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'en considérant une interface réduite pour le bilan des charges, on pouvait avoir une polarité Interface/eau-bulk qui était corrigée au-delà de 3 nm. La différence de charge peut donc être un artifice dû à la taille d'interface de ±1 nm. En ce qui concerne la réorganisation des charges, celle-ci est semblable à celle de la grande boîte : Avec le [BMI][Tf₂N], on observe un gain de BMI⁺ et une perte de Tf₂N⁻ et avec l'[OMI][Tf₂N], un gain de OMI⁺ plus faible et perte très réduite de Tf₂N⁻ qui ne suffisent pas à compenser la charge des NO₃⁻ qui migrent donc en partie vers l'interface. Là encore, la réorganisation de charges fait intervenir des ions de l'interface, ce qui confirme le rôle de celle-ci.

Nous avons aussi comparé les réorganisations de charges avec L et LH⁺. Pour L (**Tableau 18** ligne g pour la solution LI/Eau pure et ligne d pour la solution LI/Eau avec 9 L), aucune

réorganisation n'est nécessaire car chacune des phases reste neutre et c'est effectivement ce qui est observé.

Pour LH^+ (**Tableau 18** ligne g pour la solution LI/Eau pure et ligne e pour la solution LI/Eau avec 9 L), les ligands protonés sont dans le LI-bulk alors que les NO_3^- sont dans l'eau-bulk. On observe alors une réorganisation comparable des ions de celle observée avec les trois complexes, mais dans une moindre mesure car une partie des LH^+ sont à l'interface. De plus, cette plus grande concentration de LH^+ à l'interface $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ peut être liée à la migration de NO_3^- vers l'interface.

Tableau 18 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. Solutions de : d) 9 BTP, e) 9 BTPH⁺, 9 NO_3^- ou f) 3 $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, 9 NO_3^- dans les solutions LI/Eau. g) : Solutions de référence LI/Eau pures.

			S ^c	NO_3^-	BMI ⁺	Tf_2N^-	Q	S ^c	NO_3^-	OMI ⁺	Tf_2N^-	Q
LI-Bulk	d)	9 L	9 ± 1	/	389±4	389±3	0±4	7±1	/	304±3	304±3	0±3
	e)	9 LH ⁺	7±1	0±0	384±4	392±3	0±4	4±1	0±0	304±3	308±3	0±3
	f)	3 EuL_3^{3+}	3±1	0±0	387±4	395±3	1±4	3±0	0±0	302±3	311±3	0±3
	g)	pure	/	/	391±3	391±1	0±3	/	/	305±3	305±3	0±3
Interfaces	d)	9 L	0±0	/	130±4	133±4	-3±4	2±1	/	116±3	115±3	1±3
	e)	9 LH ⁺	2±1	3±1	133±4	133±4	-1±4	5±1	5±1	115±3	112±3	3±3
	f)	3 EuL_3^{3+}	0±1	2±1	129±4	130±4	-1±4	0±0	4±1	117±3	109±3	4±3
	g)	pure	/	/	130±4	133±4	-3±4	/	/	115±3	114±3	1±3
Eau-Bulk	d)	9 L	0±0	/	6±2	3±2	3±2	0±0	/	0±0	1±1	-1±1
	e)	9 LH ⁺	0±0	6±1	10±2	2±1	1±2	0±1	4±1	1±1	0±0	-3±1
	f)	3 EuL_3^{3+}	0±0	7±1	9±2	2±1	0±2	0±0	5±1	1±1	0±0	-4±1
	g)	pure	/	/	6±2	3±2	3±2	/	/	0±0	1±1	-1±1

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^b $V = 6^2 \cdot 14 \text{ nm}^3$ et $\Delta z_{\text{diff}} = \pm 1 \text{ nm}$. ^c S = BTP (ligne d), BTPH⁺ (ligne e) et $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$ (ligne f).

5.4. Pourquoi les NO_3^- ne sont-ils pas co-extraits avec EuL_3^{3+} dans les LI ?

Nous avons vu que les NO_3^- ne sont pas co-extraits, mais que ce sont les ions du LI qui se réorganisent pour compenser les charges, contrairement aux solutions « classiques » où les complexes sont extraits avec leurs nitrates (voir Chapitre 5). Pour comprendre pourquoi il en est ainsi, nous avons calculé le PMF de transfert d'un NO_3^- (accompagné d'un contre-ion H_3O^+ laissé libre) de l'eau vers les deux LI et comparé les énergies libres de transfert avec celles des ions des LI (chapitre précédent). Les courbes de PMF résultantes sont montrées dans la **Figure 43** et les résultats pour tous les ions (NO_3^- , XMI^+ , Tf_2N^-) sont montrés dans le **Tableau 19**. Lors

du transfert de NO_3^- , le contre-ion H_3O^+ est systématiquement resté dans l'eau-bulk, ce qui suppose qu'une autre réorganisation d'ions a eu lieu. En partant de l'eau, il faut commencer à payer pour transférer NO_3^- , dès 1 nm de la surface de Gibbs mais à partir de cette même surface, le coût augmente plus rapidement pour atteindre un palier à environ -1,5 nm. Le coût énergétique nécessaire au transfert d'un NO_3^- dans les LI est de 5 à 6 kcal.mol^{-1} et est, par conséquent, supérieur au coût de transfert d'un cation du LI vers l'eau ($1,5 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour un BMI^+ et $4 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour un OMI^+) ou du transfert d'un Tf_2N^- de l'eau vers le LI ($-2,5$ à -4 kcal.mol^{-1}). Rappelons qu'on ne peut pas transférer un ion seul sans autre réorganisation.

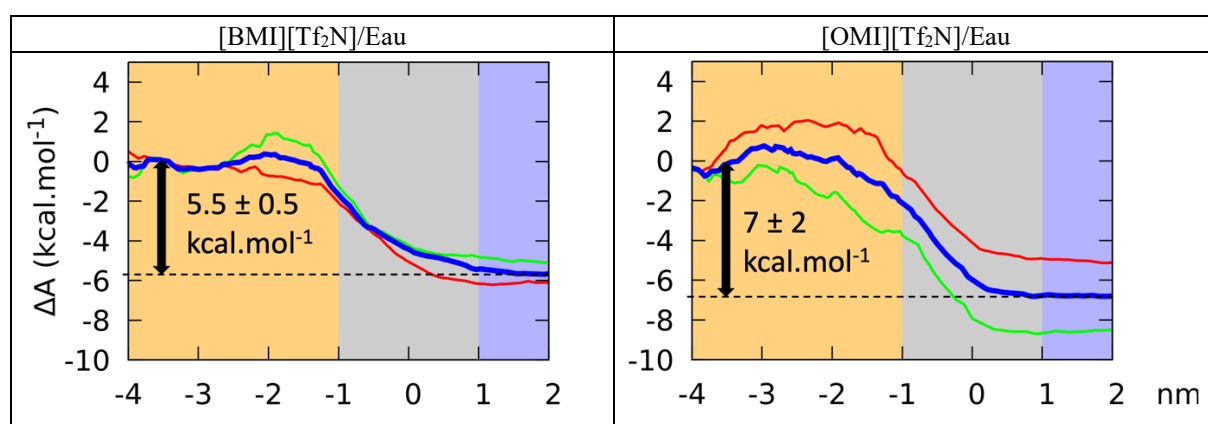


Figure 43 : PMF de transfert de 1 NO_3^- , H_3O^+ dans le [BMI][Tf₂N]/Eau (à gauche) et l'[OMI][Tf₂N]/Eau (à droite). $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

Tableau 19 : Énergie libre de transfert de l'eau vers le LI (ΔA_{Tr}) d'un ion XMI^+ , Tf_2N^- ou NO_3^- (en kcal.mol^{-1}).

	BMI^+	Tf_2N^-	NO_3^-	OMI^+	Tf_2N^-	NO_3^-
ΔA_{Tr}	$-1,5 \pm 0,5$	-4 ± 1	6 ± 1	-4 ± 3	$-2,5 \pm 2$	5 ± 1

Les ΔA_{Tr} montrent que : (i) Transférer un BMI^+ vers l'eau coûte moins que de co-extraire un NO_3^- . (ii) Transférer Tf_2N^- de l'eau vers le LI est bénéfique, alors que celui de NO_3^- coûte en énergie. (iii) Le transfert du cation du LI vers l'eau est plus difficile pour OMI^+ que pour BMI^+ , comme attendu.

C'est pourquoi, lors de l'extraction du complexe, la réorganisation des BMI^+ est plus importante que celle des OMI^+ et que dans les deux cas, des Tf_2N^- présents dans l'eau bulk sont aussi co-

extraits. Dans l'eau-bulk, la charge 9- des NO_3^- est compensée par des BMI^+ et ne peut l'être par des OMI^+ , c'est pourquoi des NO_3^- rejoignent l'interface.

5.5. Effet des contre-ions (NO_3^- vs Tf_2N^-) sur l'extraction des complexes.

En milieu « classique », l'extraction est facilitée si l'on utilise des contre-ions plus hydrophobes (voir Chapitre 5). Nous nous sommes demandé, ce qu'il en serait vers les LI. Nous avons donc simulé par DM « libre » et par PMF, le complexe avec des contre-ions Tf_2N^- au lieu des NO_3^- . Au cours de la dynamique (**Figure 44**), les 3 complexes ainsi que les Tf_2N^- sont extraits dans le LI, quelle que soit leur position de départ.

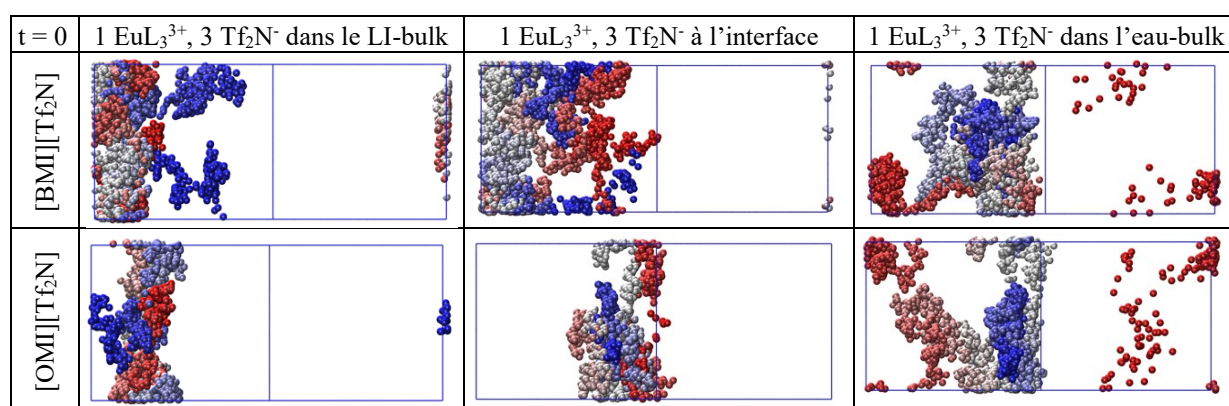


Figure 44 : Solution de 3 EuL_3^{3+} , 9 Tf_2N^- dans le LI/Eau. Trajectoires des Eu^{3+} colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns) en fonction du temps. Par soucis de clarté, ni le solvant, ni les contre ions Tf_2N^- ne sont représentés.

Du point de vue thermodynamique, on pourrait s'attendre à ce que l'extraction de EuL_3^{3+} accompagnée par des contre ions Tf_2N^- soit plus favorable qu'avec des NO_3^- qui restent dans l'eau et nécessite une réorganisation des ions du LI. Or les courbes d'énergie libre de la **Figure 45** ne montrent aucun changement significatif sur le ΔA_{Tr} du complexe. Ainsi, dans le [BMI][Tf_2N], on passe de $12 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à $11 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et dans l'[OMI][Tf_2N], la valeur reste à 9 kcal.mol^{-1} . Si l'on remplace les contre-ions NO_3^- par des Tf_2N^- , on n'a donc aucun effet sur la thermodynamique de transfert de EuL_3^{3+} vers les LI.

Avec les deux LI, la répartition des charges « après extraction » est similaire à celle de la solution LI/Eau pure (**Tableau 20**). On observe juste que le nombre de Tf_2N^- dans le LI-bulk augmente d'environ 9 (les 9 contre-ions extraits avec le complexe), ce qui montre que les complexes sont extraits « avec leurs contre-ions » et que les ions du LI n'ont pas à se réorganiser, car la neutralité de chaque phase est conservée. Le mécanisme de neutralisation est donc différent de celui observé avec les NO_3^- comme contre-ions.

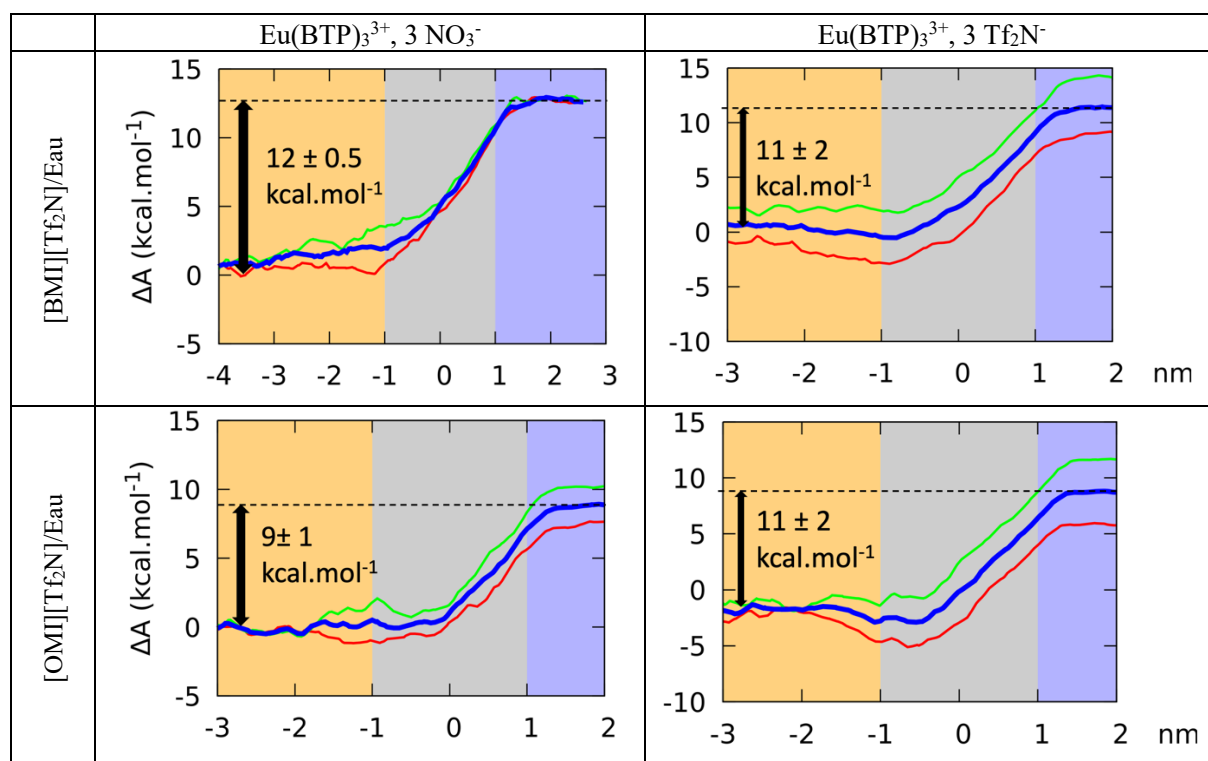


Figure 45 : PMF de transfert de $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, 3 NO_3^- ou 3 Tf_2N^- dans $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

Tableau 20 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. d) Solution de 3 $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, 9 Tf_2N^- dans les solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. e) Solution de référence $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ pures « avant extraction ».

		$\text{Eu}(\text{L})_3^{3+}$	BMI^+	Tf_2N^-	Q^c	$\text{Eu}(\text{L})_3^{3+}$	OMI^+	Tf_2N^-	Q
LI-Bulk	d)	3 ± 1	392 ± 4	401 ± 4	0 ± 4	3 ± 1	305 ± 3	314 ± 3	0 ± 3
	e)	/	391 ± 3	391 ± 3	0 ± 3	/	305 ± 3	305 ± 3	0 ± 3
Interfaces	d)	0 ± 1	129 ± 4	132 ± 4	-3 ± 4	0 ± 1	115 ± 3	115 ± 3	0 ± 3
	e)	/	130 ± 4	133 ± 4	-3 ± 4	/	115 ± 3	114 ± 3	1 ± 3
Eau-Bulk	d)	0 ± 0	6 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 1	0 ± 1
	e)	/	6 ± 2	3 ± 2	3 ± 2	/	0 ± 0	1 ± 1	-1 ± 1

^a Moyenne de 400 à 500 ns. ^b $V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$ et $\Delta z_{\text{diff}} = \pm 1 \text{ nm}$. ^c Q est la charge totale de la zone

Conclusion.

Nous avons montré dans ce chapitre que : (i) le ligand neutre BTP n'est pas tensioactif, qu'il est quasi insoluble dans l'eau, ce qui y rend sa réaction avec Eu^{3+} très peu probable. (ii) La forme protonnée LH^+ (en équilibre avec L en milieu neutre) est moins hydrophobe et diffuse transitoirement dans l'eau-bulk. La complexation de l' Eu^{3+} se ferait donc via la forme protonnée

du ligand. (iii) Le complexe EuL_3^{3+} est extrait vers chacun des LI sans ses contre ions NO_3^- , et ne présente aucune affinité pour l'interface. (iv) Lors de l'extraction du complexe, la neutralité de chacune des phases est assurée par une réorganisation des ions du LI en différentes proportions selon le LI. Avec chacun des LI, la neutralité de la phase LI-bulk est assurée par un gain d'anions Tf_2N^- sans perte de cations XMI^+ . Du côté de l'eau, la neutralisation s'opère différemment selon le LI et met en jeu des ions de l'interface (XMI^+ , NO_3^-). Ces différentes réorganisations ioniques peuvent être expliquées en comparant les énergies libres de transfert eau $\rightarrow$ LI de NO_3^- avec le transfert inverse LI $\rightarrow$ eau de BMI^+ et OMI^+ . (v) L'interface joue un rôle de tampon de charges. (vi) L'extraction de Eu^{3+} dans les LI n'est pas plus facile si l'on part de sel $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ que de sel $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, contrairement à ce qui est attendu dans le cas de solutions « classiques » comme l'octanol (voir Chapitre 5).

En ce qui concerne le mécanisme de formation du complexe, il est très peu probable que la complexation spontanée des trois BTP ait lieu à l'interface. Elle doit vraisemblablement passer par des complexes de moindre stœchiométrie M : L (1 : 1, 1 : 2, éventuellement coordonnés à des NO_3^-), qui seront présentés dans le chapitre suivant.

Bibliographie.

1. Naganawa, H.; Suzuki, H.; Noro, J.; Kimura, T., Selective separation of Am(III) from lanthanides(III) by solvent extraction with hydrophobic field of "superweak" anion, *Chem Commun (Camb)* **2005**, (23), 2963-5.
2. Duvail, M.; Guilbaud, P., Understanding the nitrate coordination to Eu^{3+} ions in solution by potential of mean force calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (13), 5840-7.
3. Duvail, M.; Ruas, A.; Venault, L.; Moisy, P.; Guilbaud, P., Molecular dynamics studies of concentrated binary aqueous solutions of lanthanide salts: structures and exchange dynamics, *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (2), 519-30.
4. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, 44 (13), 6193-201.
5. van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., New, Accurate Lennard-Jones Parameters for Trivalent Lanthanide Ions, Tested on [18]Crown-6, *Chemistry - A European Journal* **1999**, 5 (1), 90-95.
6. Panak, P. J.; Geist, A., Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands, *Chem. Rev.* **2013**, 113 (2), 1199-236.

Chapitre 3 : Mécanisme et lieu de formation du complexe

$\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$? Distribution des complexes intermédiaires

$\text{Eu}(\text{BTP})_y(\text{NO}_3)_x^{(3-x)+}$, $(3-x) \text{NO}_3^-$ à l'interface LI/Eau.

Dans ce chapitre, nous allons considérer des complexes de moindre stœchiométrie, plus ou moins coordonnés à des NO_3^- . L'analyse de leur distribution dans les solutions LI/Eau, la thermodynamique de transfert et leur solvation dans le LI permettra d'obtenir des informations sur le mécanisme de formation du complexe EuL_3^{3+} lors du processus d'extraction.

Table des matières

Introduction	95
1. Caractéristiques des systèmes simulés.	96
2. Résultats.	97
2.1. Distribution des complexes $\text{EuL}_1\text{n}_x^{(3-x)+}$, $(3-x) \text{NO}_3^-$ à l'interface LI/Eau.	97
2.2. Distribution des complexes $\text{EuL}_2\text{n}_x^{(3-x)+}$, $(3-x) \text{NO}_3^-$ à l'interface LI/Eau.	99
3. Discussion.	102
3.1. Stœchiométrie du complexe extrait.	102
3.2. Neutralisation des phases bulks et de l'interface.	105
3.3. Où se forme le complexe ?	106
4. Conclusion.....	106
Bibliographie.....	107

Introduction

Les analyses du Chapitre 2 ont montré que le ligand BTP n'est distribué que dans le LI et pas à l'interface, ce qui rend la rencontre avec Eu^{3+} très peu probable. Sa forme protonée en revanche est présente, non seulement à l'interface mais aussi de façon transitoire dans l'eau. Eu^{3+} diffusant entre l'eau et l'interface, il est très probable que la rencontre du premier LH^+ avec Eu^{3+} se fasse du côté eau de l'interface ou dans l'eau (moins probable). De plus la complexation simultanée d'un Eu^{3+} avec trois ligands étant hautement improbable, la formation du complexe devrait nécessairement passer par des complexes précurseurs, de stœchiométrie 1 :1 puis 1 :2.

Le complexe EuL_3^{3+} que nous avons simulé jusqu'à présent est celui que l'on suppose extrait, comme dans le cas de l'extraction vers l'octanol¹. Néanmoins, aucune caractérisation expérimentale post extraction vers les LI n'a été trouvée dans la littérature. Les seuls résultats expérimentaux, hors ANR PROFILE, sont les pentes d'extraction et les analyses par spectrométrie de fluorescence de *Bhattacharyya et al.*² décrits dans l'introduction de cette thèse. Les pentes d'extractions suggèrent une extraction de complexes 1 :2 alors que la fluorescence suggère la présence de complexes 1 :3.

Nous avons vu dans le Chapitre 2 que le complexe 1 :3 EuL_3^{3+} peut être extrait dans les deux LI sans ses contre-ions, il est donc possible que des complexes de moindre stœchiométrie puissent être extraits. De plus, Eu^{3+} à l'interface est parfois coordonné à des NO_3^- , il n'est donc pas à exclure que des complexes plus ou moins neutralisés existent (surtout dans le cas de solution acide).

Dans ce chapitre, nous posons plusieurs questions. Quelles sont les étapes de complexation et où celles-ci ont-elles lieu ? Quel est l'effet du contre-ion NO_3^- sur l'extraction si celui-ci se complexifie à l' Eu^{3+} ? Quelle est la composition du complexe extrait ?

Pour répondre à ces questions, nous partons de la forme EuL_1^{3+} , qui peut ensuite rencontrer un autre ligand et/ou être complexé par un ou plusieurs NO_3^- . Nous avons simulé tous les complexes intermédiaires préformés $\text{EuL}_1\text{n}_x^{3-x}$ et $\text{EuL}_2\text{n}_x^{3-x}$ (où $\text{n} = \text{NO}_3^-$ et x varie de 0 à 3) dans les solutions LI/Eau-neutre.

Le cation Eu^{3+} est hydrophile et a une coordination de 9, il est donc, dans l'eau, entouré à l'état libre de 9 molécules d'eau. Pour l'extraire dans un LI hydrophobe, il faut le déshydrater et remplacer l'eau par des ligands L, des NO_3^- ou des ions du LI une fois dans le LI-bulk.

1. Caractéristiques des systèmes simulés.

Dans le **Tableau 21** nous résumons les caractéristiques de nos simulations de DM « libres » et de PMF. Toutes les dynamiques libres ont été faites dans les boîtes standards ($V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$) et les PMF dans les boîtes réduites ($V = 4^2 \times 14 \text{ nm}^3$).

Nous avons simulé des complexes M :L 1 :1 et 1 :2 avec 0 à 3 contre-ions NO_3^- co-complexés à Eu^{3+} (**Figure 46**) de façon mono ou bi-dentate pour compléter la coordinance 9 de Eu^{3+} : d'abord la série de complexes avec un seul L, EuL_1^{3+} , $\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$, EuL_1n_2^+ et EuL_1n_3^0 . Ensuite les complexes avec deux L, EuL_2^{3+} , $\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$, EuL_1n_2^+ et EuL_1n_3^0 .

Tableau 21 : Caractéristiques des systèmes simulés. Les DM « libres » sont réalisées pendant 500 ns.

LI	Soluté	Nb de paires de LI	Nb de H ₂ O	Taille de la boîte		Type ^a
				x=y (nm)	z (nm)	
[BMI][Tf ₂ N]	3 EuL_1^{3+} , 9 NO_3^-	527	8199	6,03	14,25	Libre
	3 $\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$, 6 NO_3^-	527	8199	6,05	14,20	Libre
	3 EuL_1n_2^+ , 3 NO_3^-	527	8199	6,04	14,26	Libre
	3 EuL_1n_3^0	527	8199	6,05	14,25	Libre
	3 EuL_2^{3+} , 9 NO_3^-	527	8199	6,05	14,25	Libre
	3 $\text{EuL}_2\text{n}_1^{2+}$, 6 NO_3^-	527	8199	6,02	14,32	Libre
	3 EuL_2n_2^+ , 3 NO_3^-	527	8199	6,03	14,38	Libre
	3 EuL_2n_3^0	527	8199	6,03	14,31	Libre
	EuL_1n_3^0	315	2197	4,05	14,01	PMF
	EuL_2^{3+} , 3 NO_3^-	315	2227	4,05	14,08	PMF
[OMI][Tf ₂ N]	3 EuL_1^{3+} , 9 NO_3^-	420	8288	6,08	14,44	Libre
	3 $\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$, 6 NO_3^-	420	8288	6,04	14,63	Libre
	3 EuL_1n_2^+ , 3 NO_3^-	420	8288	6,03	14,61	Libre
	3 EuL_1n_3^0	420	8288	6,03	14,63	Libre
	3 EuL_2^{3+} , 9 NO_3^-	420	8288	6,07	14,43	Libre
	3 $\text{EuL}_2\text{n}_1^{2+}$, 6 NO_3^-	420	8288	6,06	14,49	Libre
	3 EuL_2n_2^+ , 3 NO_3^-	420	8288	6,08	14,42	Libre
	3 EuL_2n_3^0	420	8288	6,08	14,42	Libre
	EuL_1n_3^0	198	2066	3,82	13,22	PMF
	EuL_2^{3+} , 3 NO_3^-	198	2111	3,84	13,44	PMF

^a Libre : DM « libres » simulées pendant 500 ns dans des boîtes de volume $V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$. PMF : dans des boîtes de $4^2 \times 14 \text{ nm}^3$ avec 150 pas de 0,5 ns + 2 ns.

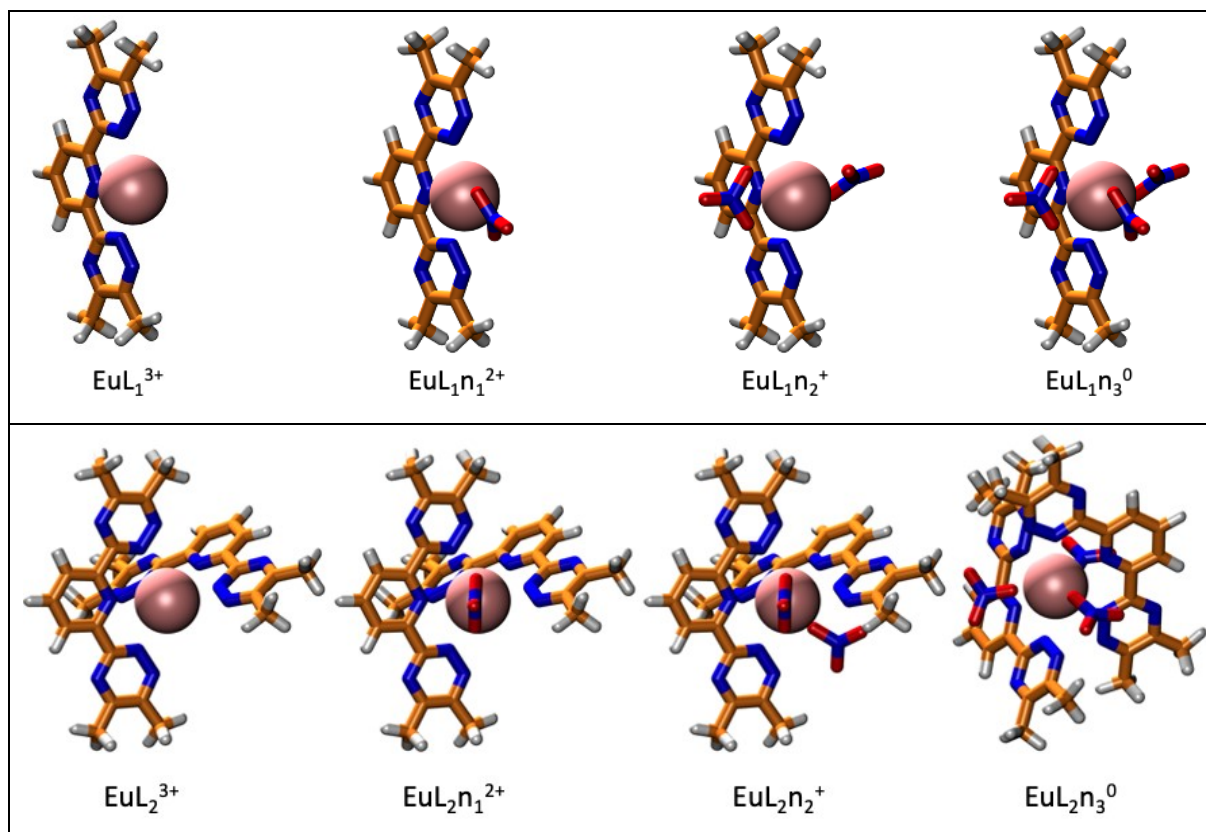


Figure 46 : Complexes intermédiaires considérés

2. Résultats.

2.1. Distribution des complexes $\text{EuL}_1\text{n}_x^{(3-x)+}$, $(3-x) \text{NO}_3^-$ à l'interface LI/Eau.

Les trajectoires (colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns)) en partant de différentes positions initiales pour chaque complexe (EuL_1^{3+} , $\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$, EuL_1n_2^+ et EuL_1n_3^0) sont montrées dans la **Figure 47**.

Quelle que soit la position initiale de EuL_1^{3+} , celui-ci finit toujours (avec les deux LI) par diffuser entre l'interface et l'eau. Il n'est donc pas suffisamment hydrophobe pour être extrait dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ou l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Comme pour le complexe EuL_3^{3+} (décrit dans le Chapitre 2), les NO_3^- sont répartis entre l'eau-bulk et l'interface.

Le complexe $\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$ diffuse majoritairement à l'interface quelle que soit la situation initiale. On observe une seule exception avec le complexe initialement dans l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qui reste dans le LI-bulk, sans doute dans un état métastable (**Figure 47**). Ce complexe reste dans l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ alors que les NO_3^- libres ont tous migrés dans l'eau et à l'interface. L'ajout d'un nitrate coordonné rend le complexe plus hydrophobe, mais pas assez pour être extrait.

L'ajout d'un deuxième puis d'un troisième NO_3^- coordonné fait que le complexe diffuse de plus en plus dans la phase LI. La neutralisation de la charge par les NO_3^- diminue l'hydrophilicité du complexe et facilite son extraction dans les deux LI.

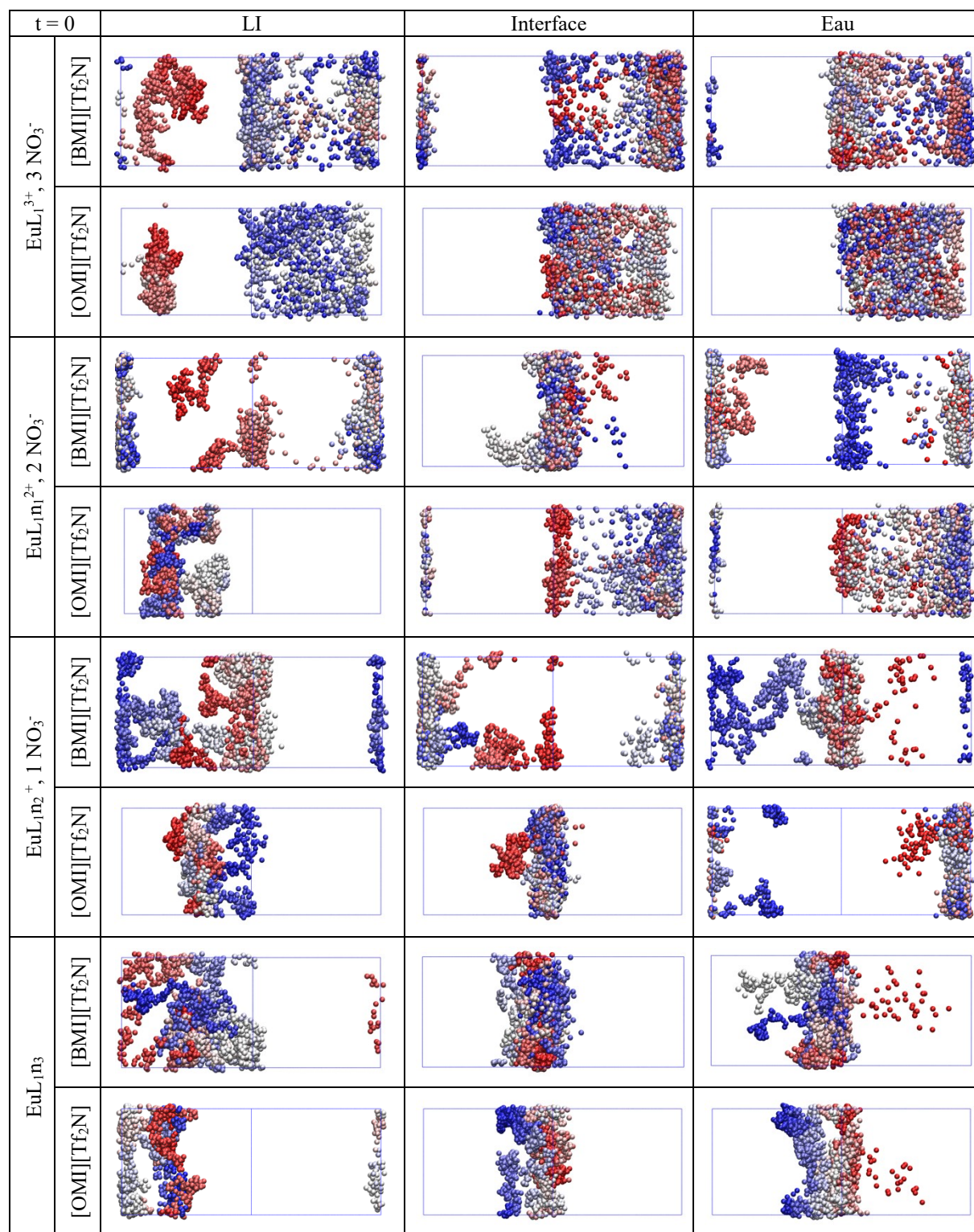


Figure 47 : Trajectoires des Eu^{3+} de 3 $\text{EuL}_1\text{n}_x^{(3-x)}$, $(3-x) \text{ NO}_3^-$ dans les solutions LI/Eau colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns). Complexes initialement dans le LI-bulk (à gauche), à l'interface (au centre), ou dans l'eau-bulk (à droite).

Ces résultats sont confirmés par les courbes de densité moyenne de la **Figure 48** et les décomptes des complexes dans les différentes parties de boîte du **Tableau 22**. Avec l'[OMI][Tf₂N] par exemple, 0 ± 0 EuL₁³⁺, 1 ± 0 EuL₁n₁²⁺, 1 ± 1 EuL₁n₂⁺ et enfin 3 ± 0 EuL₁n₃⁰ sont extraits. On observe plus finement que l'ajout de nitrates coordonnés n'est pas le seul paramètre qui influence l'extraction des complexes. Dans l'[OMI][Tf₂N], les trois complexes EuL₁n₃⁰ sont extraits, alors que seulement deux le sont dans le [BMI][Tf₂N]. De plus, les courbes de densité des complexes moins chargés montrent que ceux-ci sont plus présents dans l'[OMI][Tf₂N]-bulk que dans le [BMI][Tf₂N]-bulk. L'[OMI][Tf₂N], moins hygroscopique que le [BMI][Tf₂N], extrait donc mieux les complexes moins chargés.

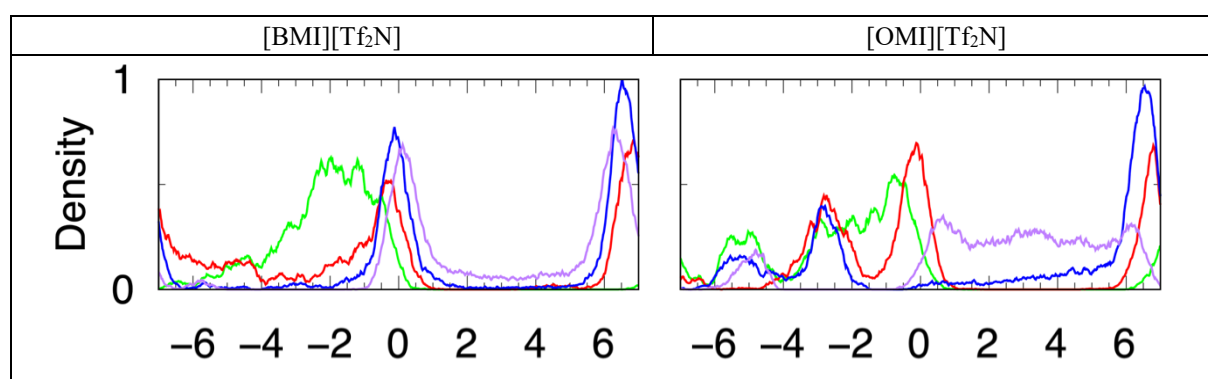


Figure 48 : Complexes EuL₁n_x^{(3-x)+} dans les solutions LI/Eau. Densités des différents complexes en fonction de z (EuL₁³⁺ : violet ; EuL₁n₁²⁺ : bleu ; EuL₁n₂⁺ : rouge ; EuL₁n₃⁰ : vert).

Tableau 22 : Distribution ^a des 4 types de complexes 1 :1 dans les bulks et aux interfaces des solutions LI/Eau.

	[BMI][Tf ₂ N]/Eau				[OMI][Tf ₂ N]/Eau			
	EuL ₁ ³⁺	EuL ₁ n ₁ ²⁺	EuL ₁ n ₂ ⁺	EuL ₁ n ₃	EuL ₁ ³⁺	EuL ₁ n ₁ ²⁺	EuL ₁ n ₂ ⁺	EuL ₁ n ₃
Bulk LI	0 ± 0	0 ± 0	1 ± 1	2 ± 1	0 ± 0	1 ± 0	1 ± 1	3 ± 0
Interface	2 ± 1	3 ± 0	2 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	0 ± 0
Bulk Eau	1 ± 1	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	2 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 0

^a Moyenne de 400 à 500 ns sur une boîte standard ($V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$).

2.2. Distribution des complexes EuL₂n_x^{(3-x)+}, (3-x) NO₃⁻ à l'interface LI/Eau.

Les trajectoires des complexes avec deux ligands plus ou moins neutralisés par des NO₃⁻ sont montrées dans la **Figure 49**. On y voit qu'avec le [BMI][Tf₂N], quelle que soit la position initiale de EuL₂³⁺ celui-ci diffuse rapidement hors de l'eau et s'échange entre le [BMI][Tf₂N]-bulk et l'interface. Avec l'[OMI][Tf₂N], le complexe EuL₂³⁺ initialement dans le LI diffuse dans le LI-bulk, celui initialement à l'interface y reste, et celui dans l'eau diffuse à l'interface

avec des passages transitoires dans l'eau. L'ajout d'un deuxième ligand coordonné rend le complexe assez hydrophobe pour permettre l'extraction de la forme 3+.

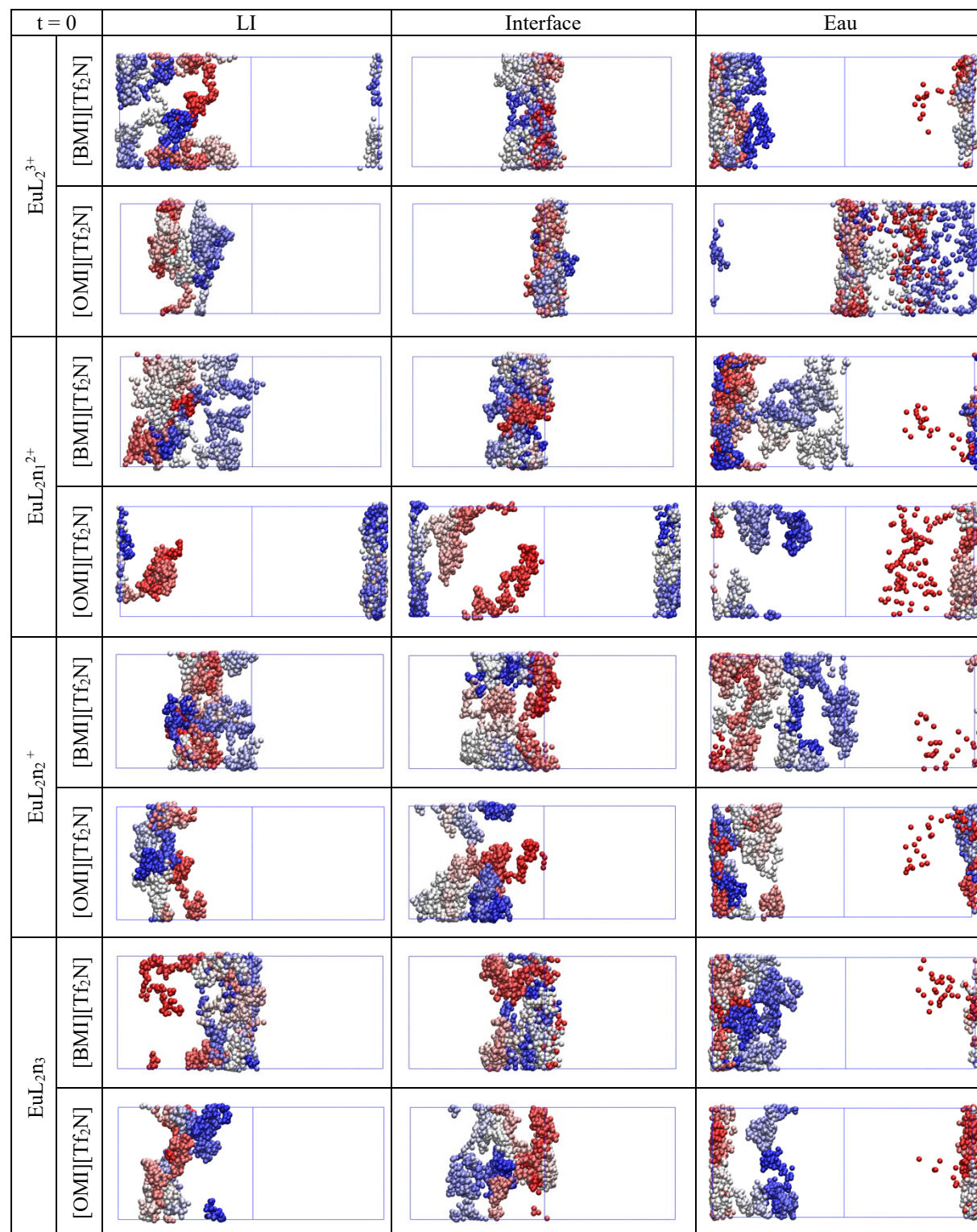


Figure 49 : Trajectoires des Eu³⁺ de 3 EuL₂n_x^(3-x), (3-x) NO₃⁻ dans les solutions LI/Eau colorées du rouge (0 ns) au bleu (500 ns). Complexes initialement dans le LI-bulk (à gauche), à l'interface (au centre), ou dans l'eau-bulk (à droite).

A partir de la forme $\text{EuL}_2\text{n}_1^{2+}$ et pour tous les complexes moins chargés, on n’observe plus de diffusion du complexe dans l’eau, tous les complexes initialement présents dans l’eau quittent rapidement la phase pour rejoindre l’interface ou être extraits dans le LI. De la même manière qu’avec les complexes 1 :1, l’ajout progressif de nitrate, neutralisant le complexe, rend celui-ci plus hydrophobe et facilite donc son extraction vers les LI.

Ces résultats sont confirmés par les courbes de densité moyenne de la **Figure 50** et les décomptes des complexes dans les différentes parties de boîte du **Tableau 23**.

L’analyse des courbes de densité ainsi que du décompte des complexes montre que la forme chargée $3+$ est davantage extraite dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (2 ± 1 dans le LI-bulk) que dans l’ $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (1 ± 1 dans le LI-bulk), alors que le complexe neutre EuL_2n_3^0 est mieux extrait dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (3 ± 0) que dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (2 ± 1). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour le complexe 1 :1, montrant qu’un complexe moins chargé est mieux extrait qu’un complexe chargé $3+$ vers un LI moins hygroscopique. Cette observation est confirmée par les PMF de transfert du complexe EuL_3^{3+} discutés dans le Chapitre 2 ainsi que du transfert de EuL_2^{3+} et EuL_1n_3^0 , discutés dans ce Chapitre.

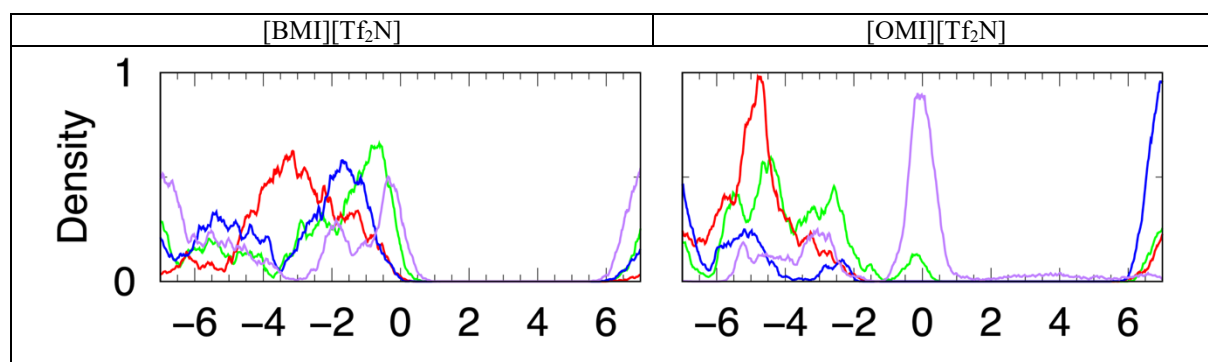


Figure 50 : Complexes $\text{EuL}_2\text{n}_x^{(3-x)+}$ dans les solutions LI/Eau. Densité des différents complexes en fonction de z (EuL_2^{3+} : violet ; $\text{EuL}_2\text{n}_1^{2+}$: bleu ; $\text{EuL}_2\text{n}_2^{+}$: rouge ; EuL_2n_3^0 : vert).

Tableau 23 : Distribution ^a des 3 complexes dans les bulks et aux interfaces des solutions LI/Eau.

	[BMI][Tf ₂ N]/Eau				[OMI][Tf ₂ N]/Eau			
	EuL_1^{3+}	$\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$	$\text{EuL}_1\text{n}_2^{+}$	EuL_1n_3	EuL_1^{3+}	$\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$	$\text{EuL}_1\text{n}_2^{+}$	EuL_1n_3
Bulk LI	2 ± 1	2 ± 1	3 ± 0	2 ± 1	1 ± 0	1 ± 1	2 ± 1	3 ± 0
Interface	1 ± 1	1 ± 1	0 ± 0	1 ± 1	2 ± 1	2 ± 1	1 ± 1	0 ± 0
Bulk Eau	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 1	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0

^a Moyennes de 400 à 500 ns pour une boîte standard ($V = 6^{27} \cdot 14 \text{ nm}^3$).

3. Discussion.

3.1. Stœchiométrie du complexe extrait.

L'analyse des distributions des différents complexes montre que plusieurs espèces peuvent être extraites. Dans l'ensemble des cas, avec les complexes 1 :1 ou 1 :2 et avec les deux LI, plus le complexe est neutralisé par des NO_3^- , plus il est hydrophobe et présente une tendance à être extrait vers les LI. Les complexes 1 :1 ne sont extraits que lorsqu'une partie ou toute la charge est neutralisée ($\text{EuL}_1\text{n}_1^{2+}$ à EuL_1n_3^0). Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'avec les LI, il est plus facile de réorganiser les ions du LI que de co-extraire les NO_3^- . *Duvail et al.*³⁻⁴ ont montré que l' Eu^{3+} et les NO_3^- sont majoritairement dissociés dans l'eau et que les nitrates ne sont que rarement coordonnés (entre 0,1 à 0,5M et 0,4 à 3M). Il est donc assez peu probable qu'un complexe $\text{EuL}_1\text{n}_x^{3-x}$ soit extrait à faible concentration de nitrates. Un dosage expérimental des NO_3^- permettrait d'en savoir plus.

Comme pour les complexes $\text{EuL}_1\text{n}_x^{3-x}$, $\text{EuL}_2\text{n}_x^{3-x}$ sont davantage extraits lorsqu'ils sont co-complexés à des NO_3^- . De la même manière que pour $\text{EuL}_1\text{n}_x^{3-x}$ il est assez improbable qu'un complexe neutralisé par des nitrates se forme à pH neutre ou faiblement acide.

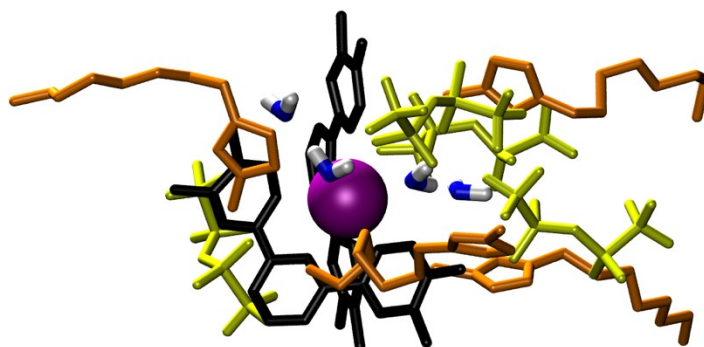


Figure 51 : Solvation à 7 Å de Eu^{3+} du complexe EuL_2^{3+} dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -bulk, vue à 500 ns. Couleur : Eu^{3+} : violet, BTP : noir, OMI^+ : orange, Tf_2N^- : jaune, Eau : bleu/blanc.

Le complexe EuL_2^{3+} sans NO_3^- co-complexé est partiellement extrait dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, un complexe pourrait être extrait mais notons que c'est celui qui était initialement dans le LI-bulk, suggérant un état métastable. Nous avons donc analysé la solvation de EuL_2^{3+} extrait dans l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (**Figure 51**). La **Figure 52** montre les RDF autour de EuL_2^{3+} resté dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (à gauche) et à l'interface (à droite). On remarque que dans les deux cas, les solvations sont comparables : dans le LI-bulk, il y a 2 molécules

H₂O à 3,2 Å de Eu³⁺ ; à l'interface, 2,5 à 2,6 Å du métal. Le EuL₂³⁺ n'a donc pas diffusé à l'interface car il est suffisamment solvaté dans le [OMI][Tf₂N].

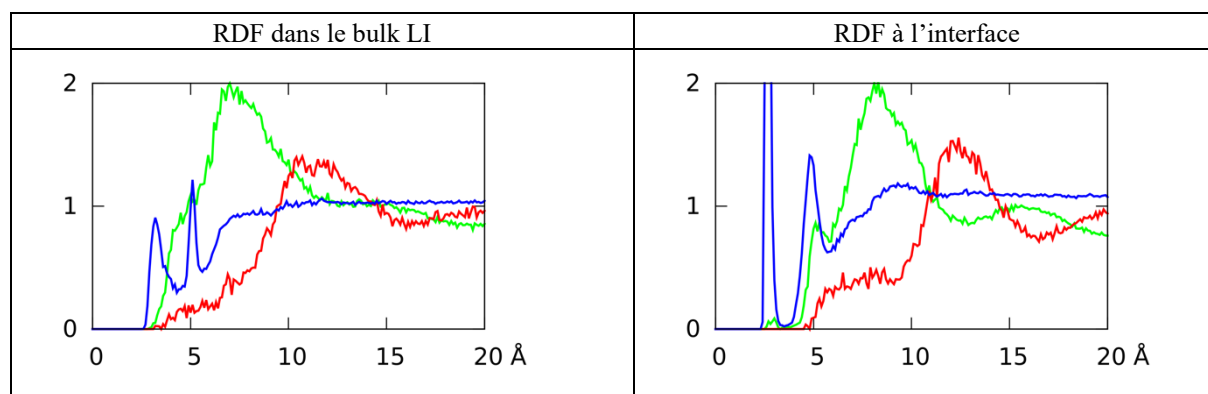


Figure 52 : RDF autour de l'Eu de EuL₂³⁺ dans [OMI][Tf₂N]/Eau. Moyennes de 400 à 500 ns. Couleur : bleu : H₂O, vert : Tf₂N⁻, rouge : OMI⁺).

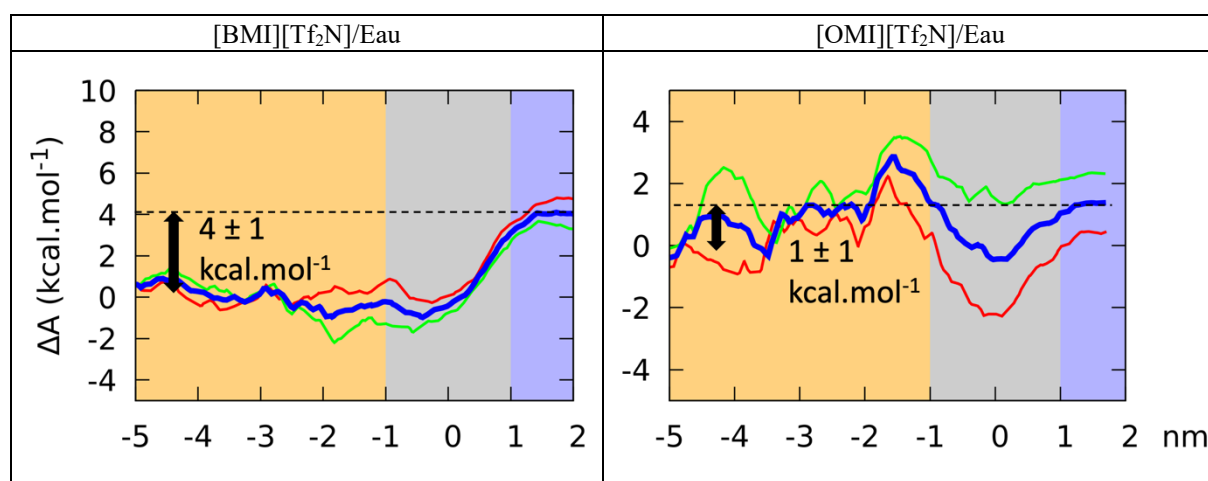


Figure 53 : PMF de transfert de EuBTP₂³⁺, 3 NO₃⁻ dans [BMI][Tf₂N]/Eau ou [OMI][Tf₂N]/Eau. ΔA de transfert de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

Afin de caractériser la distribution du complexe EuL₂³⁺ par des valeurs thermodynamiques, nous avons calculé son PMF de transfert (**Figure 53**).

Le ΔA_{Tr} de l'eau vers le [BMI][Tf₂N] est de -4 kcal.mol⁻¹, alors que vers l'[OMI][Tf₂N] la courbe de ΔA_z est quasiment plate mais avec de grandes fluctuations et présente un puits à l'interface et une légère bosse entre z = -2 nm et z = -1 nm (**Figure 53**). Ces résultats sont cohérents avec les dynamiques libres qui montrent que les complexes se distribuent en majorité à l'interface et que le complexe initialement dans le LI n'en est pas sorti. Ces résultats suggèrent aussi que EuL₂³⁺ serait mieux extrait dans le [BMI][Tf₂N] que dans le [OMI][Tf₂N],

probablement à cause de la plus grande hygroscopicité du [BMI][Tf₂N]. Il est donc possible que EuL₂³⁺ soit extrait, et en équilibre avec un complexe EuL₃³⁺, dans des proportions variables selon le LI.

La possibilité d'un équilibre entre les formes 1 :2 et 1 :3 pourrait être cohérent avec les interprétations des pentes des courbes d'extraction et indiquerait qu'il y a davantage de complexes 1 :3 dans l'[OMI][Tf₂N]. Ce résultat a été par la suite confronté à l'expérience (Voir Chapitre Discussion : Quel est le complexe d'Eu³⁺ extrait vers les Liquides Ioniques ?).

Les complexes neutres ou faiblement chargés (0, +1, +2) ont une plus forte probabilité d'être extraits que les complexes 3+. Or, plus les systèmes sont concentrés en nitrates, plus ces derniers peuvent être complexés à Eu³⁺.

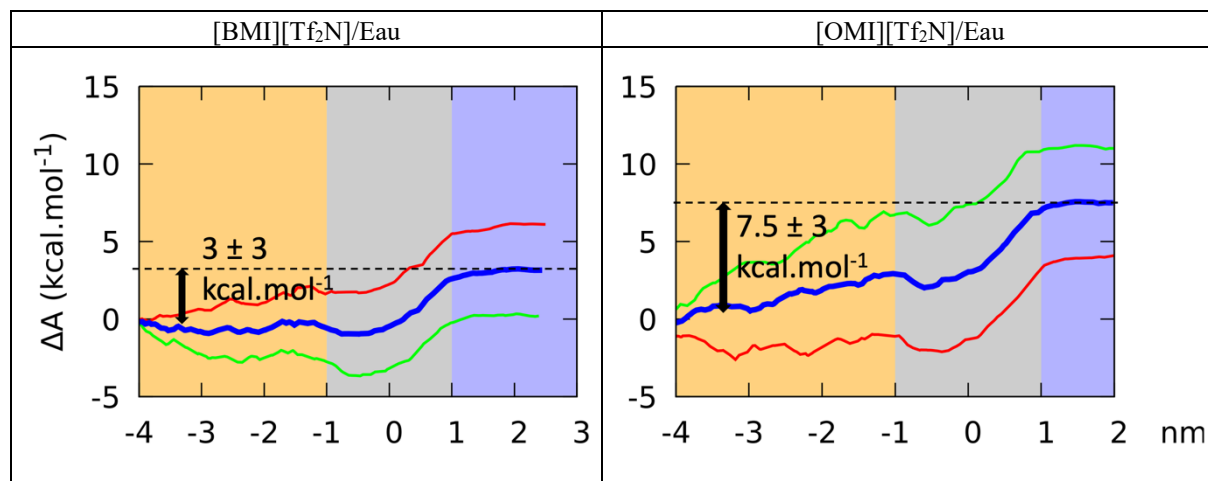


Figure 54 : PMF de transfert de EuL_{1n3}⁰ dans [BMI][Tf₂N]/Eau ou [OMI][Tf₂N]/Eau. ΔA de transfert de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

Dans le cas d'un complexe neutre à un seul ligand EuL_{1n3}⁰, les PMF d'extraction (**Figure 54**) montrent que son ΔA_{Tr} est en faveur de chacune des phases LI. De plus, contrairement aux complexes chargés (EuL₃³⁺ et EuL₂³⁺), l'extraction du complexe neutre est plus facile dans le [OMI][Tf₂N] (ΔA_{Tr} = 7,5 ± 3 kcal.mol⁻¹) que dans le [BMI][Tf₂N] (ΔA_{Tr} = 3 ± 3 kcal.mol⁻¹). Ainsi, plus la concentration en nitrate est importante, plus des complexes de moindre stœchiométrie peuvent être extraits, mieux vers l'[OMI][Tf₂N] que vers le [BMI][Tf₂N].

3.2. Neutralisation des phases bulks et de l'interface.

Comme avec le complexe EuL_3^{3+} , les NO_3^- non coordonnés à Eu^{3+} ne sont pas co-extraits avec les complexes de moindre stœchiométrie afin de neutraliser la charge des complexes dans le LI. Nous avons analysé la distribution des espèces chargées de deux solutions « extrêmes » de complexes extraits : le complexe neutre EuL_1n_3^0 et le complexe chargé EuL_2^{3+} dans des « boîtes standards » ($V = 6^2 \cdot 14 \text{ nm}^2$). La distribution des espèces chargées des solutions avec complexes (après extraction) ainsi que les solutions de références LI/Eau « avant extraction » est présentée dans le **Tableau 24**.

Pour le complexe EuL_1n_3^0 , on ne s'attend à aucun changement dans la distribution des ions des LI « avant » et « après » extraction. C'est effectivement le cas dans les deux LI, on observe simplement la migration de 3 XMI^+ et 3 Tf_2N^- de l'interface vers le LI-bulk, ce qui ne modifie pas la répartition des charges dans les différentes zones de la boîte.

Tableau 24 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. Solutions de : d) 3 EuL_1n_3^0 , e) 3 EuL_2^{3+} , 9 NO_3^- ou f) Solutions de référence LI/Eau pures.

			S ^c	NO_3^-	BMI^+	Tf_2N^-	Q	S ^c	NO_3^-	OMI^+	Tf_2N^-	Q
LI-Bulk	d)	3 EuL_1n_3^0	2±1	7±0	394±4	394±3	0±4	3±0	9±0	308±3	308±3	0±3
	e)	3 EuL_2^{3+}	2±1	0±0	388±4	394±3	0±4	1±0	0±0	306±3	309±3	0±0
	f)	pure	/	/	391±3	391±1	0±3	/	/	305±3	305±3	0±3
If	d)	3 EuL_1n_3^0	1±1	2±1	127±4	127±4	-3±4	0±0	0±0	112±3	112±3	0±3
	e)	3 EuL_2^{3+}	1±1	2±1	129±4	131±4	1±4	2±1	4±1	113±3	111±3	4±3
	f)	pure	/	/	130±4	133±4	-3±4	/	/	115±3	114±3	1±3
Eau-Bulk	d)	3 EuL_1n_3^0	0±0	0±0	6±2	3±2	3±2	0±0	0±0	0±0	0±1	0±1
	e)	3 EuL_2^{3+}	0±0	7±1	9±2	2±1	-1±2	0±0	5±1	1±1	0±1	-4±1
	f)	pure	/	/	6±2	3±2	3±2	/	/	0±0	1±1	-1±1

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^b $V = 6 \cdot 6 \cdot 14 \text{ nm}^3$ et $\Delta z_{\text{if}} = \pm 1 \text{ nm}$. ^c S = 3 EuL_1n_3^0 (ligne d) ou 3 EuL_2^{3+} (ligne e).

En ce qui concerne EuL_2^{3+} , celui-ci n'est que partiellement extrait vers chacun des LI (deux sur trois dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et un sur trois dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$). Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, cela fait en principe une charge de +6 dans le LI-bulk. On observe, comme avec le complexe EuL_3^{3+} , une migration d'anions Tf_2N^- de l'eau (-1 ± 2) et de l'interface (-2 ± 4) vers le LI-bulk (3 ± 3), ainsi qu'une migration de BMI^+ du LI-bulk (-3 ± 4) et de l'interface (-1 ± 4) vers l'eau-bulk (3 ± 2). Ces résultats suivent les mêmes tendances que celles observées avec EuL_3^{3+} dans la boîte standard.

Avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, il est plus compliqué de raisonner sur l'extraction de EuL_2^{3+} car un seul des trois complexes y est extrait. En revanche, les redistributions sont comparables à celle du

[BMI][Tf₂N] : les complexes neutres sont extraits sans réorganisation des ions du LI alors que le complexe chargé 3⁺ est extrait avec un transfert majoritaire de Tf₂N⁻.

Comme dans la boîte standard de EuL₃³⁺, l'interface et l'eau-bulk ne sont pas neutres mais leurs charges se compensent parfaitement.

3.3. Où se forme le complexe ?

EuL₁³⁺ diffuse plus proche du centre de la zone interfaciale que Eu³⁺, augmentant ainsi la probabilité de rencontre d'un autre LH⁺ présent. Plus celui-ci est neutralisé par des NO₃⁻ présents dans l'eau, plus le complexe formé est concentré à l'interface. Le cas le plus probable est donc que la formation de complexes 1 :2 ait lieu dans la zone interfaciale. Une fois la complexation du deuxième ligand effectuée, le complexe est, nous l'avons vu ci-dessus, soit extrait, soit à l'interface. Ainsi la dernière complexation se ferait soit à l'interface pour les complexes qui n'ont pas été déjà extraits, soit dans le LI pour les complexes déjà extraits.

On ne peut trancher entre deux hypothèses :

- (i) Un équilibre existe entre les formes EuL₂³⁺ et EuL₃³⁺ dans la phase LI.
- (ii) La forme EuL₂³⁺ extraite n'est qu'une forme intermédiaire pour former EuL₃³⁺.

4. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons montré que les complexes de stœchiométrie 1 :1 et 1 :2 sont pour la plupart adsorbés à l'interface. Comme Eu³⁺ et LH⁺ sont tous deux présents coté eau de l'interface, la première complexation doit se faire vraisemblablement dans cette zone. A partir de la forme EuL₁n_x^(3-x), le complexe peut être extrait si celui-ci est partiellement ou totalement neutralisé par des NO₃⁻. Il est donc envisageable que plus la concentration en nitrates dans la solution augmente, plus cette forme soit extraite.

Le plus probable est que la complexation d'un deuxième LH⁺ se fasse également à l'interface pour former le complexe EuL₂³⁺ qui est partiellement extrait. Celui-ci l'est plus facilement dans le [BMI][Tf₂N] que dans l'[OMI][Tf₂N], car il est accompagné d'eau pour compléter la coordination à 9 de Eu³⁺. Là encore, les pentes d'extraction semblent indiquer que la forme EuL₂³⁺ est davantage présente dans le [BMI][Tf₂N] que dans l'[OMI][Tf₂N]. Enfin la dernière complexation pourrait se faire soit à l'interface avec LH⁺, soit dans le LI-bulk à partir de L et d'un EuL₂³⁺ extrait. Enfin, nous avons vu que, quel que soit le type de complexe extrait, la neutralité est systématiquement conservée grâce à une réorganisation des ions du LI,

majoritairement entre l'interface et les bulks. L'interface joue non seulement un rôle de « tampon » de charges mais aussi celui de zone de formation la moins improbable du complexe. Dans le prochain chapitre, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'acide nitrique sur la distribution des réactifs et du complexe EuL_3^{3+} , en simulant des solutions contenant explicitement de « l'acide nitrique ».

Bibliographie.

1. Panak, P. J.; Geist, A., Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1199-236.
2. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gady, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (13), 6193-201.
3. Duvail, M.; Guilbaud, P., Understanding the nitrate coordination to Eu^{3+} ions in solution by potential of mean force calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (13), 5840-7.
4. Duvail, M.; Ruas, A.; Venault, L.; Moisy, P.; Guilbaud, P., Molecular dynamics studies of concentrated binary aqueous solutions of lanthanide salts: structures and exchange dynamics, *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (2), 519-30.

Chapitre 4 : Effet de l'acidité sur la distribution des ligands

L, LH^+ et du complexe EuL_3^{3+} aux interfaces

$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$.

Comme expérimentalement l'extraction se fait en présence d'acide, nous nous intéressons dans ce chapitre aux effets que peut avoir l'ajout « d'acide » dans ces solutions, si l'on néglige les réactions de transprotonation.

Table des matières

Introduction	111
1. Méthode.....	112
2. Solutions biphasiques LI/Eau-acide « pures » (sans solutés).....	112
2.1. Intermiscibilités.....	113
2.2. Densités.....	114
2.3. Propriété dynamique : temps de résidence à l'interface.....	115
2.4. Distribution des ions du LI et de l'acide.....	116
3. Distribution du ligand L dans les solutions biphasiques LI/Eau-acide.....	119
4. Distribution du ligand protoné LH^+ dans la solution LI/Eau-acide	120
5. Complexe EuL_3^{3+} , 3 NO_3^- à l'interface LI/Eau-acide.....	122
5.1. Distribution moyenne de 3 complexes.....	122
5.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par EuL_3^{3+}	123
5.3. Comment la neutralité des phases est-elle conservée ?.....	125
Conclusion.....	127
Bibliographie.....	128

Introduction

Expérimentalement, les solutions de déchets nucléaires sont obtenues par dissolution des barres de combustible irradié dans de l'acide nitrique concentré avant leur retraitement. C'est cette solution aqueuse d'acide nitrique qui contient Am^{3+} et Eu^{3+} à l'état de trace. L'extraction (et la séparation) de Am^{3+} et Eu^{3+} se fait donc à partir d'une solution acide¹⁻⁷. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter de l'acide explicite dans nos simulations pour représenter partiellement l'expérience.

Que savons-nous de l'effet de l'acide sur l'extraction avant de commencer les simulations ? Les travaux de *Bhattacharyya et al.*¹ décrits dans l'introduction montrent que l'extraction de Am^{3+} et Eu^{3+} diminue à mesure que la concentration en acide augmente : ainsi dans la solution de $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, D_{Eu} passe de 1 avec 0,1M de HNO_3 à 0,01 avec 1M de HNO_3 . Cette tendance a été confirmée par *Tan et al.*⁵ ainsi que par *Wang et al.*⁸ sur de nombreux dérivés de BTP, puis par *Boltoeva et al.* dans le cadre de l'ANR PROFILE.

Nous avons simulé des solutions biphasiques LI/Eau-acide avec 1M d'acide nitrique (ce qui correspond au pH le plus faible dans les expériences de *Bhattacharyya et al.*). Comme on ne peut pas modéliser le transfert de proton en mécanique classique, on est donc amené à simuler des espèces préformées, afin de donner autant de chances à la forme neutre (HNO_3) de l'acide nitrique qu'à la forme dissociée (H_3O^+ , NO_3^-), nous avons choisi, comme fait précédemment par *Gaillard et al.*⁹, de mettre 50% de la première et 50% de la seconde. A priori, seule la forme dissociée doit être présente dans l'eau à cette concentration. Dans la phase LI, des précédentes simulations de DM faites au laboratoire MSM montrent que c'est surtout la forme neutre HNO_3 qui est extraite dans le LI-bulk⁹. On ne peut non plus exclure que des H_3O^+ soient extraits seuls (sans leur contre-ion) dans le LI, comme montré par des simulations faites avec des ligands TBP⁹. L'ajout de nitrates peut favoriser le complexe associé $\text{Eu}(\text{NO}_3)_n^{3-n}$, qui devrait se rapprocher davantage de l'interface que Eu^{3+} totalement hydraté.

A ce stade, nous nous posons plusieurs questions : Quel est l'effet de l'acide sur l'interface LI/Eau et sur la distribution des solutés (L , LH^+ et EuL_3^{3+}) ? L'acide modifie-t-il la thermodynamique d'extraction du complexe ? Comment les charges de la solution se réorganisent-elles lors de l'extraction (l'ajout d'acide dissocié pouvant perturber la distribution des anions NO_3^- et éventuellement modifier le mécanisme d'extraction) ?

Pour tenter d'y répondre, nous avons d'abord simulé les solutions pures LI/Eau-acide (afin de les comparer aux solutions neutres) puis en présence de L, LH^+ ou EuL_3^{3+} (accompagnées de contre-ions NO_3^-) pour décrire la distribution des solutés. Nous avons ensuite calculé le PMF de transfert d'un EuL_3^{3+} afin d'avoir des valeurs thermodynamiques à comparer à celles obtenues en milieu neutre. Enfin, nous avons comparé la distribution des charges dans les solutions « avant extraction » (supposées similaire à la solution « pure » sans soluté) à celles « après extraction » (en présence de 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^-) pour décrire le mécanisme de réorganisation ionique qui a lieu lors de l'extraction.

1. Méthode

Le **Tableau 25** résume les caractéristiques des solutions acides simulées dans ce chapitre. Toutes les dynamiques « libres » sont simulées pendant 500 ns.

Tableau 25 : Caractéristiques des systèmes simulés.

IL	Soluté	Paires de LI	X Acide ^a	H_2O	Taille de boîte (nm)		Type
					x = y	z	
[BMI][Tf ₂ N]	/	527	104	7800	5,99	14,03	DM
	9 L	527	104	7800	6,07	14,17	DM
	9 LH^+ , 9 NO_3^-	527	104	7800	6,01	14,09	DM
	3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^-	527	104	7800	6,02	14,21	DM
	1 EuL_3^{3+} , 3 NO_3^-	305	27	2208	3,98	14,40	PMF
[OMI][Tf ₂ N]	/	420	104	7800	5,98	14,02	DM
	9 L	420	104	7800	6,05	14,11	DM
	9 LH^+ , 9 NO_3^-	420	104	7800	6,00	14,07	DM
	3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^-	420	104	7800	6,10	14,30	DM
	1 EuL_3^{3+} , 3 NO_3^-	192	28	2164	3,78	13,95	PMF

^a Nombres d'espèces NO_3^- , H_3O^+ et HNO_3 .

2. Solutions biphasiques LI/Eau-acide « pures » (sans solutés).

Avant d'analyser la distribution du ligand ou du complexe en milieu acide, il est nécessaire de caractériser la solution acide sans soluté (considéré comme l'état « avant extraction ») qui nous permettra de reporter les différences avec les solutions sans acide et d'avoir une solution de référence pour analyser la redistribution ionique après extraction en milieu acide.

2.1. Intermiscibilités.

Nous avons tracé la fraction molaire d'eau dans le LI ($X_{\text{eau/LI}}$) et celle des ions des LI dans l'eau ($X_{\text{XMI}^+/\text{eau}}$ et $X_{\text{Tf}_2\text{N}^-/\text{eau}}$) en fonction du temps dans la **Figure 55**. On peut voir que la courbe de $X_{\text{eau/LI}}$ en fonction du temps converge après ≈ 100 ns, et est très proche de la valeur expérimentale des systèmes neutres¹⁰⁻¹¹ (ligne verte) pour les deux LI considérés. $X_{\text{XMI}^+/\text{eau}}$ et $X_{\text{Tf}_2\text{N}^-/\text{eau}}$ convergent après quelques ns et sont légèrement plus élevées que les valeurs expérimentales en milieu neutre¹⁰⁻¹¹, mais ces valeurs sont très faibles et la différence ne correspond qu'à quelques molécules.

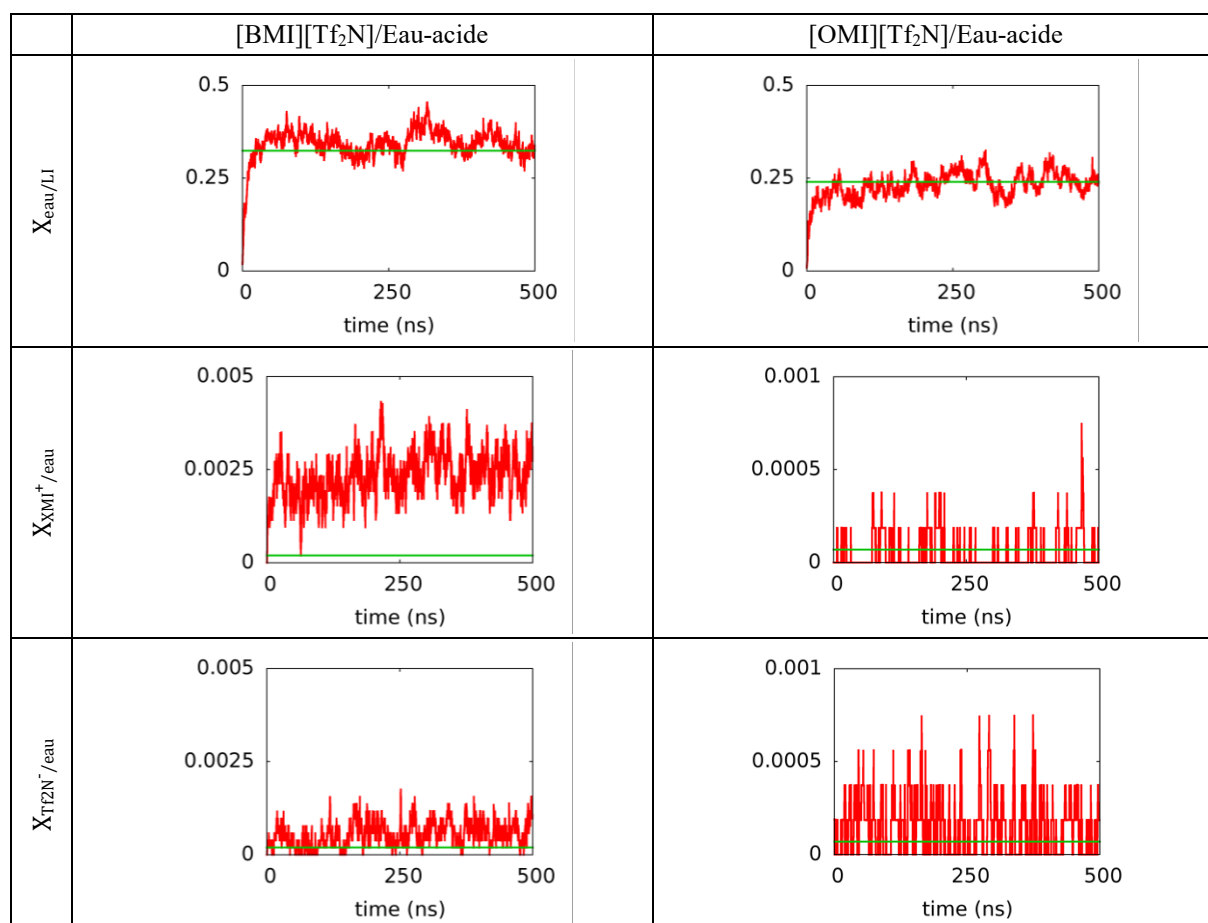


Figure 55 : Fraction molaire de l'eau dans le LI et des ions du LI dans l'eau en fonction du temps (rouge) et valeur expérimentale¹⁰ pour les systèmes sans acide (vert).

On observe quelques différences avec les systèmes biphasiques neutres. $X_{\text{XMI}^+/\text{eau}}$ est plus élevé dans le système [BMI][Tf₂N]/Eau-acide ($14 \cdot 10^{-4}$) que dans le système sans acide ($8 \cdot 10^{-4}$), alors qu'il est similaire avec et sans acide pour l'[OMI][Tf₂N] ($1 \cdot 10^{-4}$). La solubilité de l'eau dans le LI est légèrement plus élevée avec que sans acide, $X_{\text{eau}/[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]} = 0,32$ sans acide et 0,33 avec acide et $X_{\text{eau}/[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]} = 0,21$ sans acide et 0,25 avec acide. Ce résultat est cohérent avec les

résultats de *Gaillard et al.*⁹ montrant que la concentration d'eau dans le [BMI][Tf₂N] augmente avec la concentration d'acide.

2.2. Densités.

Commençons par analyser la distribution de l'acide dans les deux solutions biphasiques. On remarque que les deux situations finales sont très similaires. Les ions H₃O⁺ et NO₃⁻ sont dans l'eau et à l'interface et sont dissociés, alors que les HNO₃ sont majoritairement ($\approx 46\text{-}55\%$) dans les LI-bulks ou à l'interface ($\approx 29\text{-}36\%$) et un peu dans l'eau-bulk ($\approx 15\text{-}18\%$). On peut donc supposer que la phase LI est saturée en HNO₃ car dans l'eau, ceux-ci devraient être dissociés. La forme dissociée H₃O⁺, NO₃⁻ est donc sous-représentée par rapport à la forme HNO₃. Avec l'[OMI][Tf₂N], mais pas avec le [BMI][Tf₂N], on observe un petit pic de concentration de HNO₃ à l'interface (**Figure 56** : courbe verte).

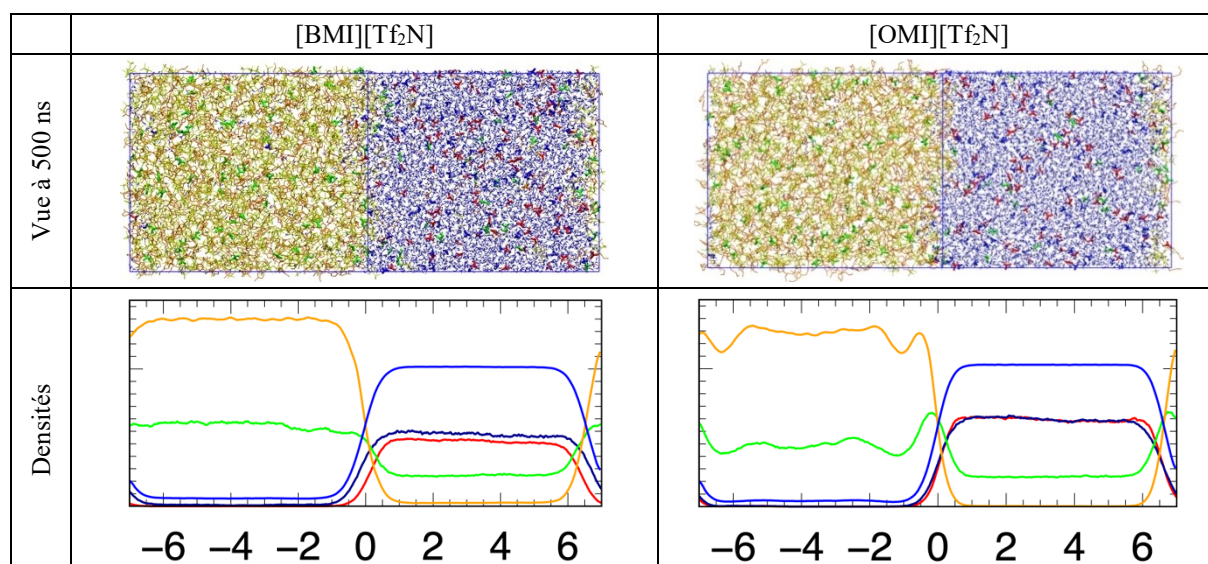


Figure 56 : Solutions biphasique LI/Eau-acide (sans soluté). En haut : Vue à 500 ns. En bas : Densités moyennes de 400 à 500 ns le long de l'axe z (Orange : LI ; Bleu : Eau ; Noir : LH⁺ ; HNO₃ : Vert ; NO₃⁻ : Rouge ; H₃O⁺ : Bleu foncé).

En ce qui concerne la distribution des parties polaires et apolaires des ions du LI et l'orientation de ces ions à l'interface, elles sont comparables à celles dans les systèmes neutres (voir densité de l'imidazolium et des chaînes alkyles, et distribution angulaire **Figure 57**) : les Tf₂N⁻ sont orientés de façon isotrope dans les deux LI. Celle des cations BMI⁺ est aussi isotrope, alors que les OMI⁺ à l'interface pointent l'imidazolium vers l'eau et la chaîne alkyle vers le LI. En deuxième couche de l'interface (après 10 Å) les OMI⁺ tendent à entremêler leurs chaînes alkyles

avec celles de la première couche. On n'observe donc pas d'effet notable de l'acide sur l'orientation du LI à l'interface.

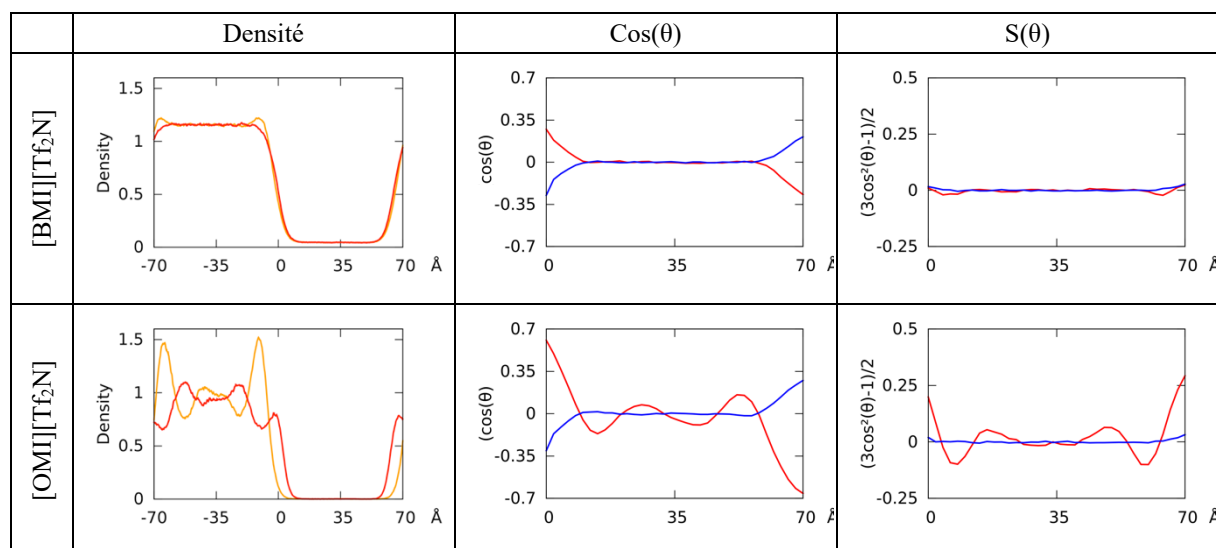


Figure 57 : A gauche : densité des chaînes alkyles de BMI⁺ et OMI⁺ (N_{butyle} ou N_{octyle} en rouge, CH₃_{butyle} ou CH₃_{octyle} en orange). Au centre : cos(θ) A droite : S(θ). θ est l'angle entre la chaîne alkyle (vecteur N-CH₃) et l'interface (en rouge) et entre le vecteur médian de SO₂ (du Tf₂N⁻) et l'interface (en bleu).

2.3. Propriété dynamique : temps de résidence à l'interface.

Afin de tester l'impact de l'acidité sur la dynamique des ions des LI à l'interface, nous avons, comme avec les systèmes « neutres », comparé les positions des ions présents initialement à l'interface (0 ns) avec celles en fin de dynamique (500 ns). La **Figure 58** montre que, comme pour les systèmes neutres, les ions XMI⁺ et Tf₂N⁻ initialement à l'interface ont diffusé dans le bulk de LI et ne restent pas piégés à l'interface.

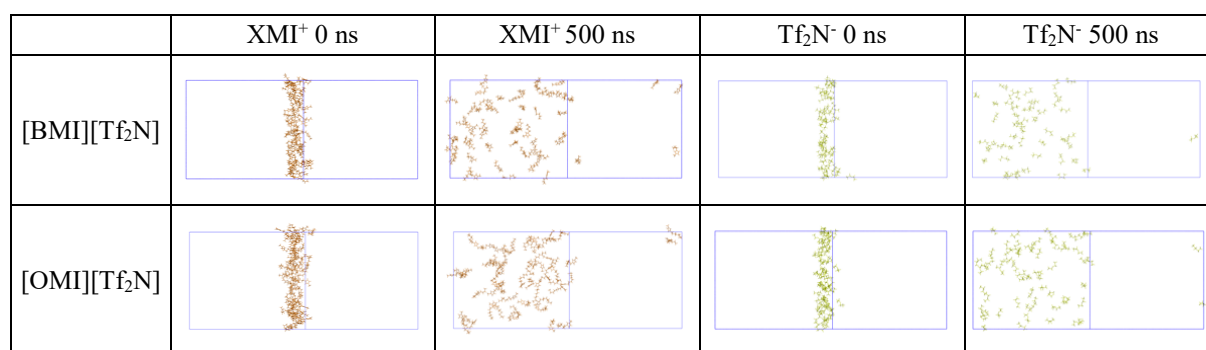


Figure 58 : Systèmes biphasiques LI / Eau-acide. Vues initiales (0 ns) et finales (500 ns) des ions XMI⁺ et Tf₂N⁻ présents initialement à l'interface.

Nous avons aussi reporté le temps de résidence τ_{itf} moyen et maximal de H_2O , XMI^+ et Tf_2N^- à l'interface (**Tableau 26**). Ceux-ci sont aussi comparables à ceux avec les interfaces neutres (voir **Tableau 26**). Les τ_{itf} montrent que l'échange entre l'interface et les bulks est rapide (moins de 1 ns en moyenne). Le temps de résidence moyen des ions des LI à l'interface est environ le double de celui de l'eau. On remarque aussi que de 400 à 500 ns, aucun ion du LI n'est resté plus de 27 ns à l'interface, ce qui montre aussi qu'il y a un échange « rapide » des ions XMI^+ et Tf_2N^- entre l'interface et le bulk de LI. On voit aussi que pour les cations XMI^+ , l'échange entre l'interface et le bulk est légèrement plus rapide ($\tau_{\text{itf}}[\text{XMI}^+] = 0,4$ ns) que pour les anions ($\tau_{\text{itf}}[\text{Tf}_2\text{N}^-] = 0,5$ ns et 0,6 ns respectivement pour les Tf_2N^- du $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et de l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$).

Tableau 26 : Temps de résidence τ_{itf} moyen (et maximal entre parenthèse) en ns des ions du LI à l'interface LI/Eau-acide et LI/Eau-neutre de la boîte standard.

	[BMI][Tf ₂ N]/Eau		[OMI][Tf ₂ N]/Eau	
	XMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	XMI ⁺	Tf ₂ N ⁻
Avec acide	0,4 (13)	0,5(20)	0,4 (25)	0,6 (27)
Sans acide	0,4 (19)	0,5 (24)	0,6 (52)	0,7 (42)

2.4. Distribution des ions du LI et de l'acide.

L'analyse de la distribution des charges dans les solutions montre que chacune des phases bulk ainsi que l'interface sont totalement neutres même avec une largeur d'interface $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$ nm, ce qui n'était pas toujours le cas avec la solution neutre.

La répartition des ions OMI^+ et Tf_2N^- dans les différents domaines de la boîte est pratiquement la même que celle des solutions neutres (**Tableau 27** et **Tableau 28**). Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, comme dans les solutions neutres, on observe dans l'eau un excès de cations BMI^+ par rapport aux anions. Celui-ci est cependant plus important avec que sans acide. Ce gain d'environ 5 BMI^+ provient de cations qui ont migré depuis le bulk de LI. Nos simulations sont tout à fait en accord avec des tendances expérimentales¹² et observées depuis par *Boltoeva et al.* : en dosant séparément les cations et les anions dans l'eau, ils confirment que, quand la concentration d'acide augmente, la quantité d'anions dans l'eau est constante alors que la quantité de cations augmente (**Figure 59**). Avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, cette tendance bien que plus faible est aussi observée (0 ± 0 OMI^+ dans l'eau neutre et 1 ± 1 OMI^+ dans l'eau-acide).

Tableau 27 : Système biphasique [BMI][Tf₂N]/Eau-acide « pur » (sans soluté). Nombre d'espèces dans chaque phase et à l'interface (Moyennes de 400 à 500 ns). Les valeurs pour l'interface [BMI][Tf₂N]/Eau-neutre sont en italique.

	NO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	HNO ₃	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	H ₂ O	Charge totale	X _{LI/eau}	X _{eau/LI}
Bulk LI	0±0 /	2±1 /	57±5 /	385±4 <i>391±3</i>	387±4 <i>391±3</i>	191±25 <i>186±24</i>	0±4 <i>0±3</i>	14*10 ⁻⁴ <i>8*10⁻⁴</i>	0,33 <i>0,32</i>
Interface	30±3 /	36±3 /	30±4 /	130±4 <i>130±4</i>	136±4 <i>133±4</i>	2497±51 <i>2612±47</i>	0±4 <i>-3±4</i>		
Bulk Eau	75±4 /	67±4 /	16±4 /	11±3 <i>6±2</i>	3±2 <i>3±2</i>	5118±36 <i>5394±30</i>	0±4 <i>3±2</i>		

Tableau 28 : Système biphasique [OMI][Tf₂N]/Eau-acide « pur » (sans soluté). Nombre d'espèces dans chaque phase et à l'interface (Moyennes de 400 à 500 ns). Les valeurs pour l'interface [OMI][Tf₂N]/Eau-neutre sont en italique.

	NO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	HNO ₃	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	H ₂ O	Charge totale	X _{LI/eau}	X _{eau/LI}
Bulk LI	0±0 /	0±0 /	48±5 /	304±3 <i>305±3</i>	304±3 <i>305±3</i>	103±14 <i>82±10</i>	0±3 <i>0±3</i>	1*10 ⁻⁴ <i>1*10⁻⁴</i>	0,25 <i>0,21</i>
Interface	31±3 /	31±3 /	37±4 /	115±3 <i>115±3</i>	115±3 <i>114±3</i>	2407±44 <i>2530±43</i>	0±3 <i>1±3</i>		
Bulk Eau	73±4 /	73±4 /	19±4 /	1±1 <i>0±0</i>	1±1 <i>1±1</i>	5288±23 <i>5665±19</i>	0±4 <i>-1±1</i>		

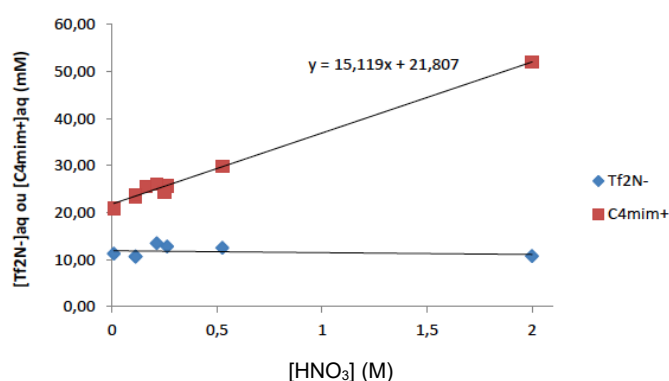


Figure 59 : Système biphasique [BMI][Tf₂N]/Eau : dosage des ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ dans la phase aqueuse en fonction de la concentration (en M) de HNO₃ dans l'eau

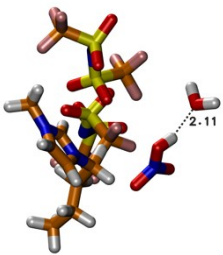
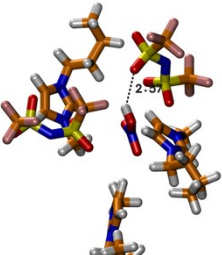
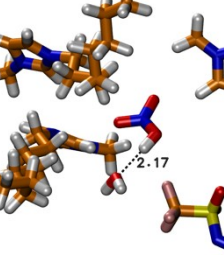
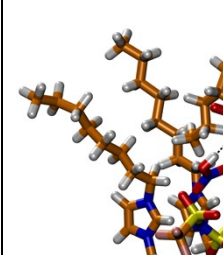
Si l'excès de cations dans l'eau augmente, comment expliquer que toutes les phases restent neutres ? Pour cela, nous avons analysé la distribution de l'acide dans la solution (**Tableau 27** et **Tableau 28**). On confirme que la majorité des HNO₃ sont dans les LI (57 ± 5 dans le [BMI][Tf₂N] et 48 ± 5 dans le [OMI][Tf₂N]), et qu'il y en a davantage avec le [BMI][Tf₂N] qu'avec le [OMI][Tf₂N]. Cela s'explique par la solvation des HNO₃ dans les LI (dessin et analyse des RDF **Tableau 29**). Ils forment en majorité une liaison hydrogène H_{HNO3}-O_{H2O} avec l'eau présente dans la phase LI, ou en moindre proportion avec les oxygènes du Tf₂N⁻. Comme le [BMI][Tf₂N] est plus hygroscopique que l'[OMI][Tf₂N], les HNO₃ y sont mieux solvatés.

Dans l'eau, HNO_3 forme quasi-exclusivement des liaisons hydrogène avec l'eau ($\text{H}_{\text{HNO}_3}\text{-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ou $\text{O}_{\text{HNO}_3}\text{-H}_{\text{H}_2\text{O}}$).

En ce qui concerne les ions H_3O^+ et NO_3^- , ils sont distribués différemment selon le LI. Dans la phase aqueuse de la solution $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ l'excès de charges positives des cations BMI^+ (11 ± 3) par rapport aux Tf_2N^- (3 ± 2) est exactement compensé par un excès de charges négatives des NO_3^- (75 ± 4) par rapport aux H_3O^+ (67 ± 4). Dans le bulk $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 2 H_3O^+ sont extraits. Le reste des ions de l'acide sont donc à l'interface : on trouve un excès de H_3O^+ (36 ± 3) par rapport aux NO_3^- (30 ± 3), ce qui compense totalement l'excès de Tf_2N^- (136 ± 4) par rapport aux BMI^+ (130 ± 4) dans cette phase.

En ce qui concerne la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$, il n'y a pas dans l'eau-bulk de différence entre le nombre de cations OMI^+ (1 ± 1) et d'anions Tf_2N^- (1 ± 1), c'est aussi le cas des ions de l'acide (73 ± 4 NO_3^- et H_3O^+). Ceux-ci sont aussi dans les mêmes proportions à l'interface et ne sont pas extraits dans l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. L'acide se distribue donc de façon à neutraliser chacune des phases.

Tableau 29 : Solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ « pures » (sans solutés). Caractéristiques du premier pic de la RDF autour du proton du HNO_3 : position du maximum (en Å), distance du minimum (en Å) et intégration entre parenthèse. En bas : vues instantanées.

[BMI][Tf ₂ N]/Eau-acide		[OMI][Tf ₂ N]/Eau-acide	
$\text{H}_{\text{HNO}_3}\text{..O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_{\text{HNO}_3}\text{..O}_{\text{Tf}_2\text{N}}$	$\text{H}_{\text{HNO}_3}\text{..O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_{\text{HNO}_3}\text{..O}_{\text{Tf}_2\text{N}}$
2,2 : 2,8 (0,7)	2,3 : 3,2 (0,2)	2,2 : 2,8 (0,7)	2,3 : 3,3 (0,2)
			

3. Distribution du ligand L dans les solutions biphasiques LI/Eau-acide.

Comme avec les systèmes neutres, on a simulé 9 L dans les systèmes [BMI][Tf₂N]/Eau-acide et [OMI][Tf₂N]/Eau-acide initialement positionnés dans les différentes parties de la boîte (3 dans le LI-bulk, 3 dans l'eau-bulk et 3 à l'interface).

Les trajectoires de 0 ns (en rouge) à 500 ns (en bleu) d'un L placé initialement dans le LI-bulk, à l'interface ou dans l'eau-bulk (**Figure 60**) montrent les mêmes tendances avec les deux LI : les L positionnés initialement dans le LI vont y diffuser en ne passant que transitoirement à l'interface. Les L placés à l'interface ou dans l'eau vont rapidement être extraits dans le LI et y rester, en ne faisant là encore que de rares passages transitoires à l'interface. Les trajectoires dans la solution [BMI][Tf₂N]/Eau-acide sont comparables.

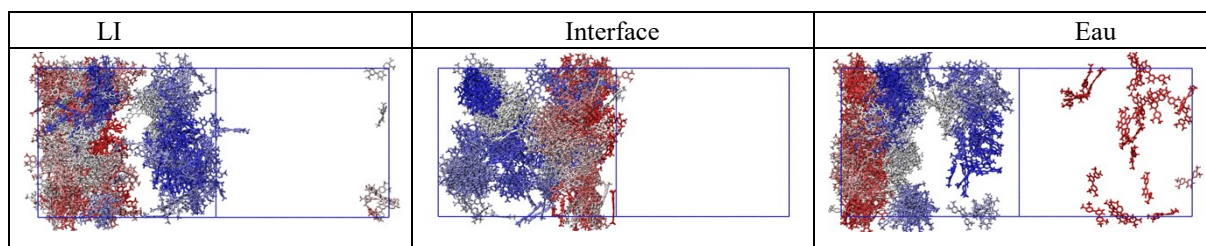


Figure 60 : Solution de 9 L dans [OMI][Tf₂N]/Eau-acide : Trajectoire de 0 ns (en rouge) à 500 ns (en bleu) d'un L initialement positionné dans le bulk LI (à gauche), à l'interface (au milieu), dans le bulk eau (à droite).

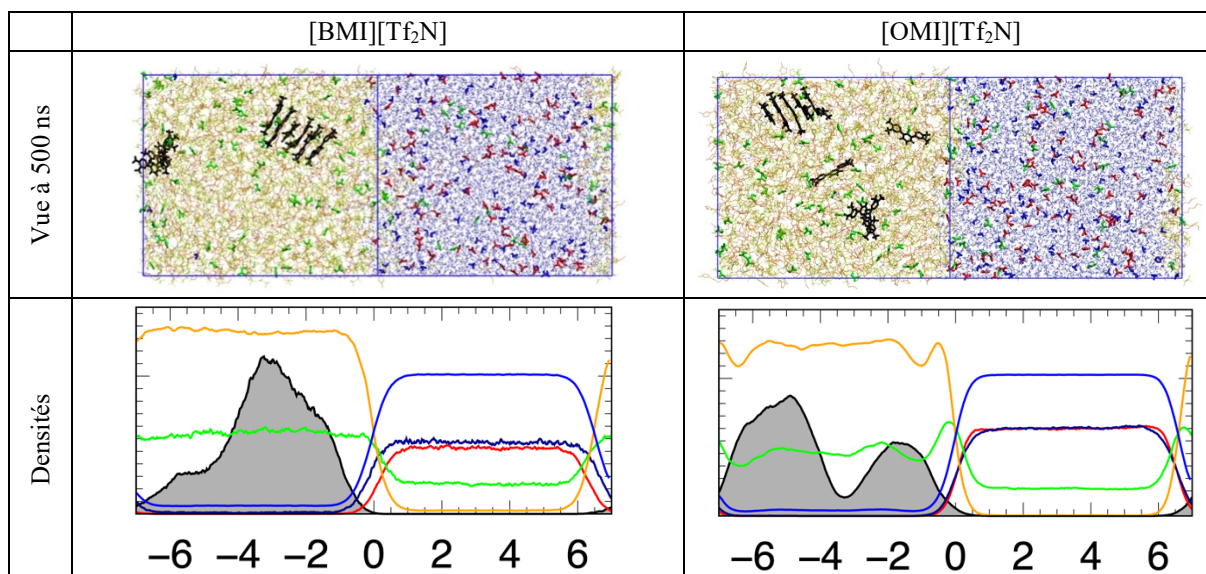


Figure 61 : Solution de 9 L aux interfaces [BMI][Tf₂N] / Eau-acide et [OMI][Tf₂N]/Eau-acide. En haut : Vue à 500 ns. En bas : Densités moyennes de 400 à 500 ns le long de l'axe z (Orange : LI ; Bleu : Eau ; Noir : L ; HNO₃ : Vert ; NO₃⁻ : Rouge ; H₃O⁺ : Bleu foncé).

Les vues finales ainsi que les courbes de densité de la **Figure 61** confirment les observations faites sur les trajectoires. Les L (courbe noire) ne sont présents que dans le LI-bulk. De plus, le temps de résidence maximal d'un L à l'interface, enregistré de 400 à 500 ns, est de moins de 10 ns pour chacun des systèmes. L n'est donc pas présent dans les mêmes zones que Eu^{3+} , ce qui rend leur rencontre pour complexation très peu probable en milieu acide. Nous allons alors à nouveau simuler la forme protonée du ligand (LH^+), qui est dans les systèmes acides plus présents que la forme neutre et qui, même sans acide explicite, était déjà d'avantage présent à l'interface que L.

4. Distribution du ligand protoné LH^+ dans la solution LI/Eau-acide

Nous avons donc simulé 9 LH^+ , NO_3^- dans les mélanges $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$. Si l'on suit les trajectoires des 9 LH^+ dans la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ du rouge (0 ns) au bleu (500 ns) de la **Figure 62**, on voit que les 3 LH^+ initialement positionnés dans le LI diffusent en majorité entre le LI bulk et les interfaces. Ils passent aussi transitoirement dans l'eau. Les 3 LH^+ initialement placés à l'interface ont diffusé d'une interface à l'autre en passant par la phase aqueuse. Ces LH^+ n'ont que très peu diffusé dans le LI-bulk. Enfin les LH^+ commençant dans l'eau ont rapidement diffusé vers une interface puis ont échangé entre les deux interfaces en passant transitoirement par l'eau. Ils ont souvent diffusé dans le LI-bulk, mais en restant proches de la zone interfaciale.

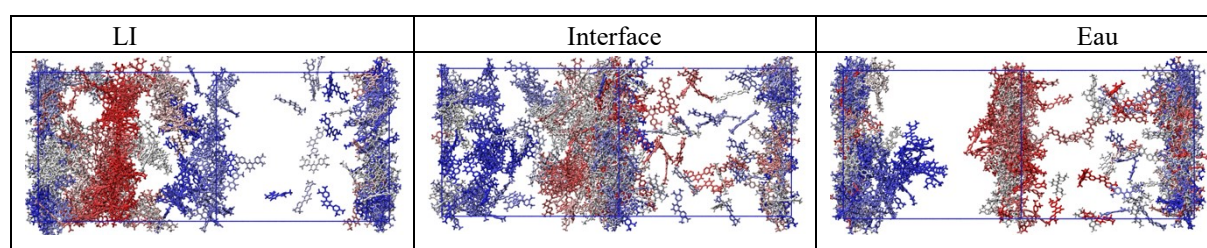


Figure 62 : Solution de 9 LH^+ , 9 NO_3^- dans $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$. Trajectoire de 0 ns (en rouge) à 500 ns (en bleu) d'un LH^+ initialement positionné dans le bulk LI (à gauche), à l'interface (au milieu), dans le bulk eau (à droite).

En regardant plus en détail la solvatation des LH^+ quand ils sont présents dans la zone interfaciale, on observe qu'ils sont solvatés de plusieurs façons selon leur position z précise (comme en milieu neutre, Chapitre 2) : les LH^+ peuvent donc être solvatés uniquement par du

LI (comme dans le LI-bulk), ou uniquement par de l'eau, ou par un mélange des deux solvants (**Figure 64**).

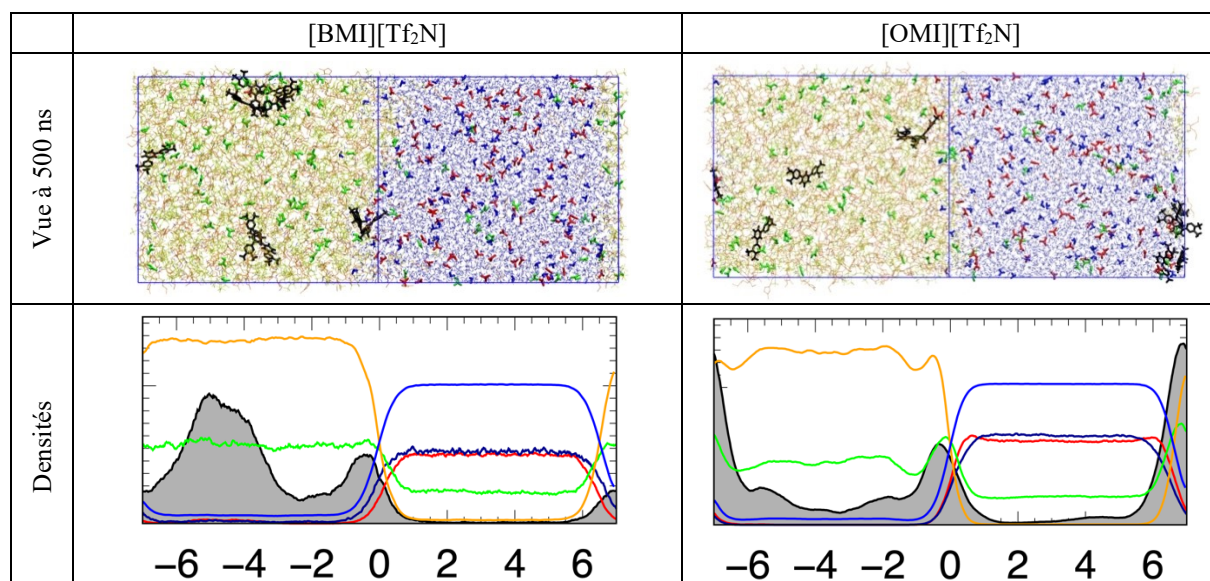


Figure 63 : Solution de 9 LH⁺, 9 NO₃⁻ dans les systèmes biphasiques [BMI][Tf₂N] / Eau-acide et [OMI][Tf₂N]/Eau-acide. En haut : Vue à 500 ns. En bas : Densités moyennes de 400 à 500 ns le long de l'axe z (Orange : LI ; Bleu : Eau ; Noir : LH⁺ ; HNO₃ : Vert ; NO₃⁻ : Rouge ; H₃O⁺ : Bleu foncé).

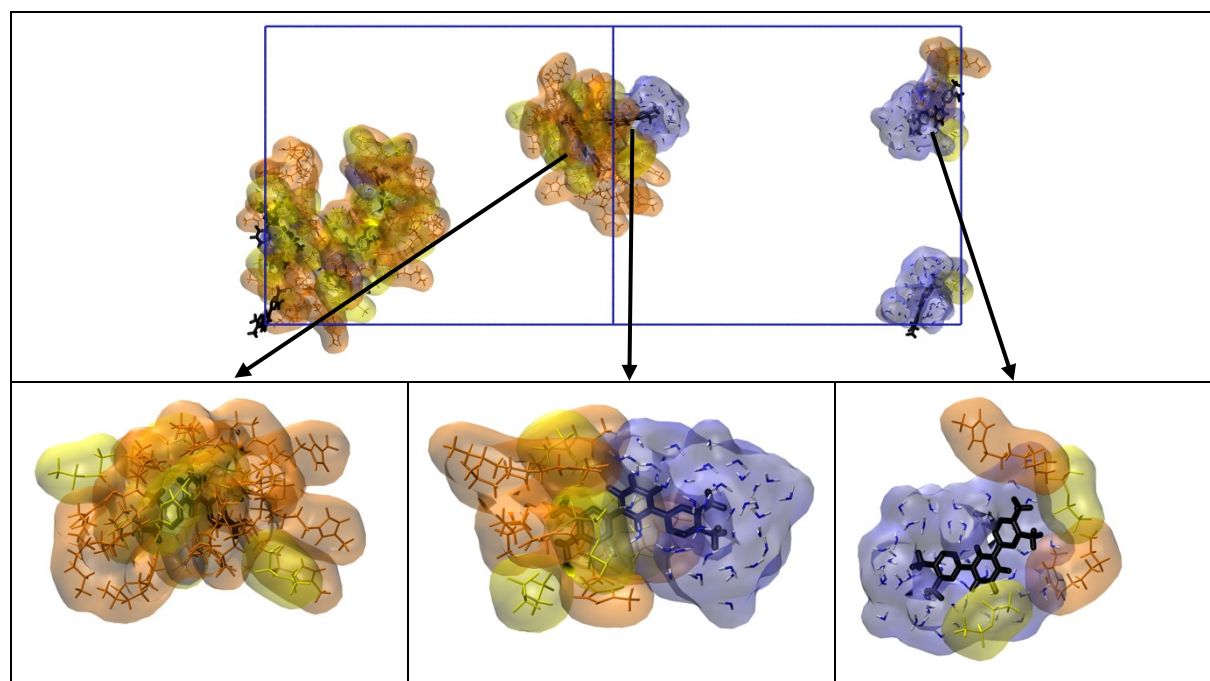


Figure 64 : 9 LH⁺, 9 NO₃⁻ dans la solution biphasique [OMI][Tf₂N]/Eau-acide. Solvation des LH⁺ à 5 Å selon la position précise du LH⁺ à l'interface (OMI⁺ en orange, Tf₂N⁻ en jaune et H₂O en bleu).

Les LH^+ diffusent plus souvent dans le LI-bulk avec $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qu'avec $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ où ils sont plus concentrés à l'interface, comme montré sur les vues finales et les densités de la **Figure 63**.

En ce qui concerne l'acide, on observe que, comme en milieu neutre, aucun NO_3^- n'est présent avec les LH^+ dans le LI-bulk. Les LH^+ sont davantage présents à l'interface de $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ qu'à l'interface $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et attirent des NO_3^- de l'eau vers l'interface : on observe une légère bosse à l'interface sur la densité des nitrates (en rouge). Les HNO_3 (en vert) sont plus concentrés à l'interface de $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qu'à celle de $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

5. Complexe EuL_3^{3+} , 3 NO_3^- à l'interface LI/Eau-acide.

5.1. Distribution moyenne de 3 complexes.

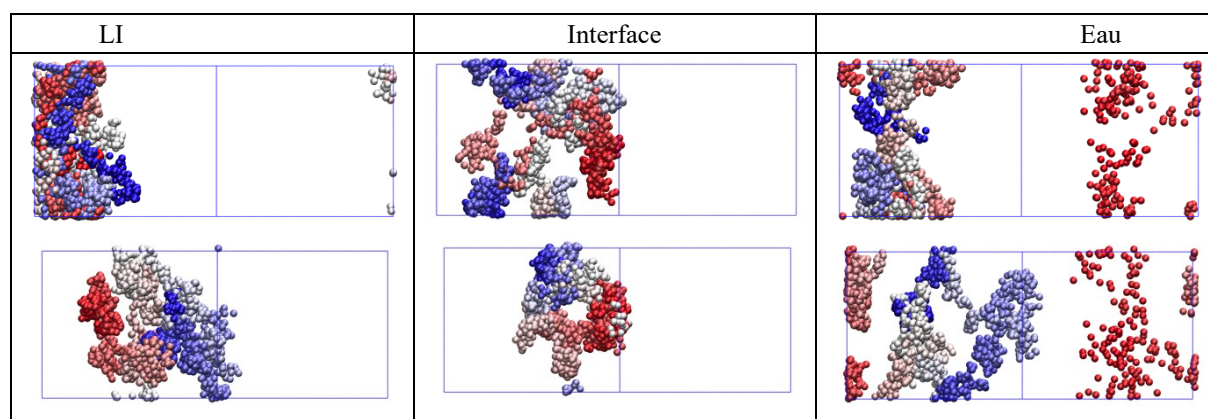


Figure 65 : 3 EuL_3^{3+} , 3 NO_3^- dans les solutions biphasiques $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ (en haut) et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ (en bas). Trajectoire de 0 ns (en rouge) à 500 ns (en bleu) de l' EuL_3^{3+} initialement positionné dans le bulk LI (à gauche), à l'interface (au milieu) et dans le bulk eau (à droite).

Comme pour les systèmes neutres, nous avons simulé 3 complexes EuL_3^{3+} et leurs 9 contre-ions NO_3^- dans les systèmes acides. Les trajectoires des complexes en fonction du temps (**Figure 65**), montrent que quelle que soit la position de départ du complexe, il est extrait dans le LI-bulk des deux LI. On y observe aussi, uniquement avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, des passages transitoires à l'interface, comme dans les systèmes neutres : voir les vues finales ainsi que les courbes de densités (en noir et en violet) de la **Figure 66**.

De plus, sur les vues finales ainsi que sur les densités, on voit que, comme sans acide, tous les complexes sont extraits dans les LI sans leurs contre-ions NO_3^- . On s'attend alors à une

redistribution des autres espèces chargées pour compenser partiellement les 9 charges positives du LI-bulk et les 9 charges négatives de l'eau-bulk.

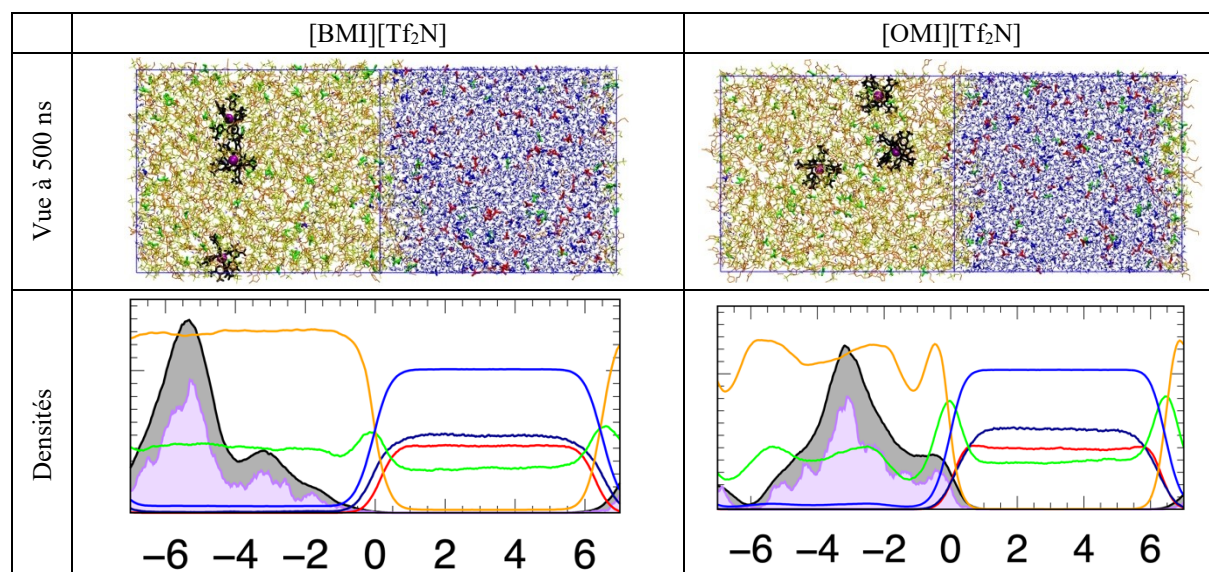


Figure 66 : 3 EuL₃³⁺, 9 NO₃⁻ dans les solutions biphasiques [BMI][Tf₂N]/Eau-acide et [OMI][Tf₂N]/Eau-acide. En haut : Vue à 500 ns. En bas : Densités moyennes de 400 à 500 ns le long de l'axe z (Orange : LI ; Bleue : Eau ; Noir : L ; Violet : Eu ; HNO₃ : Vert ; NO₃⁻ : Rouge ; H₃O⁺ : Bleu foncé).

5.2. Aspects énergétiques du franchissement de l'interface par EuL₃³⁺.

Les courbes de ΔA_z (**Figure 67**) montrent que EuL₃³⁺ préfère la phase LI-bulk, d'environ 11 kcal.mol⁻¹ pour le [BMI][Tf₂N] et de 9,5 kcal.mol⁻¹ pour le [OMI][Tf₂N], ce qui confirme sa préférence pour les phases LI plutôt que pour la phase eau. En parallèle, on observe que le complexe interagit mieux avec les solvants dans la phase LI que dans la phase eau ($\Delta E_{LI-Eau} = -520$ kcal.mol⁻¹ pour le [BMI][Tf₂N] et -255 kcal.mol⁻¹ pour l'[OMI][Tf₂N]) **Tableau 30**.

Cependant, en ce qui concerne les tendances expérimentales sur l'efficacité de l'extraction, celles-ci ne sont pas expliquées par nos résultats. En effet, expérimentalement, D_{Eu} est plus faible avec le [BMI][Tf₂N] qu'avec l'[OMI][Tf₂N], ce qui montre que le transfert de l'eau vers le LI est plus exergonique dans les LI à longues chaînes, alors que nos calculs supposent le contraire (ΔA_{Tr} plus favorable dans le [BMI][Tf₂N] que dans l'[OMI][Tf₂N]).

La préférence expérimentale pour l'[OMI][Tf₂N] par rapport au [BMI][Tf₂N] est peut-être due à l'extraction à pH acide de complexes de stoechiométries différentes selon le LI : Par exemple EuL₂n₁²⁺ pour le [BMI][Tf₂N] et EuL₃³⁺ pour l'[OMI][Tf₂N].

L'ajout d'acide semble aussi ne pas avoir d'impact sur la thermodynamique d'extraction de EuL_3^{3+} car les valeurs obtenues avec acide sont semblables à celles obtenues dans le Chapitre 2 sans acide (12 kcal.mol^{-1} pour le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et de 9 kcal.mol^{-1} pour le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$). La simulation d'acide à distribution fixe n'induit donc pas de différence notable dans la distribution des solutés. Il est clair cependant que l'acidité doit faire varier les concentrations de L et LH^+ , et la redistribution des ions NO_3^- , H_3O^+ , XMI^+ , Tf_2N^- .

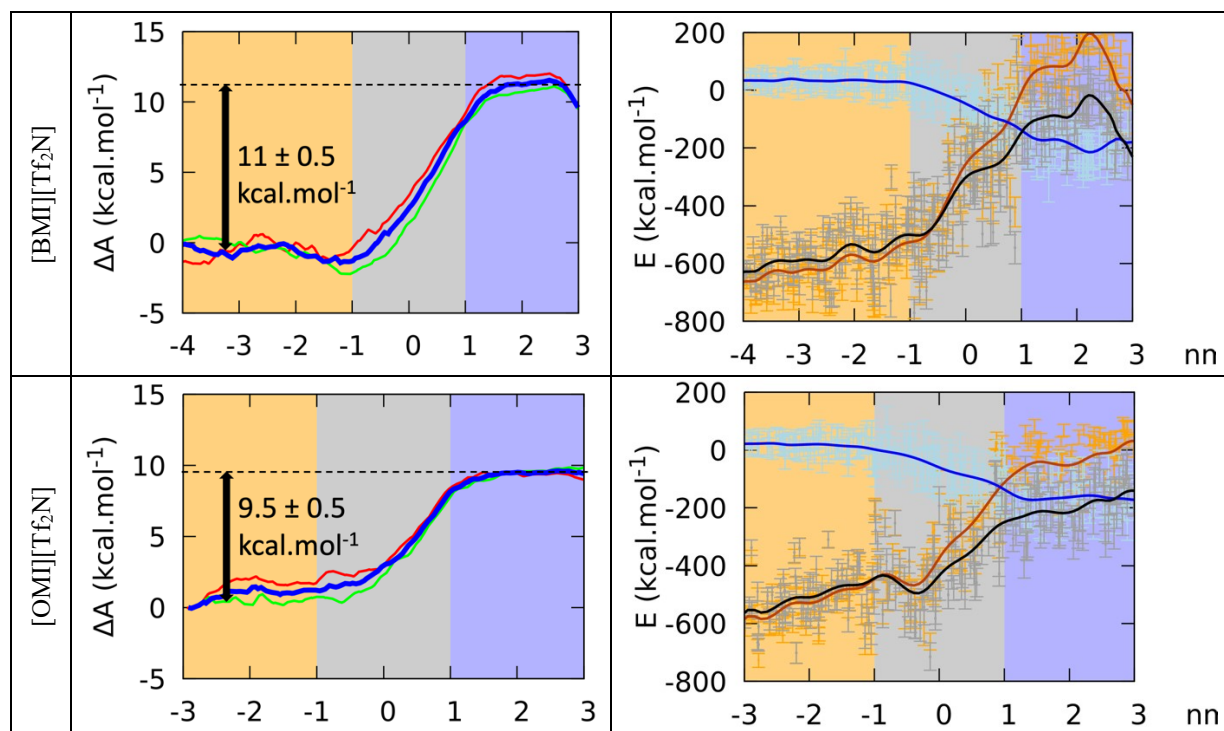


Figure 67 : PMF de transfert de EuL_3^{3+} , 3 NO_3^- dans $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$. A gauche, $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). A droite, $E_{S/\text{LI}}$ (en orange), $E_{S/\text{Eau}}$ (en bleu) et $E_{S/(\text{LI}+\text{Eau})}$ (en noir) les barres d'incertitudes sont en gris clair.

Tableau 30 : Énergies d'interaction soluté/solvant ($E_{S/(\text{LI}+\text{Eau})} = E_{S/\text{LI}} + E_{S/\text{Eau}}$) aux extrémités du PMF, pour $S = \text{EuL}_3^{3+}$ dans le LI (position : LI-bulk) et dans l'eau (position : Eau-bulk). $\Delta E_{\text{LI-Eau}}$ est la différence d'interaction entre les deux phases (valeurs en kcal.mol^{-1}).

$S = \text{EuL}_3^{3+}$	Position : LI-Bulk		Position : Eau-Bulk		$\Delta E_{\text{LI-Eau}}$	
	$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	$[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$
$E_{S/\text{LI}}$	-641 ± 67	-548 ± 81	91 ± 12	-23 ± 77	-732 ± 67	-525 ± 81
$E_{S/\text{Eau}}$	34 ± 16	16 ± 25	-178 ± 51	-167 ± 44	212 ± 51	183 ± 44
$E_{S/(\text{LI}+\text{Eau})}$	-607 ± 48	-532 ± 61	-87 ± 35	-277 ± 61	-520 ± 48	-255 ± 61

5.3. Comment la neutralité des phases est-elle conservée ?

Comme en milieu neutre, lors du transfert de EuL_3^{3+} , les NO_3^- restent systématiquement dans l'eau. La phase LI contient donc une charge $9+$ et l'eau $9-$. Se pose la question de la neutralité de chacune des phases.

Pour cela, nous avons comparé la distribution des espèces chargées des solutions acides pures « avant extraction » (que l'on suppose être la même que celle d'une solution avec les 9 L dans le LI et les 3 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ dans l'eau) à celle de la situation « après extraction » de EuL_3^{3+} (moyennée sur les 100 dernières ns) de la solution où les 3 EuL_3^{3+} sont dans le LI. Ces comparaisons ont été faites dans la grande boîte ($V = 4^2 \times 50 \text{ nm}^3$) avec une interface large $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 3 \text{ nm}$ uniquement pour EuL_3^{3+} (**Tableau 31**) et dans la boîte standard ($V = 6^2 \times 14 \text{ nm}^3$) avec une interface $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1 \text{ nm}$ pour L, LH^+ et EuL_3^{3+} (**Tableau 32**).

- **Grande Boîte**

Comment s'effectue alors la neutralisation des charges en milieu acide ? On remarque qu'avant et après extraction, avec les deux LI, toutes les phases sont neutres. Une réorganisation des ions a donc eu lieu.

Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, dans l'eau bulk, on n'observe pas de changement du nombre de BMI^+ avant et après extraction. On observe une migration des Tf_2N^- de l'eau vers l'interface et un réarrangement des NO_3^- et H_3O^+ entre l'interface et l'eau bulk pour neutraliser l'eau bulk. Dans le LI-bulk, c'est majoritairement une migration de 8 BMI^+ vers l'interface (ainsi que le gain d'un Tf_2N^-) qui permet de neutraliser la charge des 3 EuL_3^{3+} .

Avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, dans le LI-bulk, on observe toujours une redistribution des NO_3^- et H_3O^+ entre l'interface et l'eau-bulk. En revanche, comme la solution « avant extraction » ne contenait pas de Tf_2N^- , ils ne peuvent pas migrer vers l'interface. A la place, on observe une migration de 2 OMI^+ du LI-bulk vers l'eau-bulk ce qui est surprenant étant donné qu'ils sont plus hydrophobes que des BMI^+ , et que l'on n'observe pas de migration de BMI^+ vers l'eau-bulk avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Côté LI, la charge des complexes est compensée par une perte de 2 OMI^+ et un gain de 8 Tf_2N^- provenant de l'interface.

Ainsi, avec les deux LI, la compensation de charges dans le LI-bulk s'effectue majoritairement via une redistribution d'ions du LI entre l'interface et le bulk et côté eau-bulk, via une redistribution des ions de l'acide entre l'interface et le bulk. Ce résultat confirme le rôle de « tampon » de charge de l'interface que nous avons montré au Chapitre 2.

Tableau 31 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. 3 Eu(BTP)₃³⁺, 9 NO₃⁻ dans les solutions LI/Eau et solutions de référence « avant extraction » LI/Eau-acide pures.

		[BMI][Tf ₂ N]/Eau-acide						[OMI][Tf ₂ N]/Eau-acide					
		S	NO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	S	NO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
LI-bulk	3 EuL ₃ ³⁺	3±0	1±1	1±1	594±3	603±3	0±3	3±0	0±0	1±0	357±2	367±2	0±2
	pure	/	0±0	2±1	602±3	604±3	0±3	/	0±0	0±0	359±2	359±2	0±2
Interface	3 EuL ₃ ³⁺	0±0	42±3	45±4	183±3	186±3	0±4	0±0	44±3	36±3	136±2	128±2	0±3
	pure	/	37±3	41±3	175±3	179±3	0±3	/	36±2	36±2	136±2	136±2	0±2
Eau-bulk	3 EuL ₃ ³⁺	0±0	134±5	122±5	14±2	2±1	0±5	0±0	133±3	131±3	2±1	0±0	0±3
	pure	/	130±5	124±4	14±3	8±2	0±5	/	132±3	132±2	0±0	0±1	0±3

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^b V = 4²*50 nm³ et Δz_{iff} = ±3nm.

• Boite Standard

Pour comparaison, nous avons fait la même analyse dans la boîte standard avec un Δz_{iff} = ± 1 nm. Dans le système [BMI][Tf₂N]/Eau-acide, on observe le même nombre de BMI⁺ dans le LI-bulk ou dans l'eau-bulk que dans la solution acide « pure » (sans soluté). Les 9 charges positives apportées par les complexes sont, cette fois, majoritairement compensées par des Tf₂N⁻ (≈ 6) venus de l'eau-bulk (≈ 2) et de l'interface (≈ 4). Coté eau, la perte de 2 Tf₂N⁻ n'est pas suffisante pour compenser la charge 9- des NO₃⁻ : on observe alors une réorganisation des ions NO₃⁻ et H₃O⁺ entre l'interface et l'eau-bulk, de façon à conserver la neutralité des charges dans les différentes parties de la solution.

Dans la solution [OMI][Tf₂N]/Eau-acide, coté LI, après extraction, le bulk a perdu ≈ 2 OMI⁺ (qui ont migré vers l'interface) et a gagné ≈ 6 Tf₂N⁻ qui proviennent de l'interface et de l'eau-bulk. Aucun NO₃⁻ ou H₃O⁺ n'était présent avant ou après extraction. Coté eau, on observe la perte d'un Tf₂N⁻ et d'un OMI⁺ : la compensation de charge dans l'eau ne se fait donc pas intervenir d'ions du LI. Ce sont là encore les ions de l'acide qui se redistribuent entre le bulk et l'interface afin de conserver la neutralité de l'eau.

Ainsi, bien qu'on observe une différence entre la « grande boîte » et la « boîte standard » pour l'espèce neutralisant le [BMI][Tf₂N]-bulk, la conclusion reste la même pour les deux LI : pour neutraliser chacune des phases, les ions des LI se redistribuent entre l'interface et le LI-bulk et les ions de l'acide entre l'interface et l'eau-bulk.

A titre de vérification, nous avons aussi comparé la distribution des charges pour les solutions contenant 9 L (ligne d du **Tableau 32**) ou 9 LH⁺, 9 NO₃⁻ (ligne e du **Tableau 32**). Avec les 9 L, on observe quasiment aucune redistribution des charges, ce qui est attendu étant donné que le soluté L n'est pas chargé.

Avec les 9 LH⁺, ceux-ci étant (comme le complexe) extraits sans leur contre-ions, on observe une redistribution similaire à celle observé avec les 3 EuL₃³⁺. Dans le LI-bulk ce sont les ions des LI qui se redistribuent majoritairement entre le LI et l'interface afin de compenser la charge positive et, côté eau, c'est la redistribution des ions de l'acide entre l'interface et l'eau-bulk qui permet de compenser les charges négatives des contre-ions.

Tableau 32 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. Solutions de : d) 9 BTP, e) 9 BTPH⁺, 9 NO₃⁻ ou f) 3 Eu(BTP)₃³⁺, 9 NO₃⁻ dans les solutions LI/Eau. g) : Solutions de référence LI/Eau-acide « pures ».

			[BMI][Tf ₂ N]/Eau-acide						[OMI][Tf ₂ N]/Eau-acide					
			S	NO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	XMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	S	NO ₃ ⁻	H ₃ O ⁺	XMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
LI-bulk	d)	9 L	9±1	0±0	1±1	387±4	388±4	0±4	8±1	0±0	0±0	306±3	305±3	1±3
	e)	9 LH ⁺	7±1	2±0	3±1	382±4	390±3	0±4	3±1	0±0	0±0	305±3	308±3	0±3
	f)	3 EuL ₃ ³⁺	3±0	0±0	1±3	384±3	393±3	0±3	3±0	0±0	0±0	302±3	310±3	1±3
	g)	pure	/	0±0	2±1	385±4	387±4	0±4	/	0±0	0±0	304±3	304±3	0±3
Interface	d)	9 L	0±0	28±3	30±4	128±4	136±4	-1±4	1±1	31±3	31±3	114±3	114±3	0±3
	e)	9 LH ⁺	1±1	32±3	33±3	131±4	135±4	0±4	6±1	37±3	29±3	114±3	112±3	0±3
	f)	3 EuL ₃ ³⁺	0±0	32±4	33±4	130±4	132±4	0±4	0±0	35±3	27±3	118±3	110±3	0±3
	g)	pure	/	29±3	36±3	130±4	136±4	0±4	/	31±3	31±3	115±3	115±3	0±3
Eau-bulk	d)	9 L	0±0	75±4	66±4	12±3	3±2	0±4	0±0	73±3	73±3	0±1	1±1	-1±3
	e)	9 LH ⁺	0±0	80±4	68±4	13±3	2±1	0±0	0±0	76±4	76±4	1±1	1±1	0±4
	f)	3 EuL ₃ ³⁺	0±0	81±3	70±3	11±2	1±1	0±3	0±0	77±4	76±4	0±1	0±1	-1±4
	g)	pure	/	75±4	67±4	11±3	3±2	0±4	/	73±4	73±4	1±1	1±1	0±4

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^b V = 6²*14 nm³ et Δz_{iff} = ±1 nm. ^c S = BTP (ligne d), BTPH⁺ (ligne e) et Eu(BTP)₃³⁺ (ligne f).

Conclusion.

La comparaison des solutions LI/Eau-neutre et LI/Eau-acide montre que la répartition des ions des LI dans les solutions avec et sans acide est comparable. Dans les deux cas, l'eau contient un excès de cations BMI⁺, plus important dans les solutions acides que dans les neutres. Ces résultats ont été confirmés a posteriori par l'expérience en dosant séparément les ions BMI⁺ et Tf₂N⁻ dans un système [BMI][Tf₂N]/Eau à différentes concentrations d'acide. Les LI en solution acide sont aussi plus hygroscopiques, ce qui avait été montré expérimentalement par Gaillard *et al.*⁹

La distribution des différents solutés testés (L, LH⁺ et EuL₃³⁺) est aussi comparable entre les solutions avec et sans acides. De plus, les ΔA_{Tr} d'un EuL₃³⁺ de l'eau vers chacun des deux LI est aussi similaire dans les solutions avec ou sans acide.

Le mécanisme de compensation de charge avec acide peut faire intervenir les ions du LI ainsi que ceux de l'acide. La compensation de charge dans le LI-bulk s'effectue majoritairement via

une redistribution d'ions du LI entre l'interface et le bulk. Dans l'eau-bulk, celle-ci se fait via une redistribution des ions de l'acide entre l'interface et le bulk.

L'extraction de Eu^{3+} étant expérimentalement moins efficace quand le pH est acide¹, cette tendance n'est pas observée dans nos dynamiques.

Deux hypothèses peuvent être faites pour expliquer que l'extraction est moins efficace à pH acide : (i) Bien que la rencontre du métal et du ligand passe vraisemblablement via la forme protonée de celui-ci, l'augmentation de l'acidité augmente le coût énergétique de déprotonation du ligand, ce qui rend la complexation plus difficile. (ii) La plus grande concentration de NO_3^- dans l'eau, favoriserait la formation de complexes de moindre stœchiométrie qui, nous l'avons vu dans le Chapitre 3, ont un ΔA_{Tr} moins favorable et sont donc moins bien extraits.

Bibliographie.

1. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, 44 (13), 6193-201.
2. Bhattacharyya, A.; Mohapatra, P. K., Separation of trivalent actinides and lanthanides using various 'N', 'S' and mixed 'N,O' donor ligands: a review, *Radiochimica Acta* **2019**, 107 (9-11), 931-949.
3. Bhattacharyya, A.; Mohapatra, P. K.; Roy, A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Manchanda, V. K., Ethyl-bis-triazinylpyridine (Et-BTP) for the separation of americium(III) from trivalent lanthanides using solvent extraction and supported liquid membrane methods, *Hydrometallurgy* **2009**, 99 (1-2), 18-24.
4. Billard, I.; Ouadi, A.; Gaillard, C., Liquid-liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 400 (6), 1555-66.
5. Tan, C. M.; Zhang, X.; Cao, S. W.; Li, S.; Guo, H. X.; Tian, Y.; Chen, D. S.; Tian, W.; Wang, L.; Qin, Z., Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine in ionic liquids: Experimental study and molecular dynamics simulation, *Sep. Purif. Technol.* **2018**, 192, 302-308.
6. Yoon, S. J.; Lee, J. G.; Tajima, H.; Yamasaki, A.; Kiyono, F.; Nakazato, T.; Tao, H., Extraction of lanthanide ions from aqueous solution by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid with room-temperature ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, 16 (3), 350-354.
7. Lan, J.-h.; Jiang, S.-l.; Liu, Y.-l.; Yin, X.-m.; Wang, Y.-x.; Yin, T.-q.; Wang, S.-a.; Wang, C.-z.; Shi, W.-q.; Chai, Z.-f., Separation of actinides from lanthanides associated with spent nuclear fuel reprocessing in China: current status and future perspectives, *Radiochimica Acta* **2019**, 107 (9-11), 951-964.
8. Wang, Y.; Ao, Y.; Yuan, W.; Peng, J.; Zhao, L.; Zhai, M., Extraction performance of Eu^{3+} by using heterocyclic N-donor ligands with different structures in ionic liquids: an experimental and theoretical study, *New J. Chem.* **2018**, 42 (9), 7206-7212.
9. 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), 5187-99.

10. Chapeaux, A.; Simoni, L. D.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F., Liquid phase behavior of ionic liquids with water and 1-octanol and modeling of 1-octanol/water partition coefficients, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (6), 2462-2467.

11. Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V., Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids, *Green Chem.* **2006**, *8* (2), 172-180.

12. Ternova, D.; Boltoeva, M.; Cointeaux, L.; Gaillard, C.; Kalchenko, V.; Mazan, V.; Miroshnichenko, S.; Mohapatra, P. K.; Ouadi, A.; Papaiconomou, N.; Petrova, M.; Billard, I., Dramatic Changes in the Solubilities of Ions Induced by Ligand Addition in Biphasic System D₂O/DNO₃/[C₁C₄im][Tf₂N]: A Phenomenological Study, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (30), 7502-10.

Discussion : Quel est le complexe d' Eu^{3+} extrait vers les Liquides ioniques ?

En milieu classique, plusieurs stœchiométries de complexes $\text{Eu}^{3+}/\text{BTP}$ extraits ont été répertoriées dans la littérature. Celles-ci dépendent du dérivé de BTP considéré ainsi que du solvant vers lequel le complexe est extrait. Ainsi l'extraction de l' Eu^{3+} par des BTP ou n-Pr-BTP vers l'octanol conduise à la formation de complexes de stœchiométrie 1 :3 (M :L)¹⁻² alors que l'extraction d' Eu^{3+} par des BTP vers le mélange BDA/TCE (acide 2-bromodécanoïque/1,1,2,2-tétrachloroéthane) ou BOA/n-dodécane (BOA = Acide 2-bromooctanoïque), forme un complexe de de stœchiométrie 1 :1³⁻⁵. Avec des ligands formant plus de liaisons metal-ligand comme les BTBP ou BTPPhen, les complexes formés sont plutôt de stœchiométrie 1 :1 ou 1 :2 vers les solvants classiques⁶⁻⁹.

Vers les LI, le complexe extrait n'est pas clairement défini et les différentes méthodes de caractérisation ne permettent pas de discriminer une stœchiométrie plus qu'une autre.

Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, la pente du $\log D_{\text{Eu}}$ en fonction de $[\text{BTP}]$ est de 2,09 pour le Me-BTP (à droite **Figure 4**), ce qui correspondrait à une stœchiométrie 1 :2 si tous les L libres étaient sous forme de monomères et non protonés et que la quantité d'ions du LI dans l'eau est constante (ce qui n'est pas le cas et doit être pris en compte). Par contre, la spectroscopie de luminescence du complexe dans le milieu extractant montre un doublet à ≈ 593 nm dû à une transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ et un singlet à ≈ 616 nm pour une transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ qui est la signature d'une symétrie D_3 d'un complexe 1 :3 ($\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$)^{5, 10-11}, ce qui indique la présence de complexes 1 :3.

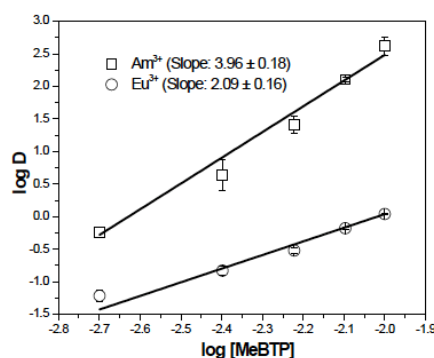


Figure 68 : Courbes du $\log D_M$ en fonction du $\log [\text{Me-BTP}]$ pour l' Eu^{3+} dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (référence ⁵).

Or nous avons vu dans nos simulations que les BTP non complexés dans les LI s'agrègent (surtout dans le [BMI][Tf₂N]) sous forme d'oligomères de taille variable. Il est donc important de considérer aussi avec les LI l'association de BTP et sa protonation pour interpréter les pentes d'extraction (ce qui n'a pas été fait par *Bhattacharyya et al.*⁵).

Nous avons aussi montré que le complexe 1 :3 (EuL₃³⁺) était extrait sans ses contre-ions vers les deux LI, et que la neutralisation des phases se faisait via un réarrangement des ions (du LI et/ou de l'acide) de la solution. Cependant, ce complexe n'est pas le seul à pouvoir être extrait. Des complexes de moindres stœchiométries peuvent aussi l'être. C'est le cas des différents complexes 1 :2 (EuL₂n_x^{(3-x)+} avec x = 0, 1, 2 ou 3), ou de complexes 1 :1 partiellement neutralisés par des NO₃⁻. Nous avons aussi montré que les complexes chargés étaient plus facilement extraits (ΔA_{Tr} plus grand) vers le [BMI][Tf₂N] que vers l'[OMI][Tf₂N], alors que les complexes partiellement ou totalement neutralisés par des nitrates étaient mieux extraits vers l'[OMI][Tf₂N].

Au vu des résultats obtenus dans la première partie de cette thèse, quels complexes peuvent vraisemblablement être extraits ?

Le complexe EuL₃³⁺ est le complexe le plus probable car il est clairement extrait sans agrégation à l'interface et est extrait de façon plus « efficace » qu'avec les solvants organiques classiques grâce au réarrangement ionique possible avec les LI. De plus, la spectroscopie de luminescence du complexe indique la présence de complexes 1 :3 dans la solution expérimentale.

En revanche, ce complexe n'est peut-être pas le seul type extrait. En effet, selon nos calculs de PMF, le ΔA_{Tr} plus grand vers le [BMI][Tf₂N] que vers l'[OMI][Tf₂N] laisserait supposer que Eu³⁺ serait mieux extrait vers le [BMI][Tf₂N] que vers l'[OMI][Tf₂N], ce qui n'est pas le cas expérimentalement⁵. De plus, les résultats expérimentaux montrant le log de D_M en fonction du log de la concentration de BTP de *Bhattacharyya et al.*⁵ (**Figure 68**), ainsi que de nos partenaires de l'ANR (**Figure 69**), montrent une pente comprise entre 2 et 3 et dépendant du pH de la solution. Deux hypothèses : soit, à l'instar des expériences faites dans l'octanol, l'agrégation doit être prise en compte et la correction de la pente amènerait à une pente plus proche de 3, soit un/des complexes de moindre stœchiométrie sont aussi extraits.

Un complexe EuL₂³⁺ peut être extrait et, selon nos calculs, mieux extrait vers le [BMI][Tf₂N] que vers l'[OMI][Tf₂N], ce qui est cohérent avec les résultats de nos partenaires qui montrent que la pente est plus proche de 2 avec le [BMI][Tf₂N] qu'avec l'[OMI][Tf₂N]. Néanmoins, nous avons aussi vu que l'agrégation des BTP était plus importante avec le [BMI][Tf₂N]

qu'avec l'[OMI][Tf₂N], ce qui pourrait expliquer aussi que la pente soit plus faible avec le [BMI][Tf₂N]. De plus, EuL₂³⁺, une fois extrait dans le LI, pourrait rencontrer un BTP et former un complexe EuL₃³⁺.

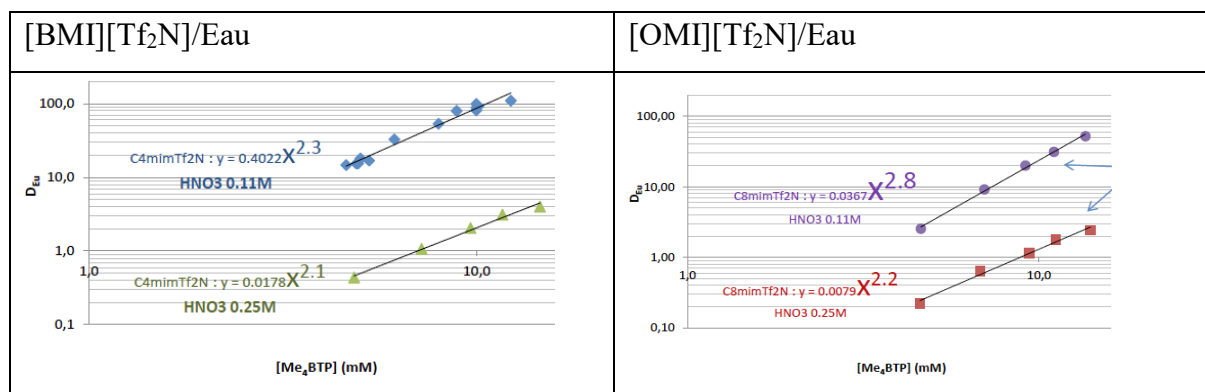


Figure 69 : Extraction de Eu³⁺ vers le [BMI][Tf₂N] ou l'[OMI][Tf₂N] : log de D_{Eu} en fonction du log de la concentration de BTP. La pente de la courbe donne la stœchiométrie du complexe (si tous les BTP sont sous forme de monomère). Résultats ANR PROFILE non publiés.

L'hypothèse d'un complexe 1 :1 ou 1 :2 extrait, plus ou moins neutralisé par des NO₃⁻ n'est pas à exclure, bien que, dans le cas où les NO₃⁻ sont laissés libres, ceux-ci ne semblent pas spontanément co-extraits. Ces complexes devraient être plus probables à mesure que la concentration en NO₃⁻ augmente. Dans ce cas, l'extraction plus efficace avec l'[OMI][Tf₂N] qu'avec le [BMI][Tf₂N] peut être expliquée par les calculs de PMF.

Les mesures d'EXAFS de C. Gaillard faites sur des solutions de LI contenant de l'Eu³⁺ extrait par des BTP (**Figure 70**) avec une concentration en acide nitrique de 0,25 M montrent que : dans les solutions de [BMI][Tf₂N] et d'[OMI][Tf₂N] avec une concentration d'acide nitrique de 0,25 M (pH = 0,6), la distance Eu-N entre 2,38 et 2,40 Å est plus courte que celle attendue par un N du BTP. L'Eu n'est probablement pas complexé uniquement à des BTP mais par un mélange de ligands : un ou deux BTP ainsi que des NO₃⁻ et/ou des molécules d'eau (car la nature des atomes d'azote, oxygène et carbone ne peuvent pas être différenciés car leur masse est trop proche).

Dans la solution de [OMI][Tf₂N] moins acide (pH = 3,6), la longueur Eu-N de la première couche est de 2,47 Å ce qui est plus long et montrerait qu'il y a davantage de BTP complexés à l'Eu³⁺ (2 à 3).

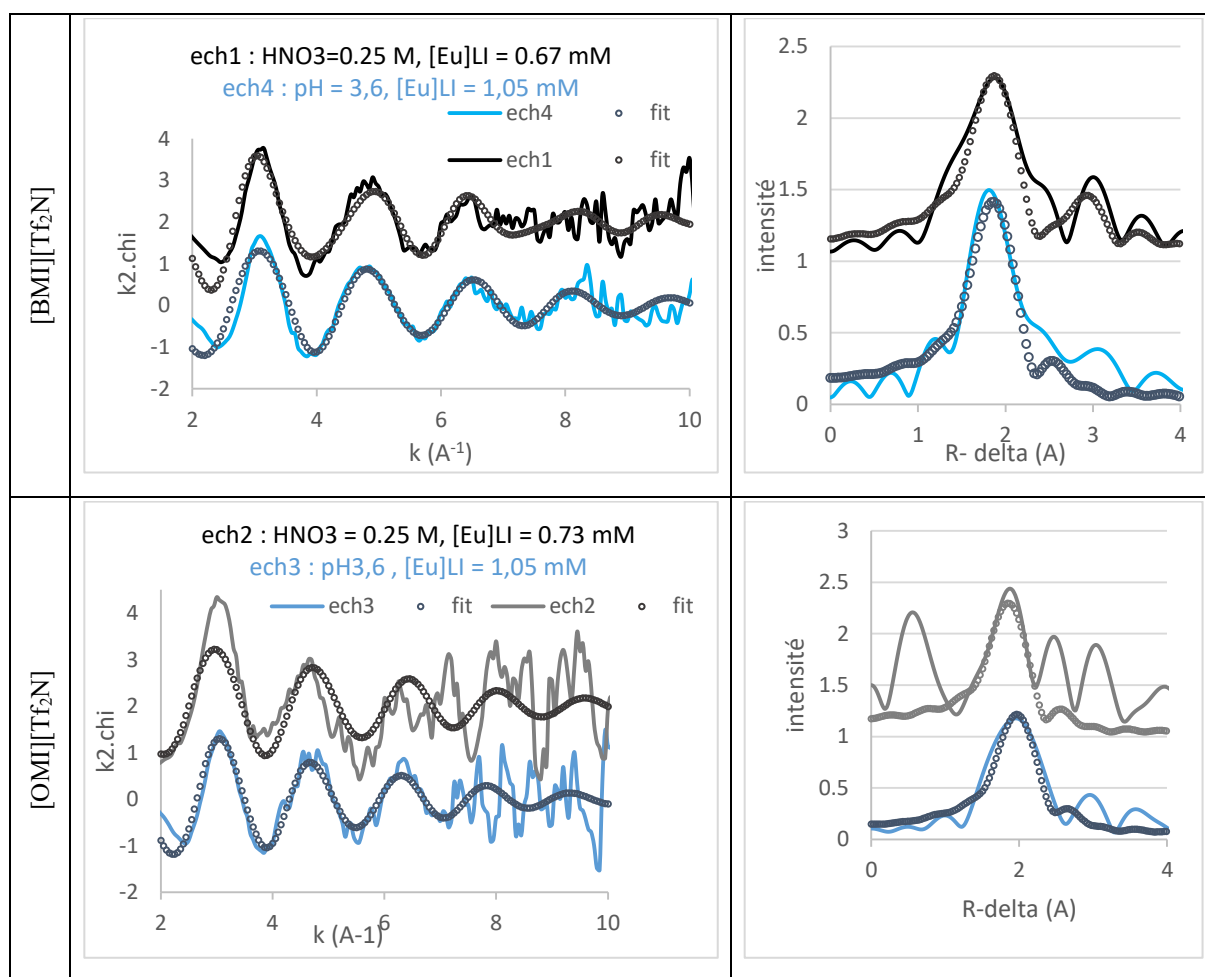


Figure 70 : Spectres EXAFS et TF de solution de LI contenant de l' Eu^{3+} extrait par des BTP.

Notre hypothèse serait donc que l' Eu^{3+} est extrait via différents complexes dont les proportions varient selon la concentration en NO_3^- de la solution : Majoritairement EuL_3^{3+} à faible concentration de NO_3^- , ce qui explique que l'extraction est bien plus efficace que dans les milieux classiques à faible concentration d'acide. Plus la solution est concentrée en NO_3^- , plus la proportion de complexes extraits serait des complexes de moindre stœchiométrie partiellement neutralisés par des NO_3^- et donc que la méthode des pentes est inapplicable ou génère des valeurs non entières. Cela qui explique qu'expérimentalement, avec l'augmentation de la concentration d'acide nitrique : (i) l'extraction est plus favorable avec [OMI][Tf₂N] qu'avec [BMI][Tf₂N], (ii) l'extraction est moins efficace car le ΔA_{Tr} est moins favorable pour des complexes de stœchiométrie 1 :1 ou 1 :2 que pour le complexe EuL_3^{3+} , (iii) les pentes d'extraction diminuent.

Actuellement, les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature ne permettent pas de valider ou d'infirmer nos hypothèses car ils ne prennent pas en compte tous les aspects de

l'extraction (agrégation du ligand, co-extraction de nitrates, réorganisation des ions du LI, changement au cours du temps ...).

Enfin, pour avoir une vue plus précise du complexe extrait, il serait bien d'avoir, en parallèle de l'extraction, un dosage au cours du temps des nitrates présents dans l'eau (qui semble impossible actuellement au vu de la précision demandée pour observer une variation de l'ordre de la quantité d' Eu^{3+} « à l'état de traces »). Cela permettrait, d'avoir des informations sur les nitrates extraits avec l' Eu^{3+} (et donc potentiellement co-complexés). Comme les résultats d'EXAFS ne sont pas satisfaisants, la spectroscopie de luminescence de l' Eu^{3+} nous permettrait d'en savoir plus sur la stœchiométrie du complexe et si de l'eau est présente sur ce dernier ou non.

Le projet PROFILE vise à étudier l'interface liquide/liquide lors de phénomènes d'extraction. Or jusqu'à présent, dans nos simulations, seuls certains complexes transitoires étaient tensioactifs. Pour avoir une « sonde » permettant de comparer un signal où rien n'est observé d'un signal où une molécule serait présente à la surface, il est essentiel de trouver des systèmes où le BTP ou le complexe final est présent à la surface. Dans la suite de la thèse, nous avons considéré d'autres systèmes que ceux présentés dans la première partie, à savoir : (i) l'interface « classique » Octanol/Eau qui en plus de potentiellement permettre une observation de molécules à la surface, nous permet de comparer dans les mêmes conditions qu'avec les LI, l'extraction de l' Eu^{3+} . (ii) La surface LI/Air qui est plus facilement observable expérimentalement. (iii) L'interface LI/Eau avec d'autres ligands BTP fonctionnalisés sur la pyridine par des chaînes tensioactives.

Bibliographie.

1. Panak, P. J.; Geist, A., Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1199-236.
2. Weigl, M.; Geist, A.; Müllich, U.; Gompper, K., Kinetics of Americium(III) Extraction and Back Extraction with BTP, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (6), 845-860.
3. Kolarik, Z., Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions, *Chem. Rev.* **2008**, *108* (10), 4208-52.
4. Bhattacharyya, A.; Mohapatra, P. K.; Roy, A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Manchanda, V. K., Ethyl-bis-triazinylpyridine (Et-BTP) for the separation of americium(III) from trivalent lanthanides using solvent extraction and supported liquid membrane methods, *Hydrometallurgy* **2009**, *99* (1-2), 18-24.

5. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, 44 (13), 6193-201.
6. Benay, G.; Wipff, G., Oil-soluble and water-soluble BTPHens and their europium complexes in octanol/water solutions: interface crossing studied by MD and PMF simulations, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117 (4), 1110-22.
7. Foreman, M. R.; Hudson, M. J.; Drew, M. G.; Hill, C.; Madic, C., Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) and lanthanides(III): implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III), *Dalton Trans.* **2006**, (13), 1645-53.
8. Retegan, T.; Berthon, L.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Skarnemark, G.; Zorz, N., Electrospray Ionization Mass Spectrometry Investigation of BTBP – Lanthanide(III) and Actinide(III) Complexes, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, 27 (5-6), 663-682.
9. Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F., Recognition of some lanthanides, actinides, and transition- and heavy-metal cations by N-donor ligands: thermodynamic and kinetic aspects, *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (4), 1363-71.
10. Bhattacharyya, A.; Kim, E.; Weck, P. F.; Forster, P. M.; Czerwinski, K. R., Trivalent actinide and lanthanide complexation of 5,6-dialkyl-2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (RBTP; R = H, Me, Et) derivatives: a combined experimental and first-principles study, *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (2), 761-76.
11. Denecke, M. A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, M.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A., Characterization and comparison of Cm(III) and Eu(III) complexed with 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine using EXAFS, TRFLS, and quantum-chemical methods, *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (23), 8418-25.

Chapitre 5 : Extraction de l' Eu^{3+} par le BTP vers une solution classique : cas de l'octanol.

Table des matières

Introduction.....	139
1. Méthode.....	140
2. Solution pure Octanol/Eau.....	141
3. Distribution du Ligand libre.....	142
4. Distribution et PMF de transfert de EuL_3^{3+}	144
5. Extraction vers l'octanol : effets du contre-ion et de l'acide.....	146
5.1. Effet de l'acide nitrique.....	147
5.2. Effet du contre-ion (NO_3^- vs Tf_2N^-).....	149
6. Extraction de complexes de moindre stœchiométrie : $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ vs $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$	150
Conclusion.....	151
Bibliographie.....	153

Introduction.

Les simulations de la littérature sur l'extraction d' Eu^{3+} par des ligands CyMe_4BTP ou PrBTP aux interfaces eau/huile « classiques »¹ (huile : chloroforme, nitrobenzène, hexane ou octanol-hexane) montrent une adsorption partielle des complexes aux interfaces. Les simulations de DM indiquent que l'octanol pur, sans agent de synergie, ne permet pas d'extraire ces complexes. Cependant, ces résultats étaient limités à un échantillonnage de 10 ns. Des calculs de PMF montrent que pour les complexes $\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{BTPPhen})_2(\text{NO}_3)_1$ ou $\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{BTPPhen})_1(\text{NO}_3)_3$ dans les solutions Octanol/Eau neutre et acide², l'énergie libre de transfert est en faveur de l'octanol et qu'il y a un puits à l'interface. Un puits à l'interface ainsi qu'un ΔA_{Tr} faible entre les deux phases expliqueraient que l'extraction de l' Eu^{3+} soit plus efficace vers les LI (ΔA_{Tr} plus élevé et pas de puits à l'interface). *Benay et Wipff*² ont montré que l'ajout d'acide nitrique faisait baisser l'énergie libre de transfert dans l'octanol ce qui facilite le transfert et peut expliquer que l'extraction soit plus efficace à pH acide³⁻⁴, car les complexes sont extraits avec leur contre-ions NO_3^- qui sont (i) en excès avec de l'acide nitrique et (ii) stabilisés dans la phase octanol par des HNO_3 ³.

Aucune expérience avec le Me-BTP et Eu^{3+} dans la solution Octanol/Eau n'a été trouvée dans la littérature, ce qui ne permet pas d'avoir une solution comparable entre LI et octanol, et ainsi comprendre quelle est la différence entre l'octanol et les LI pour l'extraction de l' Eu^{3+} .

L'ajout d'anions fortement hydrophobes facilite aussi l'extraction de Am^{3+} comme l'ont montré *Chevrot et al.*⁵ ou expérimentalement *Naganawa et al.*⁶. Par exemple, les ions CDD^- (dicarbollides) ou TFPB^- (Tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phenyl] borate) seraient extraits dans l'huile avec le complexe d' Am^{3+} ou Eu^{3+} , à la place des NO_3^- , diminuant ainsi le « coût » énergétique du transfert.

Enfin, vers certains solvants classiques, il apparaît que des complexes de moindre stœchiométrie avec des dérivés de BTP soient extraits (typiquement des complexes 1 : 1)^{4, 7-8}. Ces complexes sont néanmoins observés dans des solvants particuliers contenant un tensioactif ionisable : mélanges BDA/TCE (acide 2-bromo-décanoïque/1,1,2,2-tétrachloroéthane) ou BOA/n-dodécane (BOA = Acide 2-bromo-octanoïque), contrairement à l'octanol, le BDA ou le BOA peuvent se déprotoner pour former un ion carboxylate qui pourrait co-complexer Eu^{3+} et aider à l'extraction.

Comment se distribuent les ligands BTP et BTPH⁺ et le complexe EuL₃³⁺ dans la solution Octanol/Eau ? Comment est extrait le complexe en milieu classique ? Pourquoi l'octanol extrait-il mieux à pH acide que neutre (contrairement aux LI) ? Quel est l'effet du contre-ion ? Les complexes de stœchiométrie 1 : 1 sont-ils des complexes EuL₁X₃ neutralisés par des nitrates (NO₃⁻) ou des octanoates (OA⁻) ?

Afin de mieux appréhender les solutions classiques avec l'octanol et de pouvoir les comparer aux solutions avec LI étudiées précédemment, nous avons donc simulés ligands et complexes à l'interface Octanol/Eau. Nous avons ensuite comparé l'ajout d'acide (1M d'acide nitrique) ou la modification des contre-ions (NO₃⁻ vs Tf₂N⁻). Enfin, nous avons considéré des complexes 1 : 1 EuL₁(NO₃)₃ et EuL₁(OA)₃ avec l'octanol.

1. Méthode.

Tableau 33 : Caractéristiques des solutions simulées.

Soluté	Octanol	X Acide ^a	H ₂ O	Taille de boîte (nm)		Type
				x = y	z	
9 L	923	/	8232	6,01	13,99	Libre
9 LH ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	923	/	8232	5,99	14,05	Libre
3 EuL ₁ (NO ₃) ₃	924	/	8232	6,00	13,97	Libre
3 EuL ₁ (OA) ₃	924	/	8232	6,01	13,97	Libre
3 EuL ₃ ³⁺ , 9 NO ₃ ⁻	923	/	8232	6,02	13,95	Libre
3 EuL ₃ ³⁺ , 9 Tf ₂ N ⁻	923	/	8232	6,02	14,04	Libre
1 EuL ₁ (NO ₃) ₃	592	/	2030	4,02	13,93	PMF
1 EuL ₁ (OA) ₃	592	/	2030	4,02	13,90	PMF
1 EuL ₃ ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	592	/	2032	4,01	14,04	PMF
1 EuL ₃ ³⁺ , 3 Tf ₂ N ⁻	592	/	2032	4,03	13,97	PMF
1 BMI ⁺ , Tf ₂ N ⁻	592	/	2105	4,02	14,05	PMF
1 NO ₃ ⁻ , H ₃ O ⁺	592	/	2102	4,02	14,06	PMF
9 L	923	106	7950	6,17	13,44	Libre
9 LH ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	923	106	7950	6,16	13,43	Libre
3 EuL ₃ ³⁺ , 9 NO ₃ ⁻	923	106	7950	6,16	13,43	Libre
1 EuL ₁ (NO ₃) ₃	592	26	1950	3,97	14,32	PMF
1 EuL ₃ ³⁺ , 3 NO ₃ ⁻	592	25	1875	3,96	14,30	PMF
1 EuL ₃ ³⁺ , 3 Tf ₂ N ⁻	592	25	1875	3,99	14,10	PMF
1 BMI ⁺ , Tf ₂ N ⁻	592	27	2025	3,99	14,36	PMF
1 NO ₃ ⁻ , H ₃ O ⁺	592	27	2025	3,98	14,40	PMF

^a Nombre X d'espèces NO₃⁻, H₃O⁺ et HNO₃.

Les caractéristiques des simulations sont données dans le **Tableau 33**. Lors des calculs de PMF des complexes, nous avons remarqué que, lorsque les complexes étaient extraits avec leurs contre-ions, ceux-ci mettaient parfois longtemps à être co-extraits ou passaient via la seconde interface (condition périodique 3D), ce qui entraîne un problème d'hystérésis. Nous avons donc pris la décision de contraindre en deuxième couche de solvation les contre-ions des complexes

dans les calculs de PMF, à 10 Å de l'Eu³⁺ avec une contrainte de 5 kcal.mol⁻¹.Å⁻² afin d'extraire un complexe EuL₃X₃⁰ neutralisé.

2. Solution pure Octanol/Eau.

Nous présentons ici nos résultats sur l'interface Octanol/Eau sans soluté obtenus avec un modèle All Atoms (AA-FF) sans polarisation. Ces résultats sont comparés à ceux publiés avec un modèle d'atomes unis (UA-FF) sans polarisation et avec un modèle AA-FF avec polarisation.

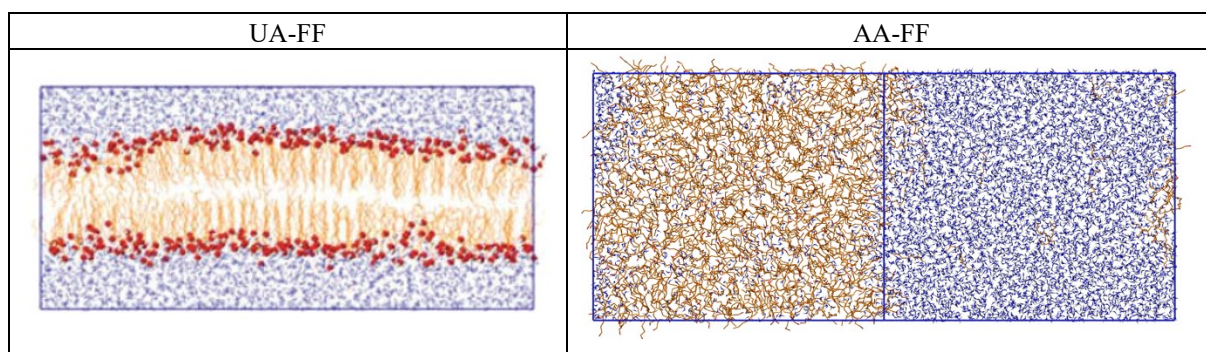


Figure 71 : Comparaison de solutions Octanol/Eau initialement « mélangées » avec deux modèles d'octanol. A gauche : Modèle d'atomes unis⁹ dans une boîte de volume $V = 4,5^2 * 10 \text{ nm}^3$ (Chevrot *et al.*⁵). A droite : notre modèle All Atoms¹⁰ sans polarisation dans une boîte standard ($V = 6^2 * 14 \text{ nm}^3$).

La solution biphasique pure Octanol/Eau a déjà été bien caractérisée dans la littérature¹¹⁻¹³ et plus récemment, par Wick *et Chang*¹⁰. Nous avons néanmoins reproduit les études avec le modèle de Wick *et Chang*¹⁰ pour lequel nous n'avons pas inclus de polarisation.

Comme attendu, la solution Octanol/Eau mélangée redevient biphasique. On observe par contre que la solubilité de l'eau dans l'octanol que nous calculons ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OCT}} = 0,087$) est sous-estimée par rapport aux valeurs expérimentales¹⁴⁻¹⁵ ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OCT}} = 0,21$ à $0,28$) ou à des simulations faites avec polarisation¹⁰ ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OCT}} = 0,26$). Ces simulations ainsi que des études spectroscopiques¹⁶ montrent que l'eau dans l'octanol est présente sous forme de « poches d'eau », ce qui fait considérablement augmenter la quantité d'eau dans l'octanol. Avec nos simulations, nous n'observons pas ces poches d'eau mais uniquement de l'eau diluée sous forme de monomères ou de dimères liés par des liaisons hydrogène aux molécules d'octanol, ce qui explique la faible concentration d'eau que l'on obtient. Nos simulations ont davantage d'eau dans l'octanol qu'avec le modèle UA⁹ utilisé dans les précédentes dynamiques avec des complexes Eu(cyMe₄BTP)₃³⁺ et Eu(PrBTP)₃³⁺ ($\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{OCT}} = 0,05$). De plus, les molécules d'octanol sont

moins « rigides » qu’avec le modèle UA (**Figure 71**) où ces dernières sont trop linéaires (surtout à l’interface).

Nous observons, comme dans la littérature, que les octanols sont fortement orientés de façon amphiphile à l’interface (à gauche, **Figure 72**), les groupes OH (en bleu) sont dirigés vers l’eau et les chaînes octyles (en jaune) vers l’huile. De plus, même dans le bulk, les groupements alcool des octanols sont regroupés entre eux, laissant des zones presque exclusivement composées de chaînes alkyles. Ces zones sont dynamiques au cours du temps. L’eau présente dans l’octanol n’est présente que dans les zones polaires formées par les groupements alcool de l’octanol (A droite, **Figure 72**).

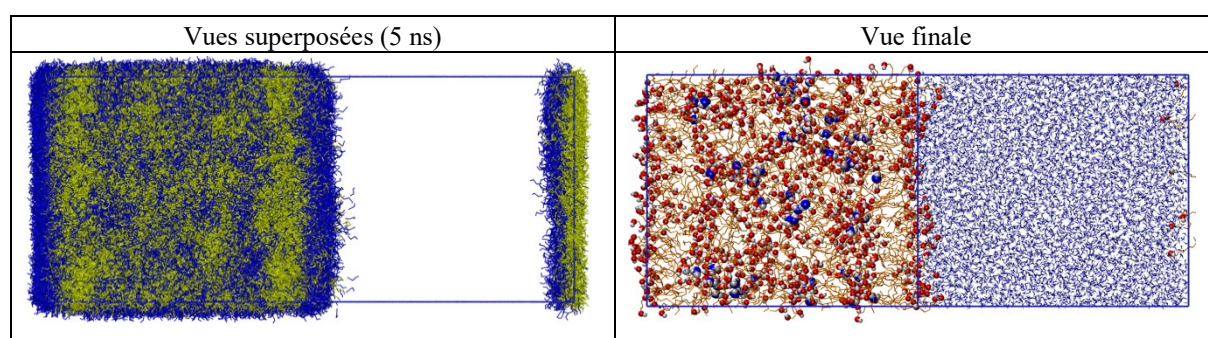


Figure 72 : Solution Octanol/eau simulée dans la boîte standard ($V = 6^2 * 14 \text{ nm}^3$). A gauche : trajectoire cumulée des octanols de 495 à 500 ns, les groupes OH sont en bleu et les chaînes octyle en jaune. A droite : vue finale de la solution. Les fonctions alcool (rouge et blanc) ainsi que les molécules d’eau (bleu et blanc) présentes dans l’octanol-bulk sont mis en valeur.

Le modèle AA-FF offre une meilleure représentation de l’octanol que le modèle UA-FF. En revanche, pour s’approcher au mieux des intermiscibilités expérimentales, il faudrait y inclure de la polarisation. Le modèle sans polarisation qui nous permet de longs temps de simulation (avec les outils à notre disposition : environ 60 ns par jour sans polarisation contre 0,1 ns par jour avec polarisation) semble le plus accessible pour nous.

3. Distribution du Ligand libre.

Les résultats des dynamiques libres des 9 L ou 9 LH^+ , NO_3^- dans les solutions Octanol/Eau sont présentés dans la **Figure 73**. On peut voir sur les trajectoires des 9 L (du rouge au bleu) que ceux-ci diffusent exclusivement entre l’octanol et l’interface et sont, au terme des 500 ns uniquement dans l’octanol. Les densités moyennes confirment que les L sont en majorité dans l’octanol mais avec de légers pics aux interfaces, laissant supposer que L y est présent. On peut aussi voir que coté octanol la densité de L est minimum à 1 nm de l’interface, ce qui correspond

à la zone majoritairement occupée par les chaînes alkyles. C'est une observation analogue à celle faite avec l'[OMI][Tf₂N].

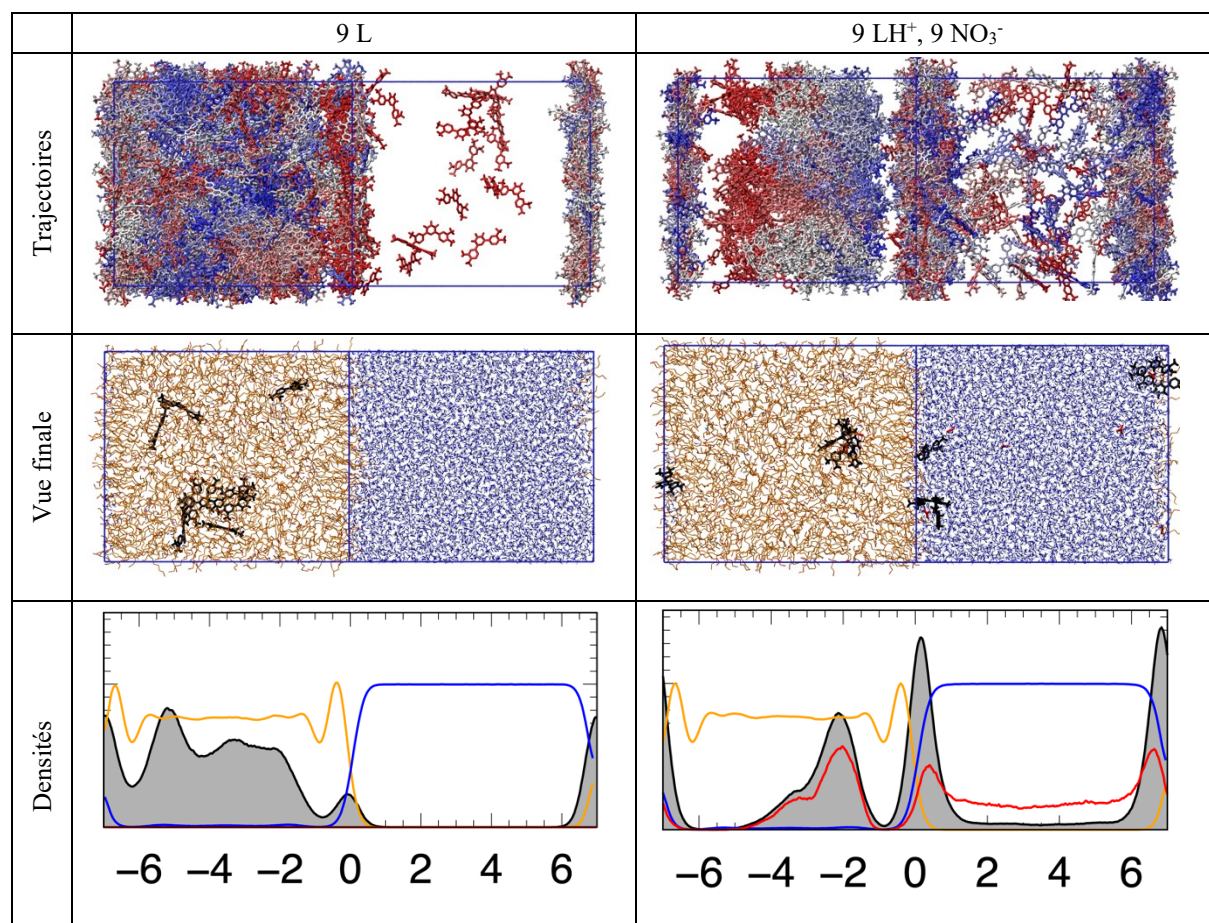


Figure 73 : Distribution de 9 L ou 9 LH⁺, 9 NO₃⁻ en solution Octanol/Eau. De haut en bas, trajectoires colorées des 9 ligands du rouge (0 ns) au bleu (500 ns). Vue à 500 ns. Densités moyennes (de 400 à 500 ns) en fonction de z. Ligands (en noir), NO₃⁻ (en rouge), octanol (en orange) et eau (en bleu).

En ce qui concerne les résultats de DM (trajectoires, vue finale et densités) de la forme protonée, les trois LH⁺ initialement placés dans l'eau ou à l'interface diffusent majoritairement à l'interface et passent transitoirement dans l'eau. Les trois LH⁺ initialement dans l'octanol n'ont diffusé que dans l'octanol-bulk. On observe que les LH⁺ dans l'octanol restent à proximité de leur contre-ions NO₃⁻ (les courbes rouge et noire suivent la même tendance). Les autres NO₃⁻ sont distribués à l'interface et dans l'eau, la trajectoire nous montre que ceux-ci s'échangent entre les deux zones. Les NO₃⁻ attirent les LH⁺ proches de l'interface. En revanche, pour les NO₃⁻ et LH⁺ initialement dans l'octanol, le « mur » des chaînes octyles semble difficile à franchir, ce qui pose un problème d'échantillonnage. En effet, on ne peut pas savoir si les LH⁺ de l'octanol ne peuvent pas rejoindre l'interface ou si ceux de l'interface et de l'eau ne peuvent

pas rejoindre l'octanol. On peut malgré tout supposer, d'après les travaux de *Benay et al.*¹ sur d'autres dérivés de BTP, que ceux-ci devraient s'accumuler à l'interface sous leur forme protonée.

Les observations sur la distribution du ligand sous sa forme neutre ou protonée sont semblables à celle faites avec les LI.

4. Distribution et PMF de transfert de EuL_3^{3+} .

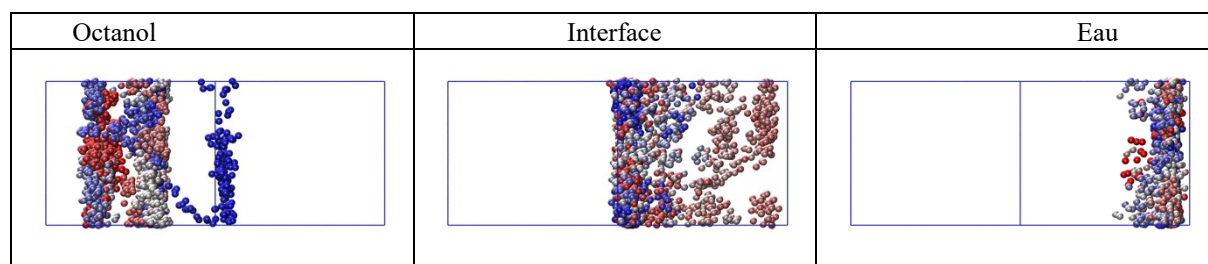


Figure 74 : Solution de 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^- à l'interface Octanol/Eau. Trajectoires des Eu^{3+} du rouge (0 ns) au bleu (500 ns) en fonction du temps, partant de 3 positions initiales, dans l'octanol (à gauche) ; à l'interface (au centre), dans l'eau (à droite). Par soucis de clarté, ni le solvant, ni les contre-ions NO_3^- ne sont représentés.

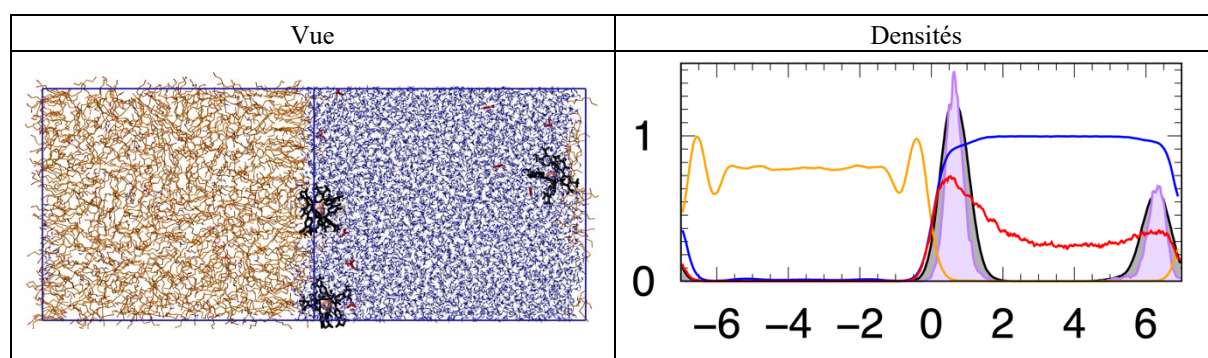


Figure 75 : Solution de 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^- à l'interface Octanol/Eau. A gauche : vue finale à 600 ns. A droite : courbes de densité (moyennes de 500 à 600 ns) de l'octanol (en orange), de l'eau (en bleu), de l' Eu^{3+} (en violet), du L (en noir) et NO_3^- (en rouge).

Les trajectoires des trois EuL_3^{3+} en fonction du temps (**Figure 74**) montrent que les complexes se trouvent en majorité aux interfaces Octanol/Eau, contrairement aux systèmes avec LI où ils sont extraits. Les complexes placés initialement à l'interface et dans l'eau ont diffusé à l'interface (coté eau) et transitoirement dans l'eau. Le complexe commençant dans l'octanol y est resté longtemps (450 ns) et y semblait bloqué, mais en est sorti pour rejoindre l'interface à la fin de la dynamique (bleu). C'est pourquoi, exceptionnellement, pour les analyses, nous avons continué la dynamique jusqu'à 600 ns et analysé les données de 500 à 600 ns. La vue

finale, la courbe de densité de l' Eu^{3+} (violet) montrant un pic aux interfaces (**Figure 75**) et le nombre moyen d'espèces (**Tableau 34**) confirment ces observations.

Tableau 34 : Solution de 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^- à l'interface Octanol/Eau. Nombre d'espèces dans chaque phase et à l'interface. Les valeurs de la solution « pure » (sans soluté) sont en italique (moyennes de 500 à 600 ns).

	EuL_3^{3+}	NO_3^-	Octanol	H_2O	Q	$X_{\text{Oct/eau}}$	$X_{\text{eau/Oct}}$
Bulk Octanol	0±0	0±0	640±5 <i>638±5</i>	65±10 <i>61±7</i>	0±5 <i>0±0</i>	0 <i>0</i>	
Interfaces	3±1	4±2	283±8 <i>281±7</i>	2185±58 <i>2260±39</i>	5±4 <i>0±0</i>		
Bulk H_2O	0±0	5±1	0±0 <i>0±0</i>	6015±24 <i>5974±18</i>	-5±1 <i>0±0</i>		0,093 <i>0,087</i>

Les contre-ions nitrate sont répartis entre l'interface et l'eau, de la même manière que dans les simulations de *Benay et al.*¹, ou nos simulations avec les LI. Comme les NO_3^- sont proches des complexes, aucune réorganisation du solvant n'est observée, comme avec les LI : le nombre d'octanol dans les différentes phases est le même pour la solution de référence sans complexe et avec les trois complexes. Le nombre de molécules de H_2O à l'interface est plus faible avec les complexes, car ceux-ci sont volumineux et occupent en partie l'interface coté eau.

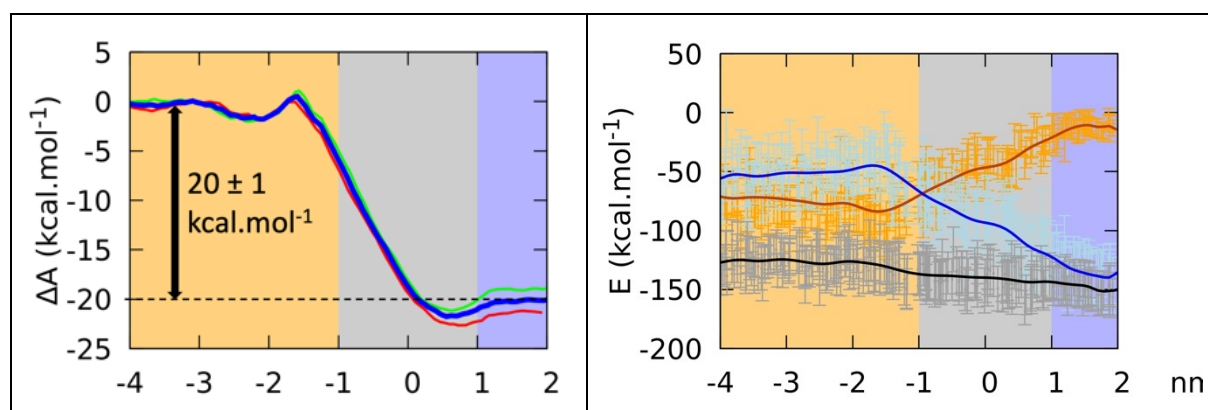


Figure 76 : PMF de transfert de $\text{EuL}_3^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$ dans Octanol/Eau. A gauche, $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). A droite, $E_{\text{S/LI}}$ (en orange), $E_{\text{S/Eau}}$ (en bleu) et $E_{\text{S/(LI+Eau)}}$ (en noir) les barres d'incertitude sont en gris clair.

On peut voir sur la courbe de ΔA_z (**Figure 76**), que le transfert de l'eau vers l'octanol a un coût énergétique très important de 20 kcal.mol^{-1} . On observe aussi un puits d'environ 2 kcal.mol^{-1} à l'interface coté eau ($z \approx 0,7 \text{ nm}$). Ces deux résultats sont cohérents avec les résultats de la dynamique libre montrant que les complexes sont adsorbés à l'interface coté eau et ne sont pas

extraits. De plus le léger pic de densité, au voisinage des interfaces (**Figure 75**) est situé entre 0,6 et 0,7 nm, ce qui correspond à la distance du puits de potentiel observé sur le profil de ΔA_z .

Lors du transfert de l' $\text{EuL}_3(\text{NO}_3)_3$ de l'eau vers l'octanol, les énergies d'interaction complexe-solvants sont toutes attractives. La courbe bleue (à droite **Figure 76**) montre que la diminution des interactions de EuL_3^{3+} avec l'eau est partiellement compensée par le gain des interactions de l' EuL_3^{3+} avec l'octanol (courbe orange). Cependant, l'interaction du complexe avec la totalité des deux solvants (en noir) reste moins favorable dans la phase d'octanol que dans la phase eau (d'environ 25 kcal.mol⁻¹).

Quand le complexe se trouve dans la phase octanol, on observe que celui-ci est entouré d'eau (**Figure 77**) et que l'énergie d'interaction avec le peu d'eau qui y est présente est comparable aux interactions qu'il a avec l'octanol. Comme notre solution sous-estime la quantité d'eau dans l'octanol, il est possible qu'avec une meilleure représentation de celle-ci, l'énergie d'interaction du complexe avec l'eau dans l'octanol baisse, favorisant ainsi la phase huile.

Les résultats du complexe EuL_3^{3+} montrent que l'énergie libre et les énergies d'interaction sont favorables avec les LI (d'environ 300 kcal.mol⁻¹), mais pas avec l'octanol, ce qui est en accord avec les tendances expérimentales montrant que l'extraction est facilitée vers les LI.

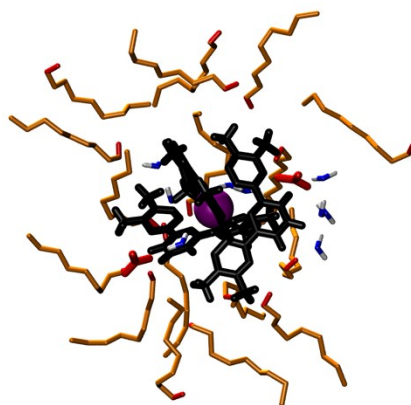


Figure 77 : Solvation à 10 Å de l'Eu pour $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$, 3 NO_3^- dans l'Octanol (PMF). Couleurs : Eu^{3+} (violet), BTP (noir), Octanol (orange), NO_3^- (rouge) et H_2O (bleu/blanc).

5. Extraction vers l'octanol : effets du contre-ion et de l'acide.

Lors des PMF, l'extraction forcée du complexe EuL_3^{3+} de l'eau vers l'octanol se fait accompagné des 3 contre-ions NO_3^- , contrairement à l'extraction avec les LI. Plusieurs facteurs testés précédemment avec les LI (ajout d'acide, contre-ions moins hydrophile) devraient

faciliter l'extraction du complexe. L'ajout d'acide nitrique induit une plus grande concentration d'anion NO_3^- susceptibles d'être transférés avec le complexe dans l'octanol, ce qui devrait diminuer le ΔA_{Tr} de l'eau vers l'octanol. Le remplacement du sel $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ par $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ devrait également faciliter l'extraction car les Tf_2N^- sont mieux solubilisés dans l'octanol que les NO_3^- .

Comme l'échantillonnage est très long pour une dynamique libre (le complexe initialement présent dans l'octanol reste « bloqué »), nous avons seulement comparé des PMF de transfert de l'eau vers l'octanol des complexes $\text{EuL}_3^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$ et $\text{EuL}_3^{3+}(\text{Tf}_2\text{N}^-)_3$ en milieu neutre et dans la solution Octanol/Eau-acide.

5.1. Effet de l'acide nitrique.

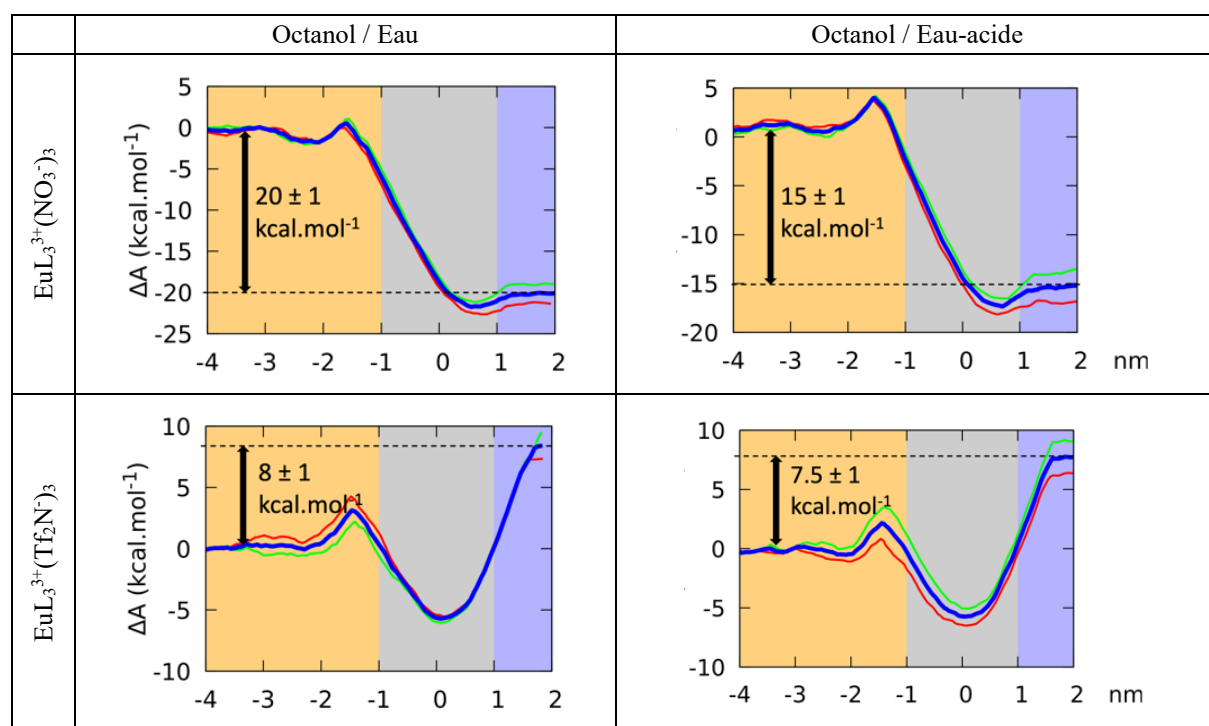


Figure 78 : PMF du transfert de complexes $\text{EuL}_3^{3+}(\text{X}^-)_3$ avec $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$ (en haut) ou Tf_2N^- (en bas) dans les solutions Octanol/Eau (à gauche) et Octanol/Eau-acide (à droite). $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

La comparaison des courbes de ΔA_{Tr} a montré que le transfert de EuL_3^{3+} avec ses 3 contre-ions NO_3^- ne peut pas se faire vers l'octanol. Expérimentalement l'extraction n'est observée qu'en milieu acide, et son rendement augmente avec la concentration d'acide nitrique. Selon nos calculs, le transfert de $\text{EuL}_3^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$ de l'eau-acide vers l'octanol (**Figure 78**) indique que l'acidité abaisse le ΔA_{Tr} de $\text{EuL}_3^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$ de 20 à 15 kcal.mol^{-1} . Ce gain avec l'acide peut être expliqué par la plus grande concentration d'eau dans l'octanol (0,15 contre 0,09 sans acide) et

la meilleure solvation du complexe (**Figure 80**) : on y voit majoritairement de l'eau proche du complexe ainsi que les nitrates (image tirée d'un PMF sans contraintes sur les NO_3^-). Les nitrates forment une liaison hydrogène avec le H d'un HNO_3 extrait dans l'octanol.

D'après nos calculs, la phase préférée du complexe reste l'eau, ce qui semble en contradiction avec l'expérience où un complexe EuL_3^{3+} est extrait¹⁷. Nos résultats suggèrent qu'il n'est sans doute pas extrait en milieu homogène mais à la surface de poches d'eau présentes dans l'octanol¹⁰. Ainsi, si on simule le mélange d'une solution Octanol/Eau-acide contenant 3 complexes, on observe après 500 ns de dynamique « libre » qu'une bulle d'eau se forme dans l'octanol et qu'un complexe est présent à l'interface (**Figure 79**).

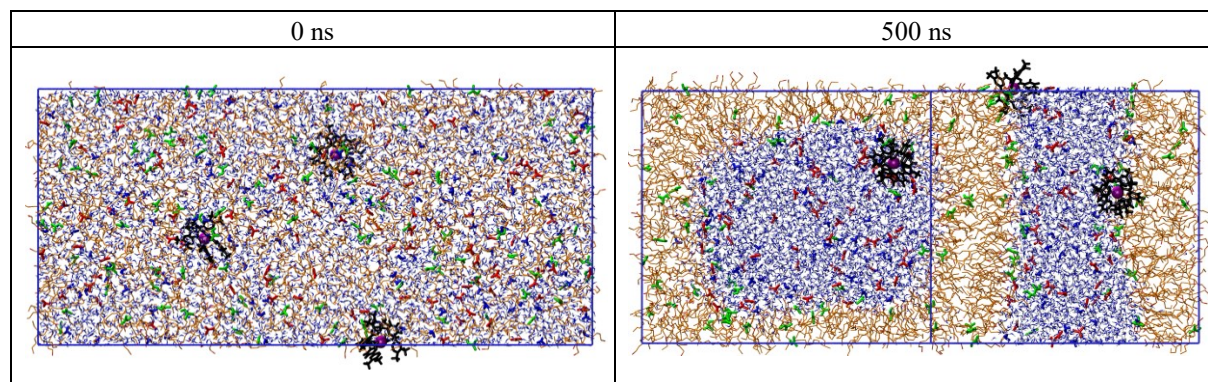


Figure 79 : Vues à 0 ns et 500 ns de la dynamique libre de 3 EuL_3^{3+} , 3 NO_3^- en solution Octanol/Eau-acide initialement mélangée.

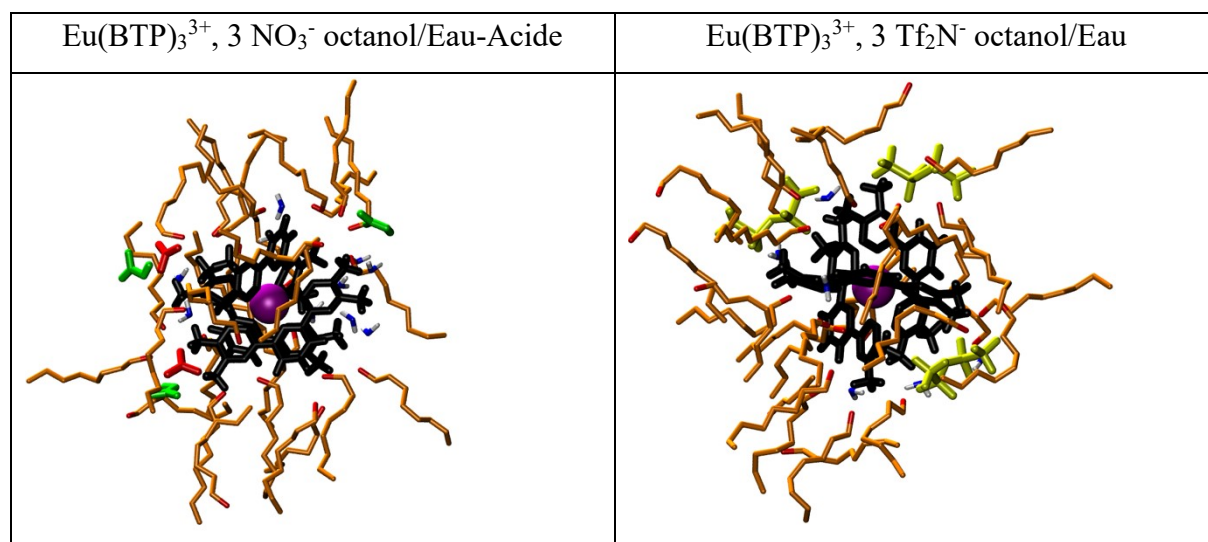


Figure 80 : Environnement des complexes $\text{Eu}(\text{BTP})_3^{3+}$ après extraction forcée dans l'octanol. Eu : violet ; BTP : noir ; NO_3^- : rouge ; HNO_3 : vert ; Tf_2N^- : jaune ; octanol : orange ; H_2O : bleu et blanc.

5.2. Effet du contre-ion (NO_3^- vs Tf_2N^-).

Si l'on remplace les NO_3^- par des Tf_2N^- (courbes de ΔA_{Tr} en **Figure 78**) on observe que la tendance s'inverse et que la phase préférée du complexe devient l'octanol, d'environ 8 kcal.mol^{-1} . Un puits à l'interface (d'environ 5 kcal.mol^{-1}) et une bosse de 3 kcal.mol^{-1} à $-1,5 \text{ nm}$ de la surface de Gibbs confirment que l'on observe une concentration des complexes à l'interface dans les DM libres (vue finale en **Figure 81**).

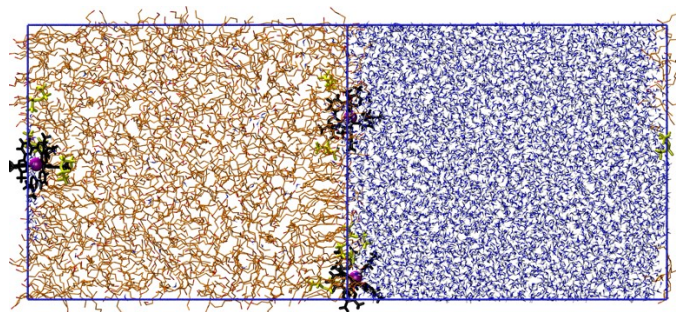


Figure 81 : Vue à 500 ns de 3 EuL_3^{3+} , 3 Tf_2N^- en solution Octanol/Eau.

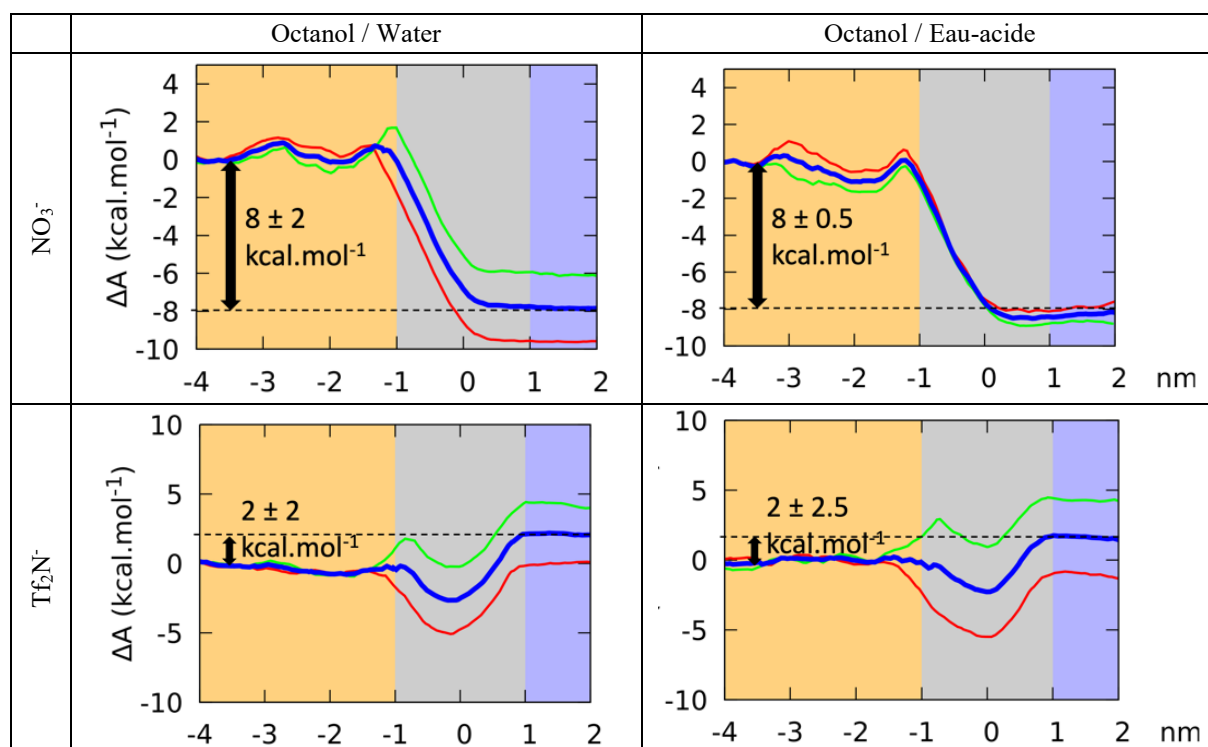


Figure 82 : PMF du transfert d'un ion NO_3^- ou Tf_2N^- (les contre-ions respectifs sont H_3O^+ et BMI^+) dans les solutions Octanol/Eau et Octanol/Eau-acide. $\Delta A(z)$ de l'eau vers le LI (en rouge), du LI vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu).

Le gain de 28 kcal.mol^{-1} de ΔA_{Tr} quand on passe de NO_3^- à Tf_2N^- s'explique par les énergies de transfert des deux contre-ions. Le transfert de NO_3^- de l'eau vers l'octanol « coûte » environ 8 kcal.mol^{-1} par ion (**Figure 82**), soit 24 kcal.mol^{-1} pour les trois NO_3^- co-extraits avec EuL_3^{3+} . Par contre, co-extraire un Tf_2N^- fait gagner environ 2 kcal.mol^{-1} par Tf_2N^- , soit 6 kcal.mol^{-1} pour les trois Tf_2N^- co-extraits. On retrouve alors les $\approx 28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de différence selon que le complexe est accompagné de 3 NO_3^- ou 3 Tf_2N^- .

Si l'on compare les courbes de PMF en milieux neutre et acide, avec les Tf_2N^- , on n'observe qu'une différence minime. L'acide facilite donc l'extraction de contre-ions hydrophiles, due à l'augmentation de la quantité d'eau et d'acide dans l'octanol.

6. Extraction de complexes de moindre stœchiométrie : $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ vs $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$.

EuL_3^{3+} n'est pas toujours la seule espèce extraite en milieu classique. Ainsi, dans le mélange acide bromo-octanoïque/kérosène (BOA/kérosène), c'est un complexe avec un seul ligand qui est extrait⁴, ce qui permet de coordonner trois anions nitrate ou octanoate. Nous avons donc simulé deux complexes EuL_1X_3^0 avec $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou octanoate (abrégié OA). Sur les trajectoires de la **Figure 83**, on observe que, quelle que soit la position de départ, le complexe $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ rejoint rapidement l'interface (contrairement aux LI, où ce complexe était extrait), alors que le complexe $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$ est extrait dans l'octanol-bulk. Ce résultat est confirmé par les vues finales et par les densités moyennes qui montrent un pic de densité de $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ à l'interface (à gauche en noir et violet), alors que celle des complexes $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$ (à droite en noir et violet) est majoritaire dans l'octanol, et très peu à l'interface.

En ce qui concerne la thermodynamique d'extraction, le ΔA_{Tr} est en faveur de l'octanol pour ces deux complexes montrant que les deux types de complexes $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$ et $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ peuvent être extraits. De plus, le ΔA_{Tr} est nettement plus favorable pour $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$ ($21 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que pour $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ ($4,5 \pm 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Donc, s'il est formé, $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$ sera plus facilement extrait que $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$. De plus, le PMF de $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ présente un puits à l'interface, ce qui explique qu'il s'y concentre.

Ce résultat montre qu'en milieu classique, la nature du contre-ion complexé détermine de façon cruciale l'extraction du complexe.

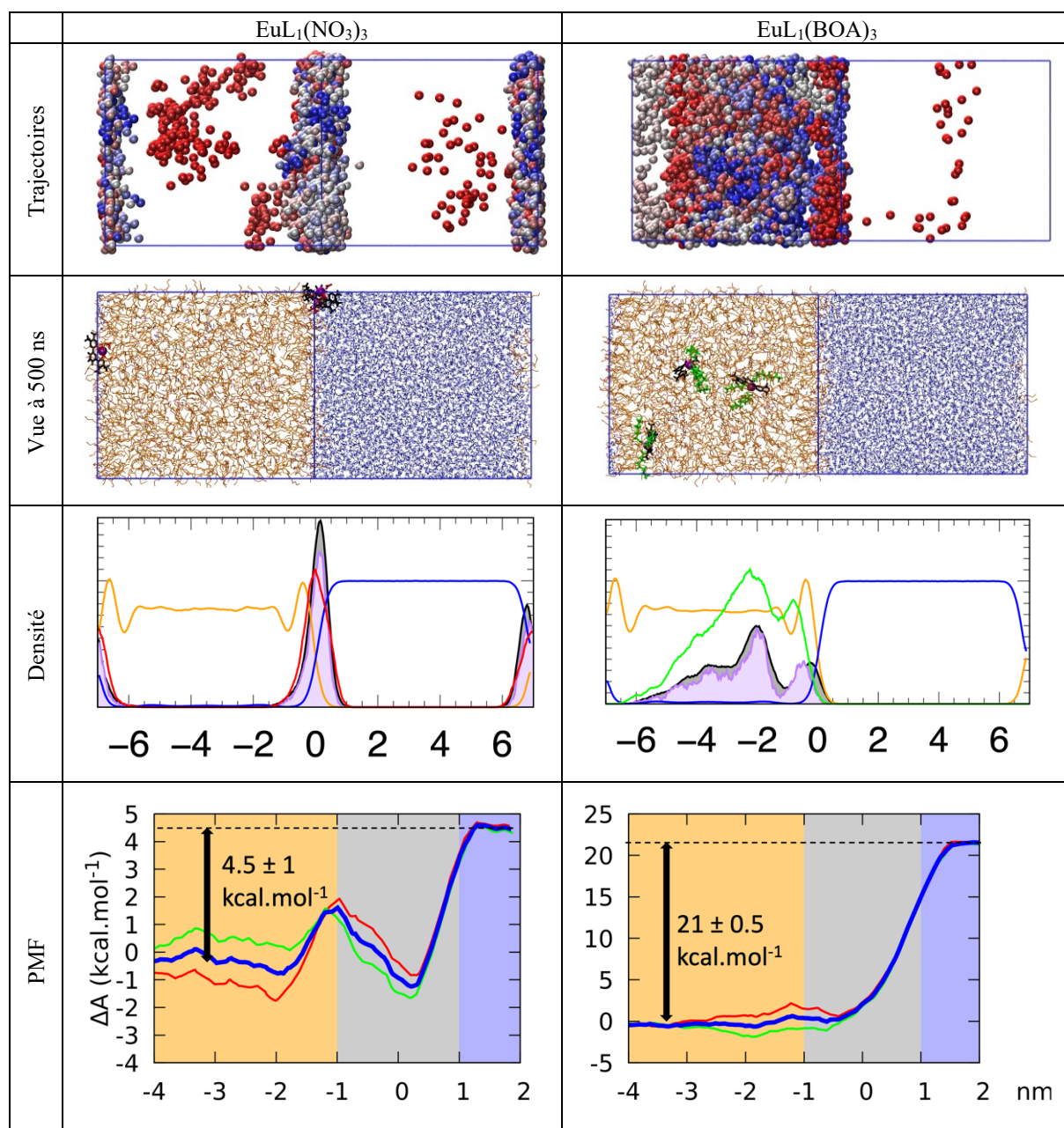


Figure 83 : EuL_1X_3^0 (avec $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou octanoate) en solution Octanol/Eau. Trajectoires de l' Eu^{3+} du rouge (0 ns) au bleu (500 ns). Vues à 500 ns. Densités moyennes de 400 à 500 ns (code couleur : Eu^{3+} en violet, BTP en noir, NO_3^- en rouge, BOA en vert, Octanol en orange et Eau en bleu). PMF de transfert du complexe : $\Delta A(z)$ de l'eau vers l'Octanol en rouge, de l'Octanol vers l'eau en vert et moyenne des deux courbes en bleu.

Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé l'interface pure Octanol/Eau et nos résultats sont en accord avec ceux déjà parus dans la littérature. L'orientation des octanols à la surface de l'eau est similaire à celle des OMI^+ que nous avons vue dans le Chapitre 1 (tête polaire vers l'eau et chaîne octyle vers l'octanol). Notre modèle représente mieux la quantité d'eau dans l'octanol que

le modèle UA, mais la sous-estime encore, ce qui peut être un problème pour une interprétation quantitative de l'extraction.

En ce qui concerne la distribution du ligand neutre ou protoné, nos résultats sont comparables à ceux obtenus par *Benay et al.*¹ avec $L = \text{CyMe}_4\text{BTP}$ ou PrBTP , qui montraient que le L était que très peu présent à l'interface, alors que LH^+ l'était davantage, comme avec les solutions LI/Eau .

Le complexe EuL_3^{3+} est adsorbé à l'interface, sans être extrait, à la différence des solutions avec les LI . Les calculs de PMF confirment la présence d'un puits à l'interface. En revanche, la phase préférée de ce complexe est l'eau et non l'octanol, ce qui semble en contradiction avec les résultats expérimentaux montrant une faible extraction vers l'octanol. En revanche, *Weigl et al.*³ ne caractérisent pas la phase octanol et ne présentent donc aucune preuve que la phase extractante soit homogène. Ainsi une extraction dans une phase non homogène peut être envisageable. Les calculs de PMF ont aussi confirmé que, comme attendu et contrairement aux LI , lorsque l'on force l'extraction du complexe dans l'octanol, les NO_3^- sont co-extraits en seconde couche. C'est donc bien un mécanisme d'extraction d'une espèce neutre (complexe + contre-ions).

L'expérience montre que l'extraction vers l'octanol est plus efficace à mesure que la solution est acidifiée. Nos calculs de PMF montrent cette tendance, mais ce n'est pas suffisant pour extraire vers une phase octanol homogène. Cette diminution semble avoir deux origines : (i) comme le complexe est extrait avec ses contre-ions, l'acide augmente la concentration de NO_3^- et ajoute des HNO_3 dans l'octanol qui peuvent solvater les NO_3^- . (ii) L'augmentation de la concentration d'acide rend l'octanol plus hydraté, ce qui favorise l'extraction du complexe.

Les calculs de PMF en faveur de l'eau nous font penser que le complexe n'était pas extrait dans une phase octanol homogène mais à la surface de gouttes ou agrégats de molécules d'eau piégées dans l'octanol.

Nous avons aussi montré que, comme le complexe était extrait avec ses contre-ions, l'utilisation de Tf_2N^- , plutôt que NO_3^- facilite l'extraction, à l'instar des TFPB^- ⁶. Les calculs de PMF montrent que la phase préférée avec les Tf_2N^- est maintenant l'octanol. En prenant des contre-ions Tf_2N^- , l'extraction de EuL_3^{3+} vers l'octanol homogène devrait être effective.

Enfin nous avons montré que les complexes 1 : 1 avec un BTP extraits dans certains mélanges comme le BOA/kérosène ne sont probablement pas des complexes $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3$ (bien que ceux-

ci puissent aussi être extraits), mais plutôt des complexes $\text{EuL}_1(\text{OA})_3$, ce qui rejoint nos conclusions précédentes.

Bibliographie.

1. Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., BTP-based ligands and their complexes with Eu^{3+} at "oil"/water interfaces. A molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (36), 11089-102.
2. Benay, G.; Wipff, G., Oil-soluble and water-soluble BTPPhens and their europium complexes in octanol/water solutions: interface crossing studied by MD and PMF simulations, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (4), 1110-22.
3. Weigl, M.; Geist, A.; Müllich, U.; Gompper, K., Kinetics of Americium(III) Extraction and Back Extraction with BTP, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (6), 845-860.
4. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (13), 6193-201.
5. Chevrot, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., Synergistic effect of dicarbollide anions in liquid-liquid extraction: a molecular dynamics study at the octanol-water interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (16), 1991-2003.
6. Naganawa, H.; Suzuki, H.; Noro, J.; Kimura, T., Selective separation of Am(III) from lanthanides(III) by solvent extraction with hydrophobic field of "superweak" anion, *Chem Commun (Camb)* **2005**, (23), 2963-5.
7. Kolarik, Z., Complexation and separation of lanthanides(III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions, *Chem. Rev.* **2008**, *108* (10), 4208-52.
8. Bhattacharyya, A.; Mohapatra, P. K.; Roy, A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Manchanda, V. K., Ethyl-bis-triazinylpyridine (Et-BTP) for the separation of americium(III) from trivalent lanthanides using solvent extraction and supported liquid membrane methods, *Hydrometallurgy* **2009**, *99* (1-2), 18-24.
9. DeBolt, S. E.; Kollman, P. A., Investigation of Structure, Dynamics, and Solvation in 1-Octanol and Its Water-Saturated Solution: Molecular Dynamics and Free-Energy Perturbation Studies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5316-5340.
10. Wick, C. D.; Chang, T. M., Computational observation of pockets of enhanced water concentration at the 1-octanol/water interface, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (28), 7785-91.
11. Michael, D.; Benjamin, I., Proposed experimental probe of the liquid/liquid interface structure: Molecular dynamics of charge transfer at the water/octanol interface, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (46), 16810-16813.
12. Napoleon, R. L.; Moore, P. B., Structural characterization of interfacial n-octanol and 3-octanol using molecular dynamic simulations, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (8), 3666-73.
13. Benjamin, I., Molecular structure and dynamics at liquid-liquid interfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 407-51.
14. Šegatin, N.; Klofutar, C., Thermodynamics of the Solubility of Water in 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol, and Cyclohexanol, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **2003**, *135* (3), 241-248.
15. Sørensen JM, A. W., *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*. 1979; Vol. 5.
16. Sassi, P.; Paolantoni, M.; Cataliotti, R. S.; Palombo, F.; Morresi, A., Water/Alcohol Mixtures: A Spectroscopic Study of the Water-Saturated 1-Octanol Solution, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (50), 19557-19565.

17. Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T., Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine in Nitric Acid, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, 30 (5), 433-444.

Chapitre 6 : Distribution des ions du LI, des BTP, BTPH⁺ et de Eu(BTP)₃³⁺ à l'interface LI/Air.

Dans ce chapitre, nous analysons l'interface entre les deux LI avec l'air et la distribution de solutés (BTP, BTPH⁺ et Eu(BTP)₃³⁺), afin de déterminer s'ils peuvent être tensioactifs et visibles spectroscopiquement par SHG de surface.

Table des matières

Introduction	157
1. Méthode.....	158
2. Interfaces LI/Air « pures » (sans solutés).....	158
2.1. Distribution et orientation des ions des LI.	158
2.2. Potentiel Électrostatique.....	161
2.3. Tension de surface.....	161
3. Distribution de L, LH ⁺ et EuL ₃ ³⁺ dans les solutions LI/Air.	162
4. Conclusion.....	163
Bibliographie	164

Introduction

L'interface d'un LI avec l'air n'étant pas enfouie comme celle avec l'eau, elle est plus facile à sonder expérimentalement, et elle a déjà été largement simulée et caractérisée dans la littérature. Expérimentalement, ce sont majoritairement des informations de tension de surface que l'on peut retrouver¹⁻². Du côté des calculs, *Lynden-Bell et al.*³⁻⁴ ont simulé plusieurs interfaces LI/Air pour des LI à base de BMI⁺ ([BMI][PF₆], [BMI][BF₄] et [BMI][Cl]) et montrent que (i) les chaînes alkyles pointent vers l'air, (ii) les anions restent en retrait dans la phase LI. *Yan et al.*⁵ ont comparé des modèles non polarisés et polarisables du 1-éthyl-3-méthylimidazolium nitrate [EMI][NO₃], montrant qu'avec polarisation : l'anion est plus proche de l'interface que sans polarisation et que la tension de surface calculée avec polarisation est plus faible que sans, ce qui est en meilleur accord avec des extrapolations de valeurs expérimentales. Pour le reste des propriétés structurales testées (orientation, profil de densité...), le modèle polarisable donne des résultats très similaires au modèle non polarisé.

*Konieczny et Szeftczyk*⁶ ont simulé les interfaces LI/Air avec six LI à base de cations imidazolium ([C_nmim][TfO], [C_nmim][Tf₂N] avec n = 2, 8 et 12). Ils comparent deux champs de forces (*Lopes et al.*⁷⁻⁸ et *Ludwig et al.*⁹) pour plusieurs propriétés physico-chimiques du LI bulk (densité, diffusion...) et choisissent le modèle de Ludwig pour décrire la surface. La tension de surface calculée à 333K est légèrement sous-estimée et avec de grandes incertitudes ($24,5 \pm 5 \text{ mN.m}^{-1}$ pour l'[OMI][Tf₂N]) par rapport à la valeur expérimentale ($28,5 \text{ mN.m}^{-1}$)¹⁰ mais suit les bonnes tendances avec les différents LI testés (diminution de la tension de surface quand la longueur de la chaîne alkyle augmente). La surface de l'[OMI][Tf₂N] est très organisée avec une forte orientation des cations pointant leur longue chaîne alkyle vers l'air. Au-delà, on trouve un enchainement de régions majoritairement composées des têtes polaires ou de queues apolaires des cations. Les anions sont légèrement en retrait de 2-3 Å par rapport aux cations sur les profils de densité comme montré par *Lynden-Bell et al.*³ Les anions semblent être légèrement orientés avec les groupements CF₃ vers l'air.

A notre connaissance, aucune simulation de BTP à la surface LI/Air n'a été publiée à ce jour. Nous avons donc simulé les interfaces du [BMI][Tf₂N] et de l'[OMI][Tf₂N] avec l'air, et décrit : leur profil de densité, le potentiel électrostatique le long de z, la tension de surface et la distribution et l'orientation des ions. Ensuite, pour déterminer si les ligands ou le complexe étaient tensioactifs (et donc susceptibles d'être observés en SHG à la surface d'un LI), nous

avons simulé 9 BTP (L), 9 BTPH⁺, 9 NO₃⁻ (LH⁺) ou 3 Eu(BTP)₃³⁺, 9 NO₃⁻ (EuL₃³⁺) en solution, et analysé leur distribution dans le [BMI][Tf₂N] et [OMI][Tf₂N] « sec » et à la surface de ceux-ci.

1. Méthode.

Pour les interfaces LI/Air, nous avons utilisé une boîte de LI de 6² * 7 nm³ équilibrée de la même manière que toutes nos autres solutions LI/Eau (voir chapitre Méthodes). Après équilibration, nous avons étendu la boîte en z jusqu'à 15 nm et ainsi généré la zone « air ». Enfin tous les systèmes sont laissés libres pendant 500 ns et analysés sur les 100 dernières nanosecondes. Les caractéristiques des solutions simulées sont présentées dans le **Tableau 35**.

Tableau 35 : Caractéristiques des systèmes simulés. Toutes les simulations sont des DM « libres » de 500 ns.

LI	Solutés	Nb de paires de LI	Taille de boîte	
			x = y (nm)	z (nm)
[BMI][Tf ₂ N]	/	527	6,07	15,00
	9 L	527	6,08	15,00
	9 LH ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	6,09	15,00
	3 EuL ₃ ³⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	6,27	15,00
[OMI][Tf ₂ N]	/	379	5,81	15,00
	9 L	379	5,84	15,00
	9 LH ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	379	5,85	15,00
	3 EuL ₃ ³⁺ , 9 NO ₃ ⁻	379	6,17	15,00

2. Interfaces LI/Air « pures » (sans solutés).

2.1. Distribution et orientation des ions des LI.

Les courbes de distribution des ions le long de la boîte (**Figure 84**) sont similaires avec les deux LI. On observe une distribution homogène des XMI⁺ et des Tf₂N⁻ en fonction de z (**Figure 85**). A l'interface les cations et anions ne forment ni monocouche, ni alternance stricte cation-anion. Si l'on regarde en détail les distributions le long de z, celles-ci présentent systématiquement un pic à l'interface (≈ -0,5 nm de la surface) dû à la concentration des chaînes alkyles dirigées vers l'air. Le pic du centre de masse des anions Tf₂N⁻ est, comme attendu, légèrement en retrait par rapport à celui des cations (à 0,2 pour le [BMI][Tf₂N] et à 0,5 nm pour l'[OMI][Tf₂N]). Après ce pic, la densité tend vers la valeur du bulk, à partir d'environ 1 nm de la surface.

On voit sur la **Figure 85** qu'à l'interface les cations et les anions des deux LI orientent leur partie apolaire vers l'air (chaîne alkyle du XMI⁺ et groupement CF₃ du Tf₂N⁻). Ces résultats sont en accord avec ceux de *Lynden-Bell et al.*³ et de *Konieczny et Szeftczyk*⁶. Très vite après la

surface, les ions du [BMI][Tf₂N] n'ont plus d'orientation spécifique, ce qui est caractéristique du bulk.

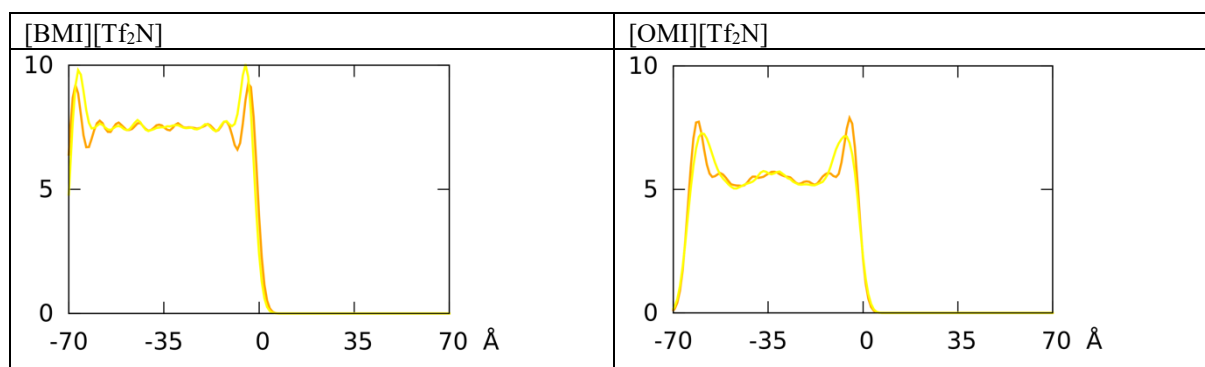


Figure 84 : Interfaces [BMI][Tf₂N]/Air et [OMI][Tf₂N]/Air. Distribution des centres de masse des ions (XMI⁺ en orange et Tf₂N⁻ en jaune) en fonction de z (moyennes du nombre d'occurrences par unité de longueur de 400 à 500 ns).

Au contraire, dans l'[OMI][Tf₂N], se forment des zones de formes et tailles variables où les chaînes alkyles des cations sont majoritaires (zones jaunes sur la **Figure 85**) et d'autres où ce sont les têtes polaires qui le sont (zones bleues). La moyenne du nombre de chaînes apolaires et de têtes polaires sur une section de boîte donnée, malgré ces hétérogénéités, est similaire.

L'orientation des chaînes alkyles le long de la boîte, est donnée par le paramètre d'ordre $S(\theta)$ qui est positif aux interfaces (orientation de la chaîne alkyle parallèle à la normale au plan d'interface). Le $\cos(\theta)$ (à gauche **Figure 86**) positif près de l'interface de droite et négatif à l'interface de gauche (chaîne alkyle vers l'air) confirme la forte orientation des cations à l'interface. De plus, dans le LI-bulk, $S(\theta)$ est proche de 0 pour le BMI⁺, caractéristique du bulk, alors que pour l'OMI⁺ sa valeur oscille autour de 0 le long de z, ce qui montre que l'orientation n'est pas totalement isotrope, même à 3,5 nm de la surface.

En ce qui concerne les Tf₂N⁻ (voir les vues cumulées de la **Figure 84**), ils ne montrent aucune tendance à se regrouper en zones majoritairement polaires ou apolaires. Leur orientation et leur répartition est donc isotrope, au-delà de la première couche de surface.

	[BMI][Tf ₂ N]/Air	[OMI][Tf ₂ N]/Air
Vue de la surface selon les axes y,z		
Vue de la surface selon les axes x,y		
Orientation des XMI ⁺		
Orientation des Tf ₂ N ⁻		

Figure 85 : Interfaces [BMI][Tf₂N]/Air et [OMI][Tf₂N]/Air. De haut en bas : Vues à 500 ns des ions le long de z et dans le plan de l'interface (OMI⁺ : orange ; Tf₂N⁻ : jaune), vues cumulées (de 495 à 500 ns) des XMI⁺ puis des Tf₂N⁻ (polaire : bleu ; apolaire : jaune).

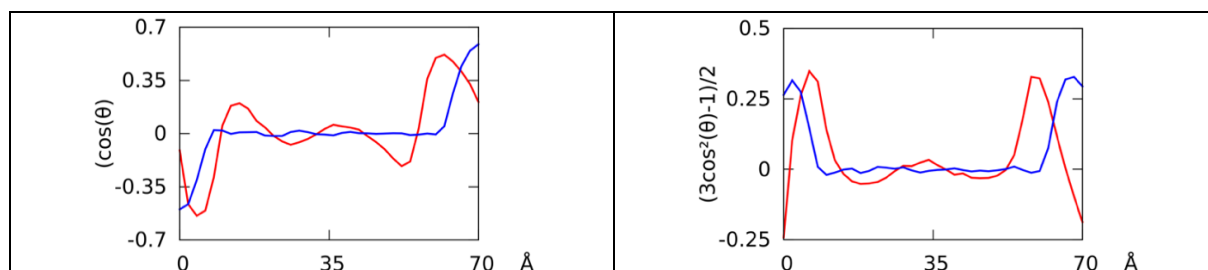


Figure 86 : Orientation des chaînes alkyles de BMI⁺ et OMI⁺ en fonction de z (les interfaces sont à $z = 0$ et 70Å) dans les solutions [BMI][Tf₂N]/Air et [OMI][Tf₂N]/Air. A gauche : $\cos(\theta)$ en fonction de z ; à droite : paramètre d'ordre $S(\theta)$ en fonction de z (BMI⁺ en bleu et OMI⁺ en rouge).

2.2. Potentiel Électrostatique.

Les interactions entre espèces chargées sont dominées par leur interactions coulombiennes. Dans ce cadre, il est utile d'examiner le potentiel électrostatique $V(z)$.

La courbe $V(z)$ (**Figure 87**) montre que $V(z)$ est positif dans les deux LI. Dans l'air, avec le [BMI][Tf₂N], le potentiel électrostatique est de -0,15 V, puis il augmente rapidement à partir de $z = 0$ pour atteindre à environ 0,3 nm de la surface sa valeur de bulk (0,17 V). Avec l'[OMI][Tf₂N], coté air, le potentiel est de -0,09 V. Il décroît d'abord jusqu'à -0,13 V à 0,25 nm de la surface coté air puis augmente rapidement pour atteindre un pic de 0,2 V à 0,5 nm de la surface coté LI, puis redescend pour atteindre sa valeur de bulk de 0,1 V à environ 2 nm de la surface. Comme $V(z)$ est positif à la surface, il est peu probable que LH^+ ou que EuL_3^{3+} y soient attirés.

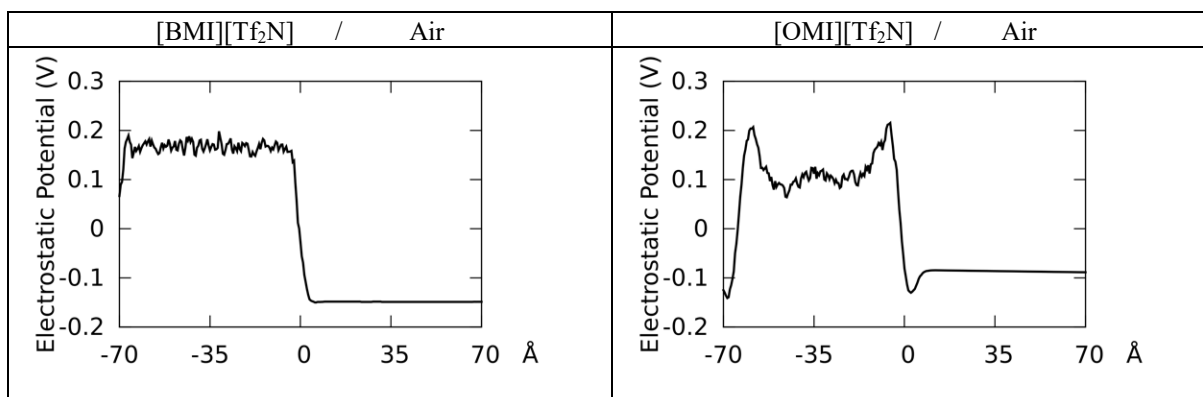


Figure 87 : Interfaces [BMI][Tf₂N]/Air et [OMI][Tf₂N]/Air. Potentiel électrostatique $V(z)$ en fonction de z (moyenne de 400 à 500 ns).

2.3. Tension de surface.

Nous avons calculé les tensions de surface γ des deux LI en utilisant la méthode du tenseur de pression (voir Chapitre Méthodes) afin de les comparer aux valeurs expérimentales. Une tension de surface de $23,3 \pm 2,2 \text{ mN.m}^{-1}$ est obtenue pour le [BMI][Tf₂N] et de $20,7 \pm 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le [OMI][Tf₂N]. Ces valeurs sont faibles par rapport aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature (entre $37,5^{11} \text{ mN.m}^{-1}$ et $32,62^{12} \text{ mN.m}^{-1}$ pour le [BMI][Tf₂N], et entre $31,93^1 \text{ mN.m}^{-1}$ et $30,1^{13} \text{ mN.m}^{-1}$ pour l'[OMI][Tf₂N]) mais montrent que la tension de surface du [BMI][Tf₂N] est plus grande que celle de l'[OMI][Tf₂N]. Là encore, ces résultats sont cohérents avec ceux publiés par *Konieczny et Szeftczyk*⁶ ($\gamma_{[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]} = 24,5 \pm 6 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_{[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]}$ n'a pas été calculé par les auteurs).

3. Distribution de L , LH^+ et EuL_3^{3+} dans les solutions LI/Air.

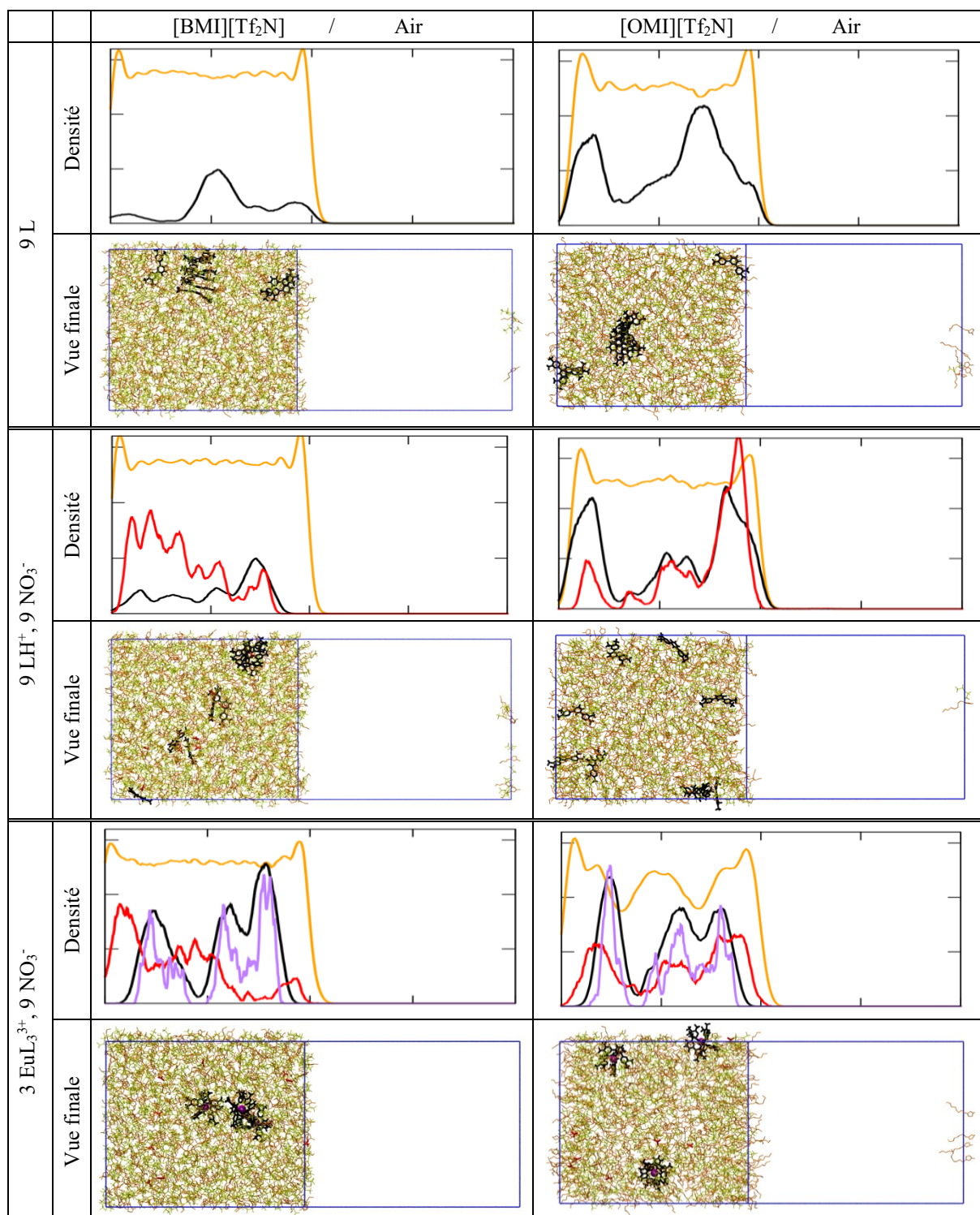


Figure 88 : Courbes de densités moyennes de 400 à 500 ns (LI en orange, Eu^{3+} en violet, L en noir et NO_3^- en rouge) et vues finales (à 500 ns) de 9 L, 9 LH^+ , 9 NO_3^- ou 3 EuL_3^{3+} , 9 NO_3^- dans les solutions LI/Air.

Après la caractérisation de l'interface LI/Air « pure » (sans soluté), nous avons simulé ces liquides avec différents solutés pour tester si une modification de l'interface due à l'adsorption d'un soluté pouvait être visible par SHG.

Nous avons analysé la distribution moyenne (de 400 à 500 ns) de 9 ligands neutres L, 9 ligands protonés LH^+ ou 3 complexes EuL_3^{3+} ainsi que leurs contre-ions nitrates, initialement placés aléatoirement dans la solution de LI. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 88**.

Les courbes de densités moyennes (en noir) ne montrent aucune concentration du ligand (neutre ou protoné) ni du complexe à l'interface. On observe cependant que les ligands neutres et protonés semblent s'approcher davantage de la surface de l'[OMI][Tf₂N] que de celle du [BMI][Tf₂N].

Le ligand L forme dans les deux LI des oligomères de 2 à 6 L, comme aux interfaces LI/Eau (Chapitre 2). Les LH^+ ne forment pas d'empilement, mais s'agrègent par groupe de deux ou trois autour d'un nitrate formant un « pseudo complexe » dans le [BMI][Tf₂N]. Dans l'[OMI][Tf₂N], les LH^+ restent majoritairement non appariés avec les nitrates ce qui est confirmé par les courbes de densités (noir et rouge) qui suivent des tendances similaires le long de z.

Les complexes EuL_3^{3+} se distribuent dans les LI et, comme ils y diffusent très lentement, n'ont fait aucun passage proche de la surface pendant les 500 ns de dynamique. Les contre ions NO_3^- ne restent ni coordonnés, ni en deuxième couche de Eu^{3+} , mais diffusent dans le LI indépendamment des complexes (contrairement aux LH^+ et NO_3^-). Le comportement des complexes est similaire avec les deux LI.

Les données de SHG obtenus dans l'ANR (Discuté dans le Chapitre Discussion et Conclusion : Confrontation de nos résultats avec les résultats expérimentaux de l'ANR PROFILE) ne montrent aucune différence à l'interface entre une solution avec et sans BTP, ce qui semble confirmer que le BTP ne se concentre pas à la surface.

4. Conclusion.

Nos simulations d'interfaces « pures » LI/Air (sans solutés) présentent les mêmes tendances que les résultats déjà publiés. Les cations et anions des LI sont orientés à l'interface, les groupes apolaires (longue chaîne alkyle des XMI^+ et $-CF_3$ du Tf₂N⁻) dirigés vers l'air. A plus longue distance, nous montrons que seuls les OMI⁺ restent orientés de façon anisotrope et forment des zones de tailles et formes variées, composées majoritairement de groupes polaires ou apolaires.

Les BMI^+ et les Tf_2N^- sont, au-delà de la première couche interfaciale, orientés de façon isotrope.

Le potentiel électrostatique est positif dans le LI et à l'interface (présence d'un pic avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$), ce qui défavorise l'approche de solutés chargés positivement.

Enfin les tensions de surfaces calculées sont légèrement sous-estimées (comme dans les précédentes simulations de la littérature), mais conservent les mêmes tendances que celles observées expérimentalement.

Les simulations ne montrent aucune concentration de solutés à l'interface mais nous permettent de proposer que ce soit la solution de LH^+ dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ qui présente la plus grande concentration de ligand à l'interface. Les expériences de SHG à la surface de $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ faites a posteriori n'ont montré aucune différence notable entre le signal avec L et sans, ce qui confirme que les L ne sont pas présents à la surface avec l'air.

Bibliographie

1. Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Queimada, A. n. J.; Coutinho, J. o. A. P., Surface Tensions for the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53 (6), 1346-1350.
2. Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Fernandes, A. M.; Marrucho, I. M.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A., Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: anion, cation, temperature and water effect, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314 (2), 621-30.
3. Lynden-Bell, R. M.; Del Popolo, M., Simulation of the surface structure of butylmethylimidazolium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (8), 949-54.
4. Lynden-Bell, R. M., Gas—liquid interfaces of room temperature ionic liquids, *Mol. Phys.* **2003**, 101 (16), 2625-2633.
5. Yan, T.; Li, S.; Jiang, W.; Gao, X.; Xiang, B.; Voth, G. A., Structure of the liquid-vacuum interface of room-temperature ionic liquids: a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (4), 1800-6.
6. Konieczny, J. K.; Szeftczyk, B., Structure of alkylimidazolium-based ionic liquids at the interface with vacuum and water--a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119 (9), 3795-807.
7. Canongia Lopes, J. N.; Pádua, A. A. H., Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (43), 16893-16898.
8. Canongia Lopes, J. N.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H., Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (6), 2038-2047.
9. Köddermann, T.; Paschek, D.; Ludwig, R., Molecular dynamic simulations of ionic liquids: a reliable description of structure, thermodynamics and dynamics, *Chemphyschem* **2007**, 8 (17), 2464-70.
10. Gardas, R. L.; Ge, R.; Ab Manan, N.; Rooney, D. W.; Hardacre, C., Interfacial tensions of imidazolium-based ionic liquids with water and n-alkanes, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 294 (1-2), 139-147.
11. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room

temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.* **2001**, 3 (4), 156-164.

12. Andreatta, A. E.; Rodil, E.; Arce, A.; Soto, A., Surface Tension of Binary Mixtures of 1-Alkyl-3-Methyl-Imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids with Alcohols, *J. Solution Chem.* **2014**, 43 (2), 404-420.

13. Selwent, A.; Łuczak, J., Micellar aggregation of Triton X-100 surfactant in imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Liq.* **2016**, 221, 557-566.

Chapitre 7 : A la recherche de ligands BTP plus tensioactifs et peut-être plus efficaces pour extraire Eu^{3+} .

Table des matières

Introduction.....	169
1. Méthodes.....	170
2. Distribution des ligands et de leur forme protonée.....	171
2.1. Ligands neutres L-OH et LH^+-OH	171
2.2. Ligands anioniques L-CO_2^- et $\text{LH}^+-\text{CO}_2^-$, H_3O^+	172
2.3. Ligands cationiques L-NH_3^+ et $\text{LH}^+-\text{NH}_3^+$	174
2.4. Ligands cationiques L-NMe_3^+ et $\text{LH}^+-\text{NMe}_3^+$	175
3. Distribution et profils énergétiques de transfert des complexes 1 :3 formés par les ligands fonctionnalisés.....	177
4. Neutralisation des phases bulks et de l'interface.....	181
Conclusion.....	183
Bibliographie.....	183

Introduction.

Le but premier du projet ANR étant l'étude conjointe (expérimentale/simulation) de phénomènes interfaciaux, l'absence de concentration à l'interface des ligands et des complexes EuL_3^{3+} n'a malheureusement pas permis d'obtenir de signaux lors de mesures SHG. L'idée de ce chapitre est de proposer des alternatives aux ligands BTP qui pourraient avoir un comportement tensioactif. Beaucoup de dérivés de BTP décrits dans la littérature sont utilisés pour extraire et séparer les actinides et lanthanides trivalents. Une majorité est fonctionnalisée sur les triazines (R') par d'autres groupes que des méthyles (**Figure 89** : $\text{R}' =$ chaînes alkyles¹⁻², phényle²⁻³, p-tolyle², p-tert-butylephényle², CyMe_4 ³⁻⁴, CA^5 (bis-2,6-(5,6,7,8-tétrahydro-5,9,9-triméthyl-5,8-méthano-1,2,4-benzotriazin-3-yl)pyridine)). La majorité de ces études le sont en milieu classique, surtout pour les plus efficaces⁶. Les ligands $\text{cyMe}_4\text{-BTP}$ et $i\text{Pr-BTP}$ ont été simulés aux interfaces classiques par *Benay et al.*⁷. Ceux-ci présentaient (comme le BTP non fonctionnalisé) au mieux une légère affinité pour l'interface de l'octanol sous leur forme protonée, mais pas neutre.

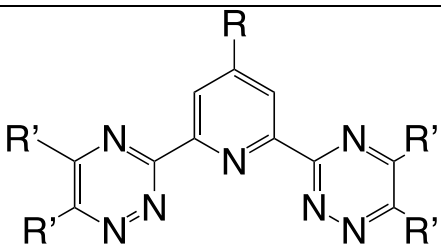
Schéma	Chaîne R	Notations
	$\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$ $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3)_3^+$	L-OH L-CO_2^- L-NH_3^+ L-NMe_3^+

Figure 89 : Schéma des $\text{R}'\text{-BTP-R}$ et groupes R ($\text{R}' = \text{CH}_3$) que nous avons simulés et nos notations

Il est également possible de fonctionnaliser le BTP en para de la pyridine (R). Certains de ces BTP ont déjà été synthétisés (**Figure 89** : $\text{R} = \text{OMe}$, Cl). *Benay et al.*⁴ ont montré que cela modifiait la basicité du ligand et sa capacité à complexer un lanthanide. En particulier, le changement de $\text{R} = \text{H}$ à $\text{R} = \text{OMe}$ modifie peu les propriétés de complexation (énergie de protonation, énergie de complexation).

Pour que le ligand soit plus tensioactif, nous avons donc proposé de le substituer en R par une chaîne polaire, assez longue et flexible pour qu'il puisse se positionner de manière amphiphile à l'interface liquide-liquide. Nous avons choisi les dérivés avec $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (noté L-OH), $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$, H_3O^+ (noté L- CO_2^-), $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$, NO_3^- (noté L- NH_3^+) et

$R = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-NMe}_3^+$, NO_3^- (noté L-NMe_3^+), $R' = \text{CH}_3$ (**Figure 89**), pas encore étudiés à ce jour.

Trois questions essentielles sont donc abordées dans ce chapitre, en comparant $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ comme phase IL : Où se distribuent les différents ligands et leurs complexes ? Qu'en est-il de l'activité interfaciale ? Comment s'effectue la réorganisation des charges du LI et d'autres espèces chargées pour les complexes extraits quand on passe d'un ligand neutre à un L anionique ou cationique ?

1. Méthodes.

Tableau 36 : Caractéristiques des systèmes.

LI	Soluté	Nb de paires de LI	Nb de H ₂ O	Taille de la boîte		Type ^a
				x = y (nm)	z (nm)	
[BMI][Tf ₂ N]	9 L-OH	527	8199	5,99	14,11	Libre
	9 L-CO ₂ ⁻ , 9 H ₃ O ⁺	527	8199	5,97	14,07	Libre
	9 L-NH ₃ ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	8199	5,99	14,12	Libre
	9 L-NMe ₃ ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	8199	6,00	14,11	Libre
	9 LH ⁺ -OH, 9 NO ₃ ⁻	527	8199	5,99	14,11	Libre
	9 LH ⁺ -CO ₂ ⁻ , 9 H ₃ O ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	8199	5,97	14,09	Libre
	9 LH ⁺ -NH ₃ ⁺ , 18 NO ₃ ⁻	527	8199	5,99	14,15	Libre
	9 LH ⁺ -NMe ₃ ⁺ , 18 NO ₃ ⁻	527	8199	6,00	14,11	Libre
	3 Eu(L-OH) ₃ ³⁺	527	8199	5,99	14,14	Libre
	3 Eu(L-CO ₂) ₃ , 9 H ₃ O ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	527	8199	5,98	14,08	Libre
	3 Eu(L-NH ₃) ₃ ⁶⁺ , 18 NO ₃ ⁻	527	8199	6,00	14,12	Libre
	3 Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺ , 18 NO ₃ ⁻	527	8199	6,00	14,14	Libre
	Eu(L-OH) ₃ ³⁺	315	2212	3,99	13,97	PMF
	Eu(L-CO ₂) ₃ , 3 H ₃ O ⁺ , 3 NO ₃ ⁻	315	2212	3,97	13,90	PMF
	Eu(L-NH ₃) ₃ ⁶⁺ , 6 NO ₃ ⁻	315	2212	4,00	13,85	PMF
	Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺ , 6 NO ₃ ⁻	315	2212	4,00	13,89	PMF
[OMI][Tf ₂ N]	9 L-OH	420	8288	5,97	14,16	Libre
	9 L-CO ₂ ⁻ , 9 H ₃ O ⁺	420	8288	5,94	14,13	Libre
	9 L-NH ₃ ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	420	8288	5,98	14,14	Libre
	9 L-NMe ₃ ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	420	8288	5,99	14,17	Libre
	9 LH ⁺ -OH, 9 NO ₃ ⁻	420	8288	5,97	14,14	Libre
	9 LH ⁺ -CO ₂ ⁻ , 9 H ₃ O ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	420	8288	5,96	14,08	Libre
	9 LH ⁺ -NH ₃ ⁺ , 18 NO ₃ ⁻	420	8288	5,97	14,16	Libre
	9 LH ⁺ -NMe ₃ ⁺ , 18 NO ₃ ⁻	420	8288	5,98	14,16	Libre
	3 Eu(L-OH) ₃ ³⁺	420	8288	5,98	14,17	Libre
	3 Eu(L-CO ₂) ₃ , 9 H ₃ O ⁺ , 9 NO ₃ ⁻	420	8288	5,96	14,12	Libre
	3 Eu(L-NH ₃) ₃ ⁶⁺ , 18 NO ₃ ⁻	420	8288	5,99	14,11	Libre
	3 Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺ , 18 NO ₃ ⁻	420	8288	5,98	14,18	Libre
	Eu(L-OH) ₃ ³⁺	198	2091	3,75	13,11	PMF
	Eu(L-CO ₂) ₃ , 3 H ₃ O ⁺ , 3 NO ₃ ⁻	198	2091	3,74	12,94	PMF
	Eu(L-NH ₃) ₃ ⁶⁺ , 6 NO ₃ ⁻	198	2091	3,75	12,98	PMF
	Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺ , 6 NO ₃ ⁻	198	2091	3,76	13,01	PMF

Chaque ligand a été simulé par DM pendant 500 ns sous sa forme libre neutre L-R, puis protonée $\text{LH}^+\text{-R}$, puis complexée sous forme $\text{Eu}(\text{L-R})_3^{3+}$. Les conditions de simulations sont les mêmes que pour les chapitres précédents et, afin d'avoir un bon échantillonnage, le tiers des solutés a été positionné initialement dans l'eau-bulk, un tiers à l'interface et un tiers dans le LI-bulk. Le profil énergétique de franchissement de l'interface par les complexes a été calculé par PMF. Les caractéristiques des solutions sont présentées dans le **Tableau 36**.

Enfin pour les complexes spontanément extraits, nous avons calculé la distribution exacte de toutes les espèces chargées et comparé ces résultats avec ceux des solutions pures (sans solutés) obtenus dans le Chapitre 1.

2. Distribution des ligands et de leur forme protonée.

2.1. Ligands neutres L-OH et $\text{LH}^+\text{-OH}$.

Le premier ligand testé possède une chaîne alcool qui devrait rendre le ligand plus hydrophile que L. Les trajectoires des L-OH dans les deux LI (**Figure 90**) montrent que ces ligands ne diffusent pas dans l'eau (à l'exception de ceux initialement placés dans l'eau qui y diffusent le temps de rejoindre l'interface). En revanche, les trajectoires ne nous permettent pas de dire si le ligand préfère l'interface ou le LI-bulk. L'analyse des vues finales ainsi que des densités moyennes montrent également que les L-OH sont présents en majorité dans le LI-bulk, et que la probabilité de présence du côté LI de l'interface n'est pas nulle. On observe aussi la formation d'oligomères.

Les trajectoires montrent que le ligand protoné $\text{LH}^+\text{-OH}$ diffuse en majorité dans le LI et à l'interface, avec des passages transitoires dans l'eau-bulk. Sur les vues finales ainsi que les courbes de densités moyennes, les $\text{LH}^+\text{-OH}$ sont en majorité à l'interface et ont assez peu diffusé dans le LI-bulk (surtout avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$). Les $\text{LH}^+\text{-OH}$ sont souvent regroupés par 2 à 3 autour d'un NO_3^- . Les NO_3^- sont en majorité à l'interface et dans l'eau, mais certains restent « piégés » dans le LI entourés par des ligands.

A l'instar du ligand L non fonctionnalisé, L-OH est peu tensioactif et sa forme protonée l'est davantage.

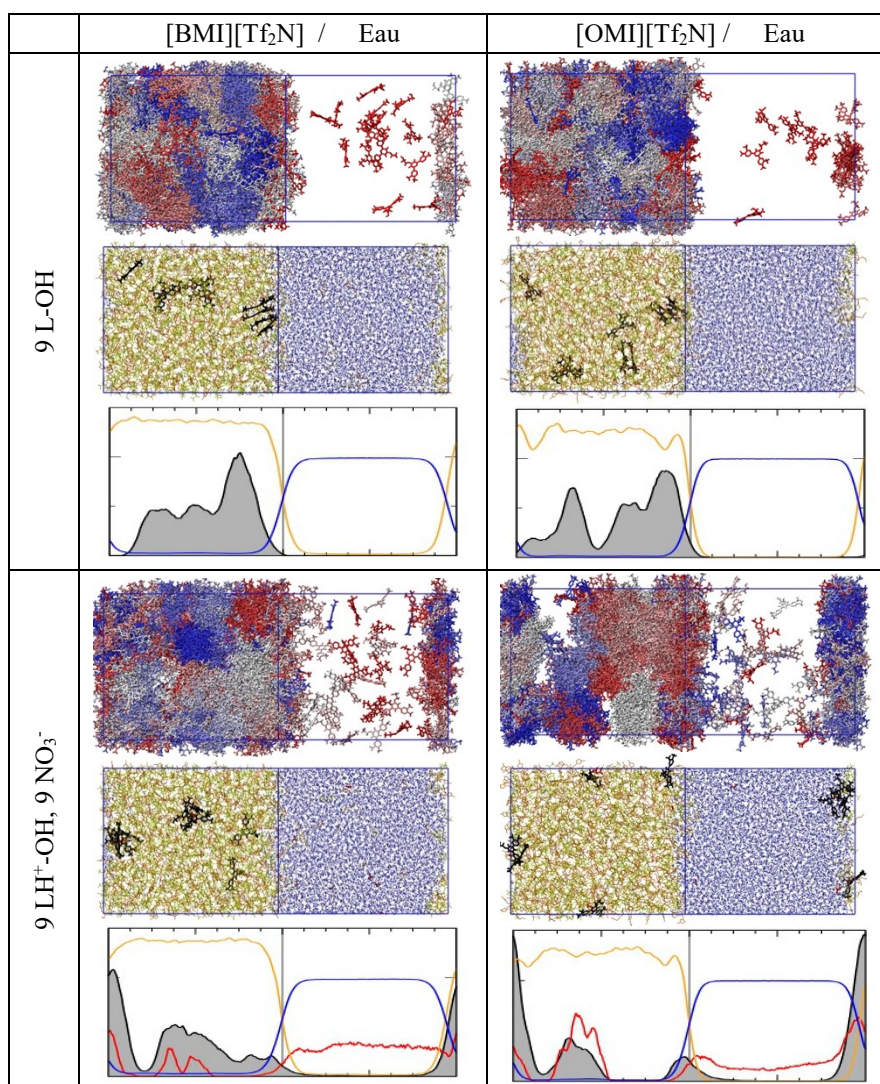


Figure 90 : Solution de 9 L-OH (en haut) ou de 9 LH⁺-OH, 9 NO₃⁻ (en bas) dans les solutions LI/Eau. De haut en bas : Trajectoires des L de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu), vue à 500 ns et densités moyennes entre 400 et 500 ns (LI en orange ; H₂O en bleu ; L en noir ; NO₃⁻ en rouge).

2.2. Ligands anioniques L-CO₂⁻ et LH⁺-CO₂⁻, H₃O⁺.

En fonctionnalisant L avec une longue chaîne se terminant par un groupement carboxylate, on devrait encore augmenter l'hydrophilie de celui-ci par rapport à une fonction alcool. Sur les vues finales et sur les courbes de densité (**Figure 91**), on voit que les ligands sont en majorité à l'interface par groupe de 2 à 3 ligands maintenus par de l'empilement des cycles des BTP ainsi que par des liaisons hydrogène entre les CO₂⁻ et les H₃O⁺. L'orientation des ligands à la surface est typique d'un amphiphile (groupe -CO₂⁻ vers l'eau et BTP vers le LI). L'analyse des trajectoires de L-CO₂⁻ montre qu'avec l'[OMI][Tf₂N], deux des trois L-CO₂⁻ initialement placés dans le LI-bulk restent bloqués par le « mur » de chaînes octyles.

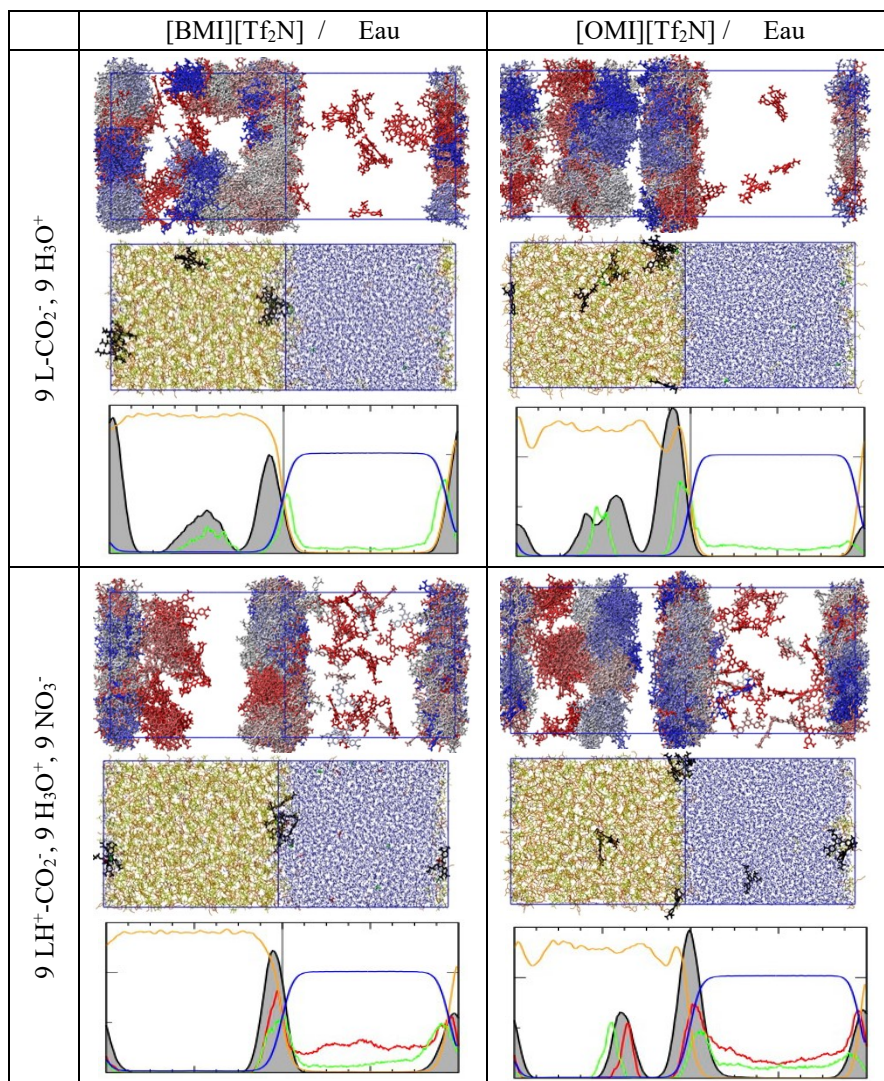


Figure 91 : Solution de 9 L-CO₂⁻, 9 H₃O⁺ (en haut) ou de 9 LH⁺-CO₂⁻, 9 H₃O⁺, 9 NO₃⁻ (en bas) dans les solutions LI/Eau. De haut en bas : Trajectoires des L de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu), vue à 500 ns et densités moyennes entre 400 et 500 ns (LI en orange ; H₂O en bleu ; L en noir ; H₃O⁺ en vert et NO₃⁻ en rouge).

La forme protonée LH⁺-CO₂⁻ est présente quasi-exclusivement à l'interface (à l'exception de la solution [OMI][Tf₂N]/Eau où deux ligands sont restés bloqués dans le LI-bulk, dans un état métastable). On observe aussi de rares passages transitoires dans l'eau. Comme avec les LH⁺-OH, les LH⁺-CO₂⁻ forment souvent une cage autour d'un NO₃⁻. En plus, ils font des liaisons hydrogène CO₂⁻ - H₃O⁺, c'est pourquoi la densité des ligands et celle des contre-ions NO₃⁻ et H₃O⁺ suivent des tendances similaires.

Comme le ligand L-CO₂⁻ et sa forme protonée LH⁺-CO₂⁻ sont tensioactifs, et ce avec les deux LI, il devrait être un bon candidat pour être observé à l'interface par SHG.

2.3. Ligands cationiques $L-NH_3^+$ et $LH^+-NH_3^+$.

Les résultats des simulations avec les ligands $L-NH_3^+$ et $LH^+-NH_3^+$ sont montrés dans la **Figure 92**. On y voit que les ligands $L-NH_3^+$ initialement placés dans l'eau rejoignent rapidement l'interface. Ceux initialement placés dans les LI-bulks finissent également par diffuser vers l'interface. En fin de dynamique (en moyenne sur les 100 dernières nanosecondes) tous les $L-NH_3^+$ sont à l'interface des deux LI. Les nitrates sont en majorité dans l'eau de la solution $[BMI][Tf_2N]/Eau$, et se concentrent légèrement à l'interface de la solution $[OMI][Tf_2N]/Eau$, mais ne forment pas d'interactions spécifiques avec les ligands. $L-NH_3^+$ forme aussi des oligomères.

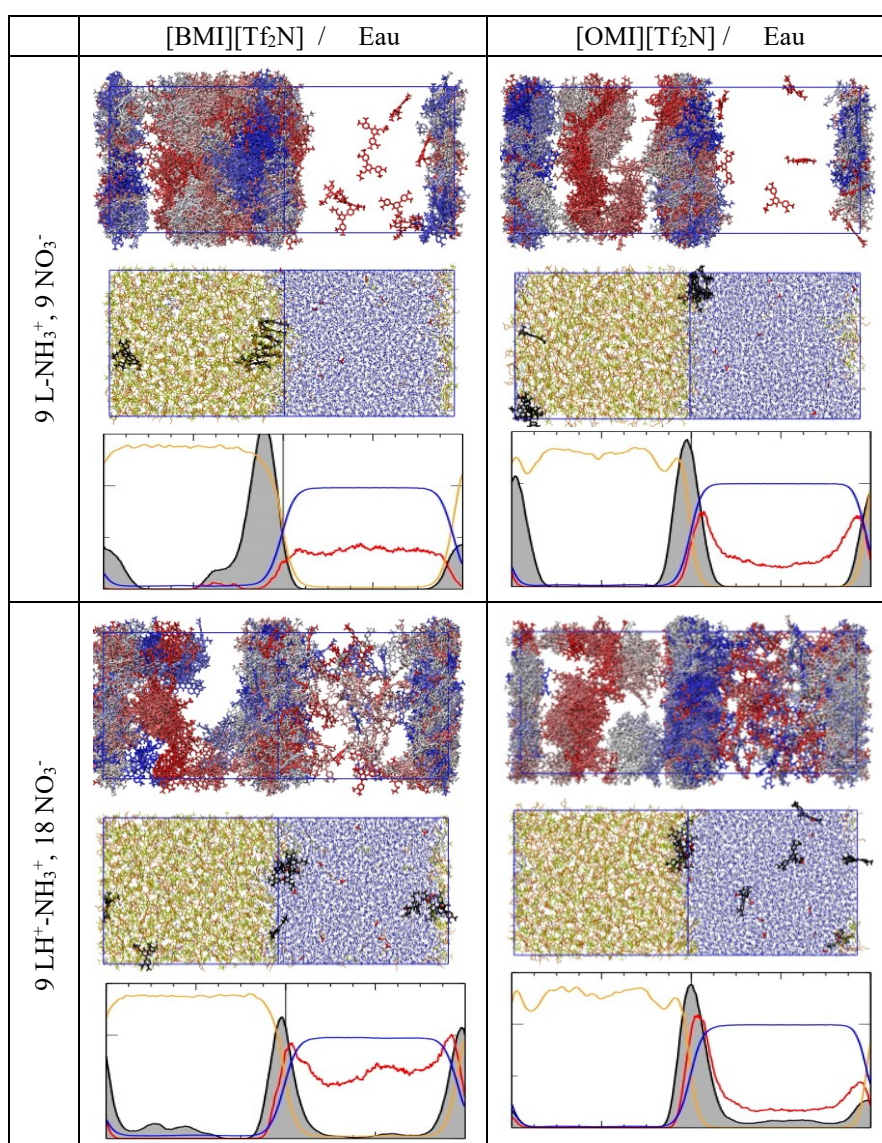


Figure 92 : Solution de 9 $L-NH_3^+$, 9 NO_3^- (en haut) ou de 9 $LH^+-NH_3^+$, 18 NO_3^- (en bas) dans les solutions LI/Eau. De haut en bas : Trajectoires des L de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu), vue à 500 ns et densités moyennes entre 400 et 500 ns (LI en orange ; H_2O en bleu ; L en noir ; NO_3^- en rouge).

Les $\text{LH}^+ - \text{NH}_3^+$ initialement dans les bulks rejoignent rapidement l'interface et y restent, en passant transitoirement dans le LI ou dans l'eau. Dans la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, ils semblent diffuser plus souvent dans l'eau que dans la solution $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. En fin de dynamique, on voit qu'une majorité des $\text{LH}^+ - \text{NH}_3^+$ sont dans la zone interfaciale et, avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, trois sont dans l'eau. Sur les densités on observe la même tendance, à savoir, des pics à l'interface avec les deux LI et une densité plus importante dans l'eau de la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ que dans la solution $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. A l'interface, les ligands protonés sont le plus souvent agrégés autour d'un nitrate, alors que dans l'eau ils restent sous forme de monomères.

Le ligand L-NH_3^+ et sa forme protonée $\text{LH}^+ - \text{NH}_3^+$ sont tensioactifs, ce qui en fait également un bon candidat pour être observé par SHG à l'interface entre un LI ($[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$) et l'eau.

2.4. Ligands cationiques L-NMe_3^+ et $\text{LH}^+ - \text{NMe}_3^+$.

Les résultats des simulations des ligands L-NMe_3^+ et $\text{LH}^+ - \text{NMe}_3^+$ sont montrés dans la **Figure 93**. Les trajectoires de L-NMe_3^+ dans les deux LI montrent que, quelle que soit la position initiale des ligands, ceux-ci sortent de l'eau ou n'y vont pas. Ils diffusent entre les interfaces et le LI-bulk. Les vues finales montrent que, dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, les L-NMe_3^+ sont en majorité dans le LI-bulk et non à l'interface, alors que dans le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ils sont partagés entre le LI-bulk et l'interface. Ce résultat est confirmé par les courbes de densités montrant des pics uniquement dans le bulk avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, alors qu'un pic est présent à l'interface de l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Les nitrates sont distribués de manière comparable aux solutions de L-NH_3^+ , ils se trouvent dans l'eau et aux interfaces avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Leur distribution est similaire à celle des NO_3^- de l'acide nitrique dans les solutions LI/Eau-acide.

La forme protonée $\text{LH}^+ - \text{NMe}_3^+$ diffuse uniquement dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -bulk et à l'interface alors que dans la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, celui-ci passe aussi transitoirement dans l'eau-bulk.

Les vues finales et les densités montrent que dans la solution $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, les $\text{LH}^+ - \text{NMe}_3^+$ sont solubilisés dans le LI-bulk, et présents à l'interface sans s'y concentrer. Dans le LI-bulk, trois $\text{LH}^+ - \text{NMe}_3^+$ ont formé une cage autour d'un NO_3^- qui est resté bloqué dans le LI-bulk, ce qui explique la densité non nulle de NO_3^- dans le LI-bulk. Les autres NO_3^- sont distribués entre l'eau et l'interface.

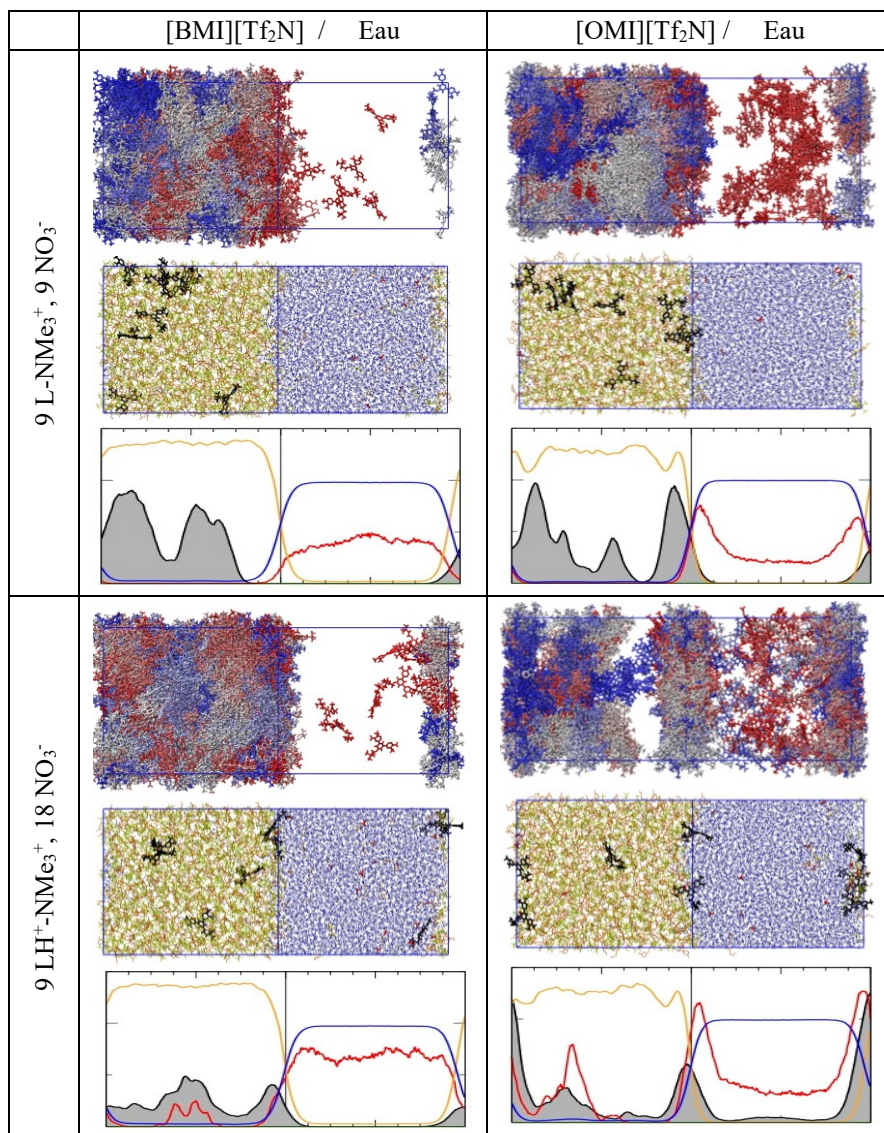


Figure 93 : Solution de 9 L-NMe₃⁺, 9 NO₃⁻ (en haut) ou de 9 LH⁺-NMe₃⁺, 18 NO₃⁻ (en bas) dans les solutions LI/Eau. De haut en bas : Trajectoires des L de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu), vue à 500 ns et densités moyennes entre 400 et 500 ns (LI en orange ; H₂O en bleu ; L en noir ; NO₃⁻ en rouge).

Dans la solution [OMI][Tf₂N]/Eau, la majorité des LH⁺-NMe₃⁺ sont adsorbés à l'interface. Un seul est resté dans le LI-bulk. Il est donc possible que l'échantillonnage ne soit pas suffisant. Les LH⁺-NMe₃⁺ s'agrègent par deux ou trois à l'interface autour d'un NO₃⁻. Les NO₃⁻ sont davantage présents à l'interface que dans l'eau bulk. Un NO₃⁻ initialement placé dans le LI-bulk n'en est pas sorti, ce qui suppose que la durée de 500 ns de la simulation n'est pas suffisante pour avoir un état d'équilibre.

3. Distribution et profils énergétiques de transfert des complexes 1 :3 formés par les ligands fonctionnalisés.

Tous les ligands testés ont au moins leur forme protonée présente à l'interface ou en contact avec l'eau. Ainsi ils peuvent, comme L via sa forme LH^+ , entamer une série de complexations avec Eu^{3+} à l'interface ou dans l'eau. Nous avons donc considéré les quatre complexes EuL_3 résultant de la complexation d'un Eu^{3+} avec trois ligands concernés ($\text{Eu}(\text{L-OH})_3^{3+}$, $\text{Eu}(\text{L-CO}_2)_3$, $\text{Eu}(\text{L-NH}_3)_3^{6+}$ et $\text{Eu}(\text{L-NMe}_3)_3^{6+}$).

- Complexe $\text{Eu}(\text{L-OH})_3^{3+}$.

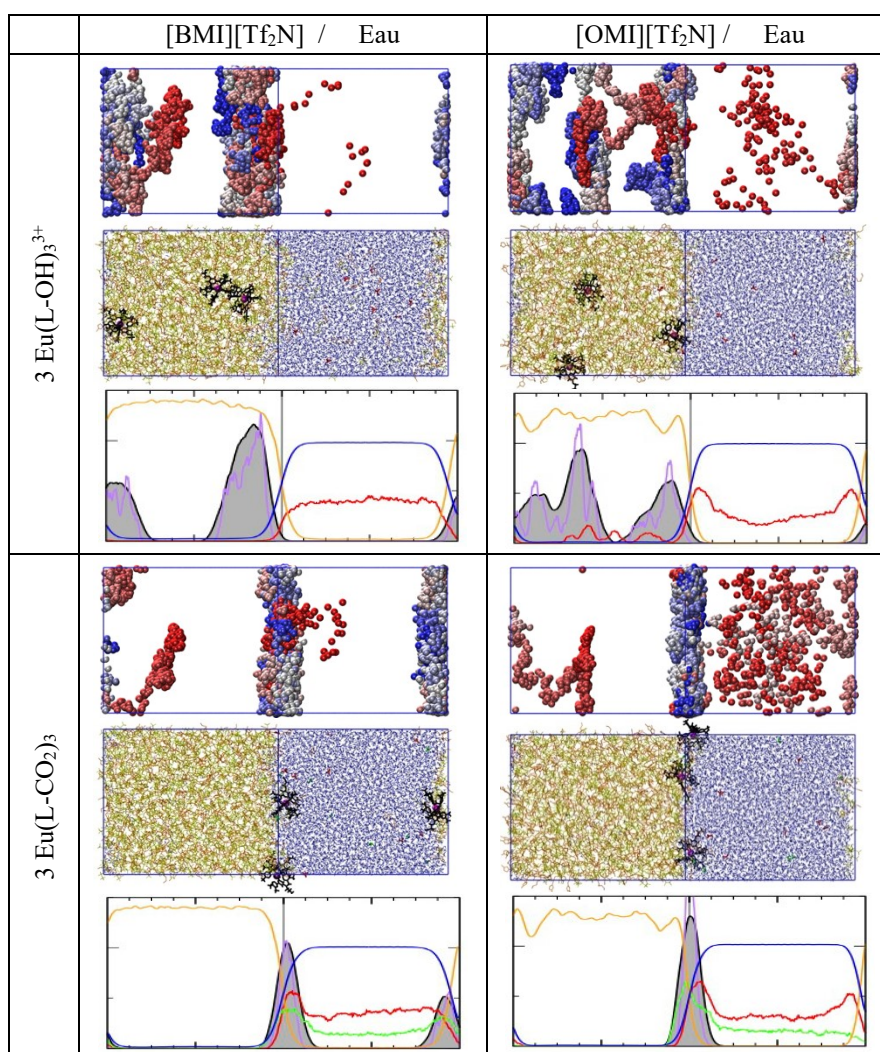


Figure 94 : Solution de $3 \text{Eu}(\text{L-OH})_3^{3+}$, 9NO_3^- (en haut) ou de $3 \text{Eu}(\text{L-CO}_2)_3$, 9NO_3^- , $9 \text{H}_3\text{O}^+$ (en bas) dans les solutions LI/Eau. De haut en bas : Trajectoires des complexes de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu), vue à 500 ns, et densités moyennes entre 400 et 500 ns (LI en orange ; H_2O en bleu ; Eu en violet ; BTP-R en noir ; NO_3^- en rouge, H_3O^+ en vert).

La trajectoire et la distribution des complexes $\text{Eu}(\text{L-OH})_3^{3+}$ sont montrées **Figure 94**. Le complexe initialement placé dans l'eau de chacune des solutions diffuse rapidement vers une interface puis vers le LI-bulk. Les autres complexes (initialement à l'interface et dans les LI-bulks) diffusent dans le LI tout en restant proches de l'interface. On observe très peu de contacts avec l'eau de l'interface. Ces résultats sont confirmés par les vues finales et par les courbes de densités où les maxima de densités des complexes se trouvent à environ 1,2 nm de la surface de Gibbs dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et à environ 1 et 5 nm de cette surface dans l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Les courbes de PMF de transfert du complexe $\text{Eu}(\text{L-OH})_3^{3+}$ de l'eau vers chacun des LI (**Figure 95**) montre un $\Delta A_{\text{Tr}} = 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en faveur des LI, ce qui est en accord avec le fait que les complexes sont extraits dans les DM libres. On n'observe pas de puits à l'interface, ce qui confirme qu'ils sont peu tensioactifs.

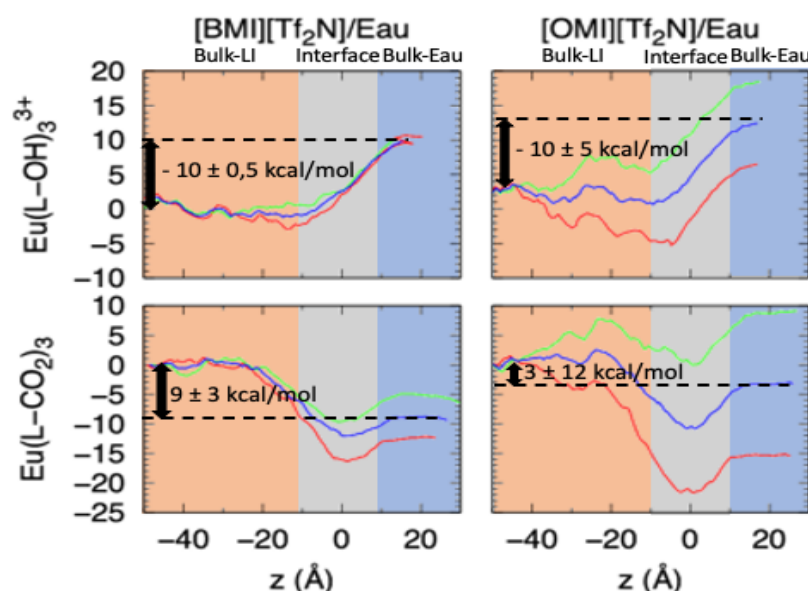


Figure 95 : PMF de transfert de $\text{Eu}(\text{L-R})_3^{3+}$, 3 NO_3^- dans $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. $\Delta A(z)$ de l'eau vers le IL (en rouge) et du IL vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu.). L-R = L-OH (en haut) ou L-R = L- CO_2^- , H_3O^+ (en bas). Énergies en kcal.mol^{-1} .

- Complexe $\text{Eu}(\text{L-CO}_2)_3$.

Le complexe $\text{Eu}(\text{L-CO}_2)_3$ étant neutre, on s'attend à une extraction facilitée au vu des résultats obtenus dans le Chapitre 3 avec $\text{EuL}_1(\text{NO}_3)_3^0$ et $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3^0$. Les trajectoires de la **Figure 94** montrent qu'avec les deux LI, quelle que soit la position de départ du complexe, celui-ci rejoint rapidement l'interface. Seul un complexe dans la solution $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ a traversé d'une interface à l'autre en passant par l'eau bulk. Les courbes de densité et vues finales confirment

que tous les complexes sont adsorbés à l'interface. L'analyse du PMF de transfert du complexe $\text{Eu}(\text{L-CO}_2)_3$ de l'eau vers chacun des LI montre un puits à l'interface, ce qui est en accord avec la concentration des complexes dans cette zone dans les DM libres. En revanche, la phase préférée du complexe avec l'[OMI][Tf₂N] est l'eau, ce qui implique que le complexe est sans doute très peu extrait expérimentalement. Le faible ΔA_{Tr} ainsi que la grande incertitude ($3 \pm 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$) font que l'on ne peut se prononcer sur l'extraction.

- Complexes $\text{Eu}(\text{L-NH}_3)_3^{6+}$ et $\text{Eu}(\text{L-NMe}_3)_3^{6+}$.

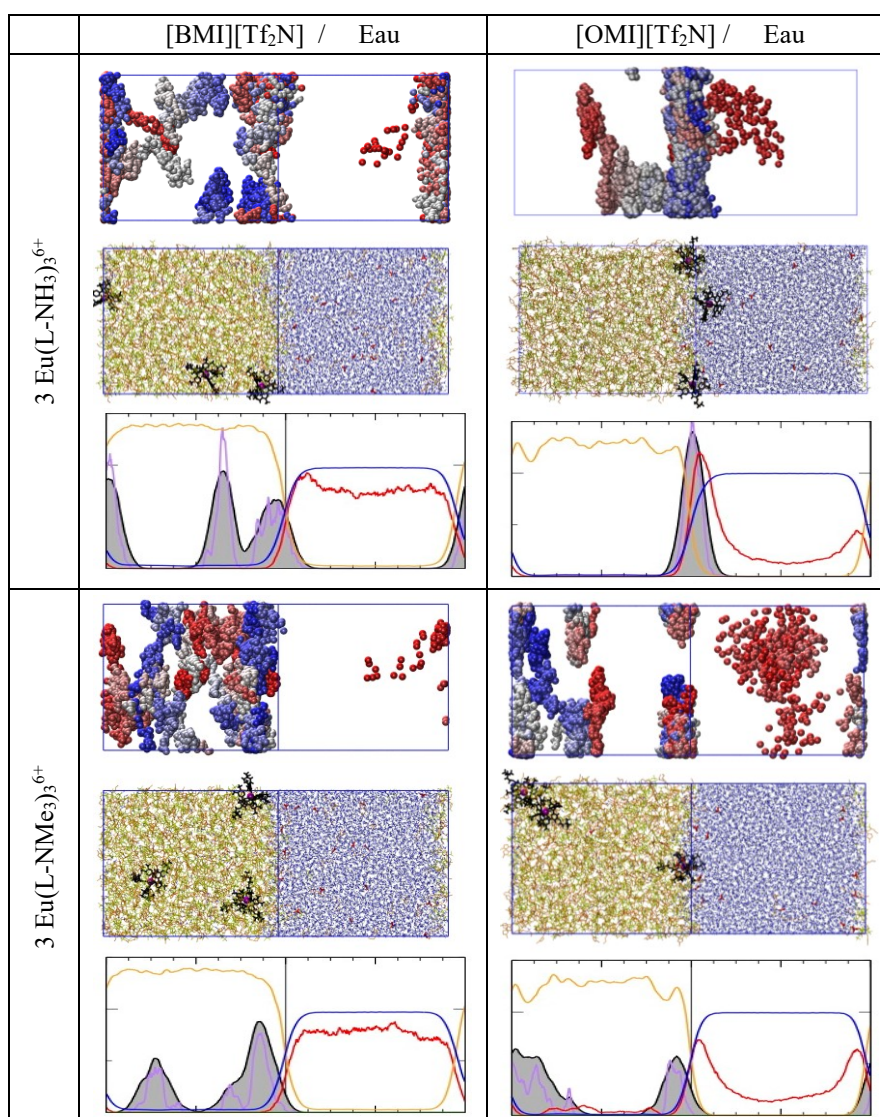


Figure 96 : Solution de 3 $\text{Eu}(\text{L-NH}_3)_3^{6+}$, 18 NO_3^- (en haut) ou de 3 $\text{Eu}(\text{L-NMe}_3)_3^{6+}$, 18 NO_3^- (en bas) dans les solutions LI/. De haut en bas : Trajectoires des complexes de 0 ns (rouge) à 500 ns (bleu), vue à 500 ns, et densités moyennes entre 400 et 500 ns (LI en orange ; H_2O en bleu ; Eu en violet ; BTP-R en noir ; NO_3^- en rouge).

Les deux autres complexes formés par les BTP fonctionnalisés testés sont des complexes de charge 6+ : $\text{Eu}(\text{L-NH}_3)_3^{6+}$ et $\text{Eu}(\text{L-NMe}_3)_3^{6+}$. Leur distribution, les vues finales et leur densité moyenne dans les solutions $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ sont montrées dans la **Figure 96**. Les trajectoires de $\text{Eu}(\text{L-NH}_3)_3^{6+}$ confirment que quelle que soit la position initiale, les complexes rejoignent l'interface. On note une exception dans le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, où le complexe initialement dans le LI-bulk diffuse vers l'interface avec ses contre-ions NO_3^- , puis retourne dans le LI-bulk une fois que ceux-ci sont dans l'eau, ce qui suggère un équilibre entre l'interface et le LI-bulk. Les densités et la vue finale confirment que la majorité des complexes sont adsorbés à l'interface. Avec le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, les NO_3^- sont dans l'eau bulk, alors qu'avec le $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ils sont en majorité à l'interface.

Pour la solution $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$, sur les courbes de PMF de transfert de $\text{Eu}(\text{L-NH}_3)_3^{6+}$ (**Figure 97**), on observe un léger puits à l'interface et pas de nette différence énergétique entre les deux bulks, ce qui suggère un équilibre entre les deux phases. Avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, on observe aussi un puits à l'interface, ce qui explique que les complexes s'y concentrent. En revanche, le complexe préfère l'eau, et n'est donc pas extrait dans le LI.

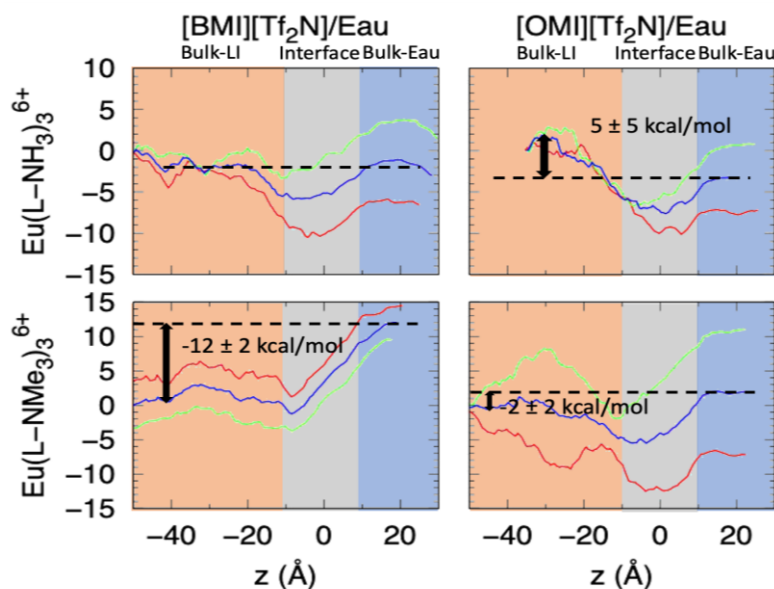


Figure 97 : PMF de transfert de $\text{Eu}(\text{L-R})_3^{6+}$, 6 NO_3^- dans $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ ou $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$. $\Delta A(z)$ de l'eau vers le IL (en rouge) et du IL vers l'eau (en vert) et moyenne des deux courbes (en bleu). L-R = L- NH_3^+ (en haut) ou L-R = L- NMe_3^+ (en bas). Énergies en kcal.mol^{-1} .

En remplaçant l'ammonium primaire par un ammonium quaternaire, les complexes diffusent en majorité dans le LI-bulk et proche de l'interface, quelle que soit la position initiale (**Figure 96**). Avec le [OMI][Tf₂N], le complexe initialement à l'interface y reste et n'est pas extrait comme les autres. On retrouve les mêmes observations sur les densités moyennes et la vue finale. La répartition des NO₃⁻ (distribués entre l'interface et l'eau) est ici comparable à celle observée sur les solutions pures (Chapitre 2). Enfin l'analyse des courbes de $\Delta A(z)$ (**Figure 97**) confirme que le complexe préfère le [BMI][Tf₂N] ($\Delta A_{Tr} = 12 \pm 2$ kcal.mol⁻¹). De plus, aucun puits n'est observé à l'interface, c'est pourquoi les complexes ne s'y concentrent pas. Avec l'[OMI][Tf₂N], les incertitudes sont très grandes mais il semblerait que la phase préférée par le complexe soit le LI.

4. Neutralisation des phases bulks et de l'interface.

Lors de nos simulations, les complexes Eu(L-OH)₃³⁺ et Eu(L-NMe₃)₃⁶⁺ ont été spontanément extraits. Nous pouvons ainsi comparer la façon dont la neutralisation des phases s'effectue en fonction de la charge du complexe (complexe 3+ ou 6+). La distribution des différentes espèces chargées est dans le **Tableau 37** avec pour comparaison, les résultats obtenus pour le complexe EuL₃³⁺ dans la solution pure (sans soluté).

Tableau 37 : Nombre moyen d'espèces ^a dans chaque phase et à l'interface ^b. Solutions de : d) 3 Eu(L-OH)₃³⁺, 9 NO₃⁻ ou e) 3 Eu(L-NMe₃)₃⁶⁺, 18 NO₃⁻. Pour comparaison : f) : Solution de 3 EuL₃³⁺, 9 NO₃⁻ et g) : Solutions de référence LI/Eau pures.

			S ^c	NO ₃ ⁻	BMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q	S ^c	NO ₃ ⁻	OMI ⁺	Tf ₂ N ⁻	Q
LI-Bulk	d)	3 Eu(L-OH) ₃ ³⁺	2±1	0±0	389±4	394±3	1±4	2±1	1±0	303±3	308±3	0±3
	e)	3 Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺	2±1	0±0	381±4	393±3	0±4	1±0	1±1	305±3	311±3	-1±3
	f)	3 EuL ₃ ³⁺	3±1	0±0	387±4	395±3	1±4	3±0	0±0	302±3	311±3	0±3
	g)	pure	/	/	391±3	391±1	0±3	/	/	305±3	305±3	0±3
Interfaces	d)	3 Eu(L-OH) ₃ ³⁺	1±1	3±1	128±4	131±4	-3±4	1±1	4±1	117±3	112±3	4±3
	e)	3 Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺	1±1	5±2	131±4	132±4	0±4	2±0	10±2	113±3	109±3	6±3
	f)	3 EuL ₃ ³⁺	0±1	2±1	129±4	130±4	-1±4	0±0	4±1	117±3	109±3	4±3
	g)	pure	/	/	130±4	133±4	-3±4	/	/	115±3	114±3	1±3
Eau-Bulk	d)	3 Eu(L-OH) ₃ ³⁺	0±0	6±1	10±2	2±2	2±2	0±0	4±1	1±1	0±1	-3±1
	e)	3 Eu(L-NMe ₃) ₃ ⁶⁺	0±0	13±2	15±2	2±2	0±2	0±0	7±2	2±1	0±0	-5±2
	f)	3 EuL ₃ ³⁺	0±0	7±1	9±2	2±1	0±2	0±0	5±1	1±1	0±0	-4±1
	g)	pure	/	/	6±2	3±2	3±2	/	/	0±0	1±1	-1±1

^a Moyennes de 400 à 500 ns. ^b V = 6*6*14 nm³ et $\Delta z_{\text{itf}} = \pm 1$ nm. ^c S = Eu(L-OH)₃³⁺ (ligne d), Eu(L-NMe₃)₃⁶⁺ (ligne e) ou EuL₃³⁺ (ligne f).

On voit qu'avec le [BMI][Tf₂N], chacune des phases reste neutre ($Q \approx 0$) ou que l'eau et l'interface se compensent. Avec l'[OMI][Tf₂N], le LI-bulk est neutre et l'eau et l'interface se compensent, ce qui est déjà ce qui était observé avec EuL₃³⁺. Nous avons aussi vu que ceci est un artefact de la taille de boîte et de la largeur utilisée pour l'interface.

Les complexes Eu(L-OH)₃³⁺ sont moins extraits (2 ± 1) que les EuL₃³⁺ (3 ± 0) ce qui explique que la répartition des espèces dans la solution ne soit pas exactement la même. Cependant, on observe les mêmes tendances : dans le LI, la charge positive des complexes est compensée à la fois par une perte de XMI⁺ (-2 BMI⁺ ou -2 OMI⁺) et un gain de Tf₂N⁻ (+3 dans les deux LI). Dans l'eau, la charge négative des 6 NO₃⁻ est compensée par un gain de XMI⁺ (pour BMI⁺ (+4) et faible pour OMI⁺ (+1)) et une perte de Tf₂N⁻ (-1 avec les deux LI). Avec l'[OMI][Tf₂N], comme moins d'ions du LI migrent dans l'eau, un plus grand nombre de NO₃⁻ diffusent vers l'interface. La réorganisation ionique lors de l'extraction du complexe Eu(L-OH)₃³⁺ est donc similaire à celle observée avec le complexe EuL₃³⁺.

Comme le complexe Eu(L-NMe₃)₃⁶⁺ est un complexe 6+, on s'attend à ce que « qualitativement » la réorganisation ionique soit comparable mais que « quantitativement » celle-ci soit plus prononcée.

Dans le [BMI][Tf₂N], où deux complexes seulement sont extraits, on observe cependant qu'un plus grand nombre de BMI⁺ ont quitté le LI-bulk (-10) pour compenser la charge 12+ des deux complexes. Le gain de Tf₂N⁻ est ici similaire à ce que l'on a pu voir précédemment. Dans l'eau, la charge 13- des NO₃⁻ compensée par un ajout plus important de BMI⁺ (+9). Il apparaît donc que pour un complexe plus chargé, ce soit majoritairement un échange de cation entre les bulks qui permette une neutralisation des phases (bien que l'effet de l'anion conservant la même magnitude que pour le complexe moins chargé).

Dans l'[OMI][Tf₂N], un seul complexe Eu(L-NMe₃)₃⁶⁺ parmi les trois est extrait. Dans le LI, la charge est compensée exclusivement par un gain de Tf₂N⁻. Dans l'eau, la charge est, comme avec les autres complexes, mal neutralisée. On observe malgré tout une migration de 2 ± 1 OMI⁺ de l'interface vers l'eau-bulk. Comme dans le [BMI][Tf₂N], la charge du complexe 6+ est majoritairement neutralisée par un échange de cations. Celui-ci étant plus coûteux avec l'[OMI][Tf₂N], il est normal que l'extraction soit alors moins efficace.

On remarque que la réorganisation des charges après l'extraction des complexes 6+ est similaire à celle observée avec EuL₃³⁺ (Chapitre 2), ce qui appuie nos précédentes conclusions quant au mécanisme de neutralisation lors de l'extraction.

Conclusion.

Nos calculs montrent que les ligands libres L-OH, L-CO₂⁻, L-NH₃⁺ et L-NMe₃⁺ sont solubilisés uniquement dans les phases IL, et non dans l'eau. L-OH et L-NMe₃⁺ sont peu tensio-actifs, L-CO₂⁻ l'est davantage, mais c'est L-NH₃⁺ qui est le plus tensioactif.

Leurs formes protonées LH⁺-R se distribuent en majorité dans les phases IL, mais peuvent également être présentes à l'interface (en majorité pour LH⁺-CO₂⁻ et LH⁺-NH₃⁺), voire du côté aqueux de l'interface.

Les simulations des complexes 1 :3 d'Eu³⁺ avec ces ligands aux interfaces LI/eau et les calculs de ΔA_{Tr} ont montré que : (i) les complexes M(L-OH)₃³⁺ et M(L-NMe₃)₃⁶⁺ sont en général extraits dans les LI, sans puits énergétique à l'interface pour le premier et avec un léger puits pour le second. (ii) M(L-CO₂⁻)₃³⁺ et M(L-NH₃)₃⁶⁺ se concentrent à l'interface et les PMF montrent une préférence de ces complexes pour l'eau. (iii) Dans certains cas (M(L-NH₃)₃⁶⁺ dans [BMI][Tf₂N]/Eau ou M(L-CO₂⁻)₃³⁺ et M(L-NMe₃)₃⁶⁺ dans [OMI][Tf₂N]/Eau), le ΔA_{Tr} de l'eau vers le LI est faible (< 3 kcal.mol⁻¹), ce qui suggère un équilibre entre les deux phases.

À la vue des résultats, les complexes formés ne semblent pas être extraits plus efficacement que le complexe EuL₃³⁺ non fonctionnalisé. En revanche plusieurs ligands et complexes étudiés dans ce chapitre seraient de bons candidats pour une observation à l'interface par SHG dans le cadre du projet ANR. C'est le cas des ligands fonctionnalisés par une chaîne OCH₂CH₂-CO₂⁻ et OCH₂CH₂-NH₃⁺, ainsi que de leurs complexes qui sont les plus prometteurs car ils se concentrent à l'interface.

Enfin l'étude du mécanisme de neutralisation des charges lors de l'extraction de certains complexes nous ont permis de conforter nos résultats obtenus dans le Chapitre 2. L'extraction de complexes chargés dans le [BMI][Tf₂N] et l'[OMI][Tf₂N] se fait en partie par un échange de cations XMI⁺ (dans différentes proportions selon l'hydrophobicité du cation) et en partie par un transfert de Tf₂N⁻ présents dans l'eau et co-extraits avec le complexe.

Dans le cadre de l'ANR, les ligands fonctionnalisés n'ont pas pu être synthétisés ni étudiés pour le moment.

Bibliographie.

1. Kolarik, Z.; Mullich, U.; Gassner, F., Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, 17 (5), 1155-1170.
2. Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F., Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines1, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, 17 (1), 23-32.

3. Hudson, M. J.; Boucher, C. E.; Braekers, D.; Desreux, J. F.; Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. S.; Harwood, L. M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; Youngs, T. G. A., New bis(triazinyl) pyridines for selective extraction of americium(III), *New J. Chem.* **2006**, *30* (8), 1171-1183.
4. Benay, G.; Schurhammer, R.; Desaphy, J.; Wipff, G., Substituent effects on BTP's basicity and complexation properties with Ln(III)lanthanide ions, *New J. Chem.* **2011**, *35* (1), 184-189.
5. Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P. J.; Fanghänel, T., An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29* (2), 213-229.
6. Panak, P. J.; Geist, A., Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1199-236.
7. Benay, G.; Schurhammer, R.; Wipff, G., BTP-based ligands and their complexes with Eu³⁺ at "oil"/water interfaces. A molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (36), 11089-102.

Discussion et Conclusions : Confrontation de nos résultats avec les résultats expérimentaux de l'ANR PROFILE.

Dans cette partie, nous allons résumer les résultats que nous avons obtenu durant la thèse et qui ont pu être confrontés expérimentalement par nos partenaires du projet ANR. Ils n'ont, au jour de l'écriture de ce manuscrit, pas encore fait l'objet d'une publication. Ils sont organisés dans un ordre légèrement différent de celui où nous les avons abordés. Les analyses de SHG, mesures d'angles et de tension de surface ont été réalisés par *Antonin Pardon* dans l'équipe de *Emmanuel Benichou* de l'Institut Lumière Matière de Lyon. Les expériences d'extractions ainsi que les dosages de différentes espèces dans l'eau et les LI ont été faites par l'équipe de *Maria Boltoeva* de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg.

Interface LI/Air.

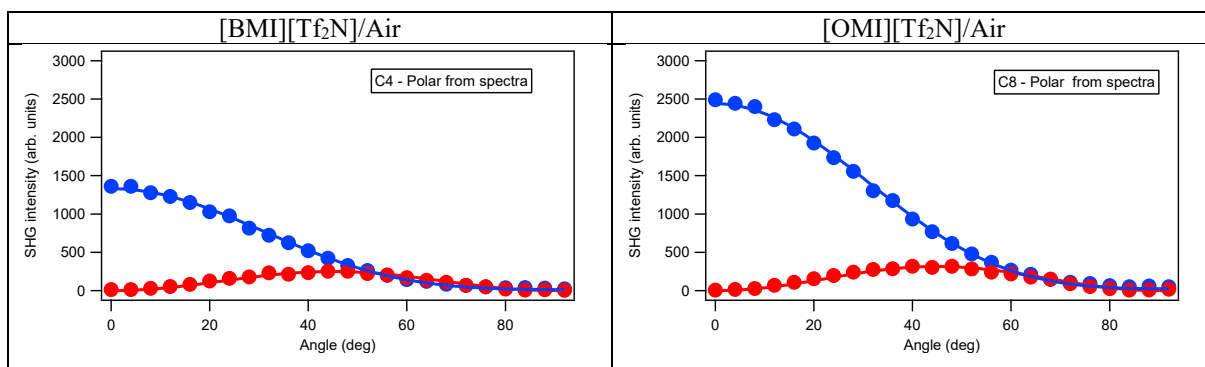


Figure 98 : Signal SHG de la surface du [BMI][Tf₂N] et [OMI][Tf₂N] purs.

Les premiers résultats qui ont pu être vérifiés dans le cadre de l'ANR sont ceux sur l'orientation des XMI⁺ à l'interface LI/Air. Ils ne font que confirmer ceux qui avaient déjà été publiés notamment par *Konieczny et Szeftczyk*¹. Les XMI⁺ sont orientés à l'interface avec la chaîne alkyle vers l'air. Cette tendance était plus visible avec le OMI⁺ qu'avec le BMI⁺. Les analyses par SHG (**Figure 98**) montrent une augmentation progressive de la contribution perpendiculaire à l'interface du signal (en bleu), ce qui indique un changement progressif de la structuration de l'interface. L'augmentation progressive de cette structuration montre que plus la chaîne alkyle

est longue, plus la probabilité que celle-ci soit dirigée vers l'air augmente. Avec BMI⁺, il est probable que ce soit parfois la chaîne méthyle qui pointe vers l'air.

Interface LI/Eau sans soluté

Nous avons aussi montré des résultats « similaires » à l'interface LI/Eau. Cette fois, le cycle polaire des OMI⁺ est orienté vers l'eau alors que les BMI⁺ sont en moyenne beaucoup moins orientés. Les résultats de SHG (**Figure 99**) montrent une faible évolution de :

$$D = \frac{\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle}$$

en fonction de la longueur de chaîne montrant une transition de structure entre une chaîne butyle et hexyle (ici θ est l'angle entre la chaîne alkyle et la normale au plan de l'interface). Ce résultat confirme une orientation particulière des OMI⁺ à l'interface, de plus, la faible évolution de D confirme aussi que les BMI⁺ soient moins orientés perpendiculairement à l'interface.

Un autre résultat surprenant sur l'interface LI/Eau, était que l'ajout d'acide augmentait le nombre de BMI⁺ présents dans l'eau alors que celui de Tf₂N⁻ restait plus ou moins constant. Le dosage des ions dans l'eau (par chromatographie ionique) semble confirmer ce résultat. En effet, on peut voir sur la **Figure 100** que la concentration de BMI⁺ (en rouge) passe d'environ 20 mM sans acide, à environ 50 mM avec une concentration de 2 M d'acide nitrique. En parallèle, la concentration de Tf₂N⁻ dans l'eau reste constante avec l'ajout d'acide nitrique.

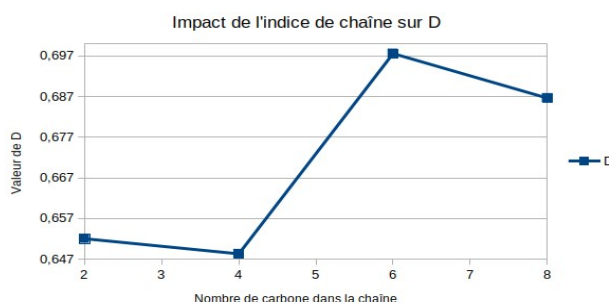


Figure 99 : Orientation des XMI⁺ à l'interface avec l'eau en fonction de la longueur de la chaîne alkyle.

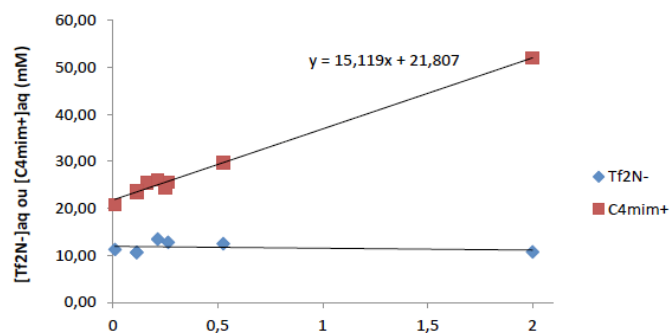


Figure 100 : Dosage des ions BMI⁺ (en rouge) et Tf₂N⁻ (en bleu) dans l'eau en fonction de la concentration en HNO₃.

Distribution des ligands et complexes aux interfaces LI/Air et LI/Eau

LI/Air

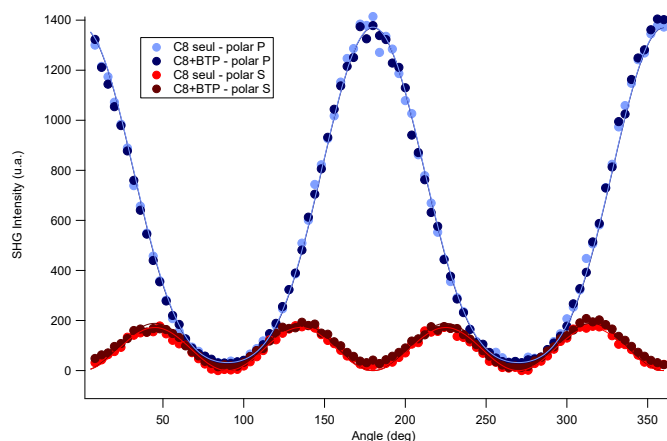


Figure 101 : Signal SHG de la surface de l'[OMI][Tf₂N] pur et avec 10⁻² mol.L⁻¹ de BTP .

Dans le Chapitre 6, nous avons montré qu'à l'interface avec l'air, le ligand n'était pas, ou très peu, présent à l'interface. Cette présence à l'interface était plus importante avec l'[OMI][Tf₂N] qu'avec le [BMI][Tf₂N]. En revanche, celui-ci ne s'y concentrait dans aucun cas. La comparaison des signaux SHG d'interface de la **Figure 101** ne montre pas de différence entre l'[OMI][Tf₂N] avec et sans BTP. Ce résultat peut dire deux choses : soit, le BTP n'est effectivement pas présent ou trop dilué à l'interface, soit ce dernier n'est pas détectable par SHG.

Il faut noter que lors de nos calculs, le peu de BTP présents à la surface sont les BTPH^+ , or la mesure a été faite en milieu neutre et non acide. En milieu neutre, la forme protonée devrait exister mais en moindre proportion, qui n'est peut-être pas visible par SHG. Il serait donc intéressant de réitérer la mesure avec une solution de $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau-acide}$ pour avoir une plus grande concentration de forme protonée du BTP.

LI/Eau

Le premier résultat de nos simulations qui est confirmé par l'expérience est que Eu^{3+} est bien extrait par les ligands BTP vers les Li^{2-3} (**Figure 102**). De plus, la cinétique lente de l'extraction³ est aussi confirmée par les résultats de nos partenaires. Les expériences n'étant pas réalisées dans les conditions identiques à celle de la littérature, les résultats ne sont que qualitatifs.

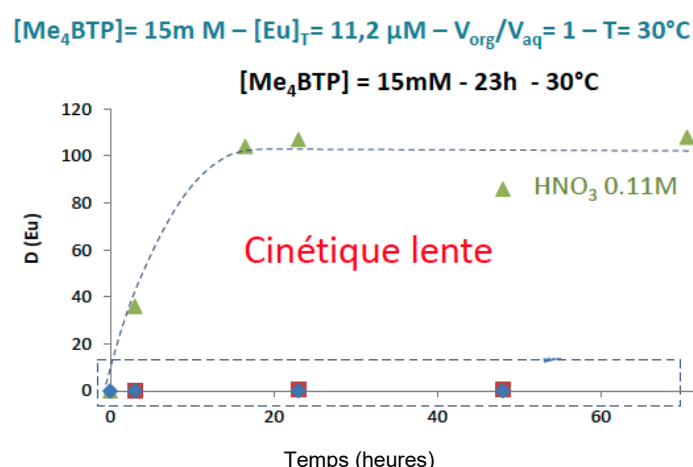


Figure 102 : Extraction de l' Eu^{3+} par des BTP vers le $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ au cours du temps. Facteur de distribution de l' Eu^{3+} en fonction du temps (en heure).

Nos simulations ont aussi montré que ni le BTP ni le complexe EuL_3^{3+} ne s'adsorbent à l'interface LI/Eau. La plus grande concentration à l'interface était observée avec l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. C'est donc à l'interface $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ que les analyses par SHG ont été faites. Le signal résultant (**Figure 103**) est similaire à celui obtenu pour l'interface pure, ce qui laisse supposer que le BTP n'est pas présent à l'interface.

Des mesures de tension de surfaces par la méthode de la goutte pendante ont aussi été faites. La tension interfaciale de l' $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{Eau}$ sans BTP a été mesurée à $15,51 \text{ mN.m}^{-1}$. Les mesures avec BTP et différentes concentrations d'acide sont montrées dans le **Tableau 38**. On

n'observe pas de différence caractéristique qui pourrait indiquer la présence de BTP à l'interface, ce qui semble confirmer les résultats de SHG ainsi que de nos simulations.

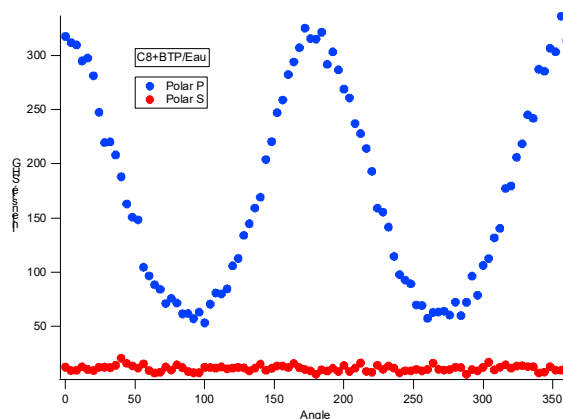


Figure 103 : Signal SHG de l'interface [OMI][Tf₂N]/Eau avec 10⁻² mol.L⁻¹ de BTP.

Tableau 38 : Tension interfaciale de solutions de BTP dans [OMI][Tf₂N]/Eau à différentes concentrations d'acide nitrique.

Interface de [OMI][Tf ₂ N] + BTP	Tension de surface mesurée (en mN.m ⁻¹)
Eau	14,90
Eau+HNO ₃ (0,11 M)	14,89
Eau+HNO ₃ (0,00033 M)	15,23

Mécanisme de neutralisation des bulks

Enfin, en ce qui concerne le mécanisme de neutralisation des bulks lors de l'extraction des complexes, nos résultats montrent que dans le [BMI][Tf₂N] neutre, la charge des NO₃⁻ restés dans l'eau est en partie compensée par un gain de BMI⁺ dans l'eau et une perte de Tf₂N⁻. De plus, l'ajout d'acide augmente la concentration de BMI⁺ dans l'eau. Le dosage des BMI dans l'eau montre les mêmes tendances. Dans la **Figure 104**, on peut voir que dans une solution contenant de l'Eu³⁺ à différentes concentrations d'acide, l'ajout progressif de BTP fait augmenter la concentration de BMI⁺ dans l'eau.

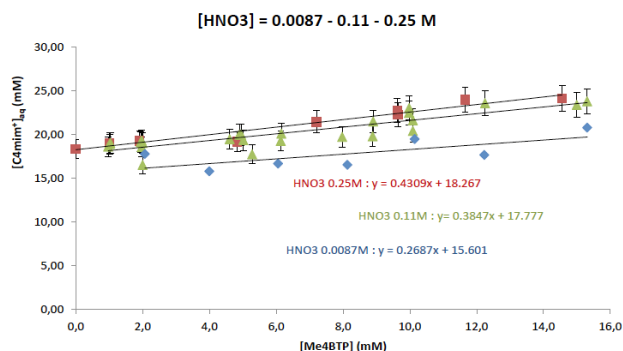


Figure 104 : Dosage des BMI⁺ dans l'eau en fonction de la concentration en BTP de la solution pour trois concentrations en HNO₃ (0,0087 M en bleu, 0,11 M en vert et 0,25 M en rouge).

Nos résultats ont aussi montré qu'à 1M d'acide, la quantité de BMI⁺ aqueux est la même avant et après extraction. Pour valider cette hypothèse, il faudrait faire le même dosage à une concentration d'acide plus importante (0,25 M étant la concentration maximale testée ici).

Avec l'[OMI][Tf₂N], nos résultats sont légèrement différents de ceux avec le [BMI][Tf₂N]. En effet, nous observons que la neutralisation de la phase aqueuse s'effectue non pas par une migration d'ions du LI, mais par une migration des NO₃⁻ vers l'interface et, à pH acide, par une réorganisation des ions de l'acide entre l'interface et l'eau-bulk. Le dosage des OMI⁺ et Tf₂N⁻ dans l'eau dans une solution avec et sans Eu³⁺ (**Figure 105**) ne montre aucun changement de la concentration de ceux-ci en présence et en absence de cation Eu³⁺, ce qui semble être en accord avec nos simulations.

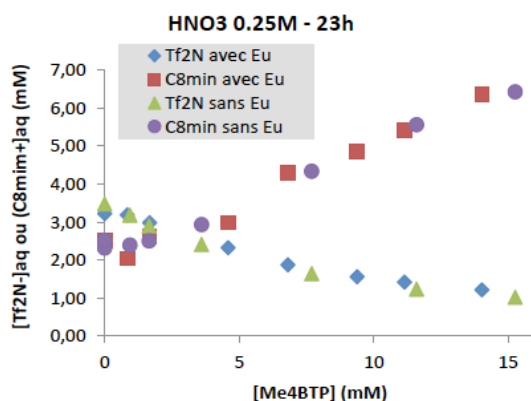


Figure 105 : Dosage des OMI⁺ et Tf₂N⁻ dans l'eau en fonction de la concentration de BTP avec et sans Eu³⁺ dans la solution.

Différence entre les solutions biphasiques huile « classiques »/Eau et LI/Eau.

La principale différence entre les solutions Octanol/Eau et LI/Eau « pures » (sans solutés) relève de la composition même du LI qui est formé d'ions alors que l'octanol est neutre. L'orientation amphiphile des molécules d'octanol est comparable à celle des OMI^+ .

Dans les solutions avec solutés, nous avons vu que les distributions des ligands L et LH^+ étaient comparables dans les deux « types » de solutions : L n'est pas tensioactif et diffuse dans la phase huile alors que le LH^+ est partiellement à l'interface. Avec l'octanol, LH^+ semble davantage tensioactif qu'avec les deux LI testés, sans doute attiré par les NO_3^- .

La grande différence entre les solutions LI/Eau et Octanol/Eau concerne l'extraction de EuL_3^{3+} . En effet, expérimentalement, l'extraction d'euprium par des ligands Me-BTP est plus efficace avec les LI qu'avec les huiles classiques (comme l'octanol). Nos simulations ont montré que le EuL_3^{3+} était spontanément extrait dans chacune des phases LI alors qu'il ne l'est pas vers de l'octanol homogène. Le complexe serait donc extrait à la surface de poches d'eau piégées dans l'octanol. Cette extraction défavorable est expliquée par les mécanismes de neutralisation des phases qui sont différents entre l'octanol et les LI. Avec l'octanol, le complexe est neutralisé par ses contre-ions nitrates en seconde sphère, or l'extraction de nitrates vers l'octanol est coûteuse, c'est sans doute pourquoi le complexe reste à la surface de micro-gouttelettes d'eau et les NO_3^- sont dans l'eau. Avec les LI, le complexe est extrait sans les contre-ions NO_3^- qui restent dans l'eau ou à l'interface. Pour neutraliser les phases, on observe un réarrangement des ions de la solution, majoritairement entre l'interface et les bulks : l'interface joue le rôle de « tampon » de charge. Ces réarrangements ioniques sont moins coûteux (voire favorables dans le cas de déplacement de Tf_2N^-) et permettent donc une extraction facilitée.

Des modifications du contenu de la solution comme l'ajout d'acide nitrique, ou la modification du sel d'euprium ont aussi des effets différents avec l'octanol et les LI. L'ajout d'acide nitrique facilite l'extraction vers l'octanol en augmentant la quantité de NO_3^- qui peuvent être co-extraits avec le complexe, ainsi qu'en augmentant la quantité d'eau présente dans l'octanol. Avec les LI, nous n'avons observé aucune différence. La substitution des NO_3^- par des contre-ions plus hydrophobes comme Tf_2N^- est suffisante pour faciliter l'extraction du complexe vers de l'octanol homogène. Avec les LI, cette substitution est sans effet sur l'extraction mais a changé le mécanisme de réarrangement ionique.

Ligands fonctionnalisés : vers des ligands tensioactifs ?

Dans le cadre de l'ANR PROFILE, les analyses par SHG de l'interface nécessitent la présence de solutés spectroscopiquement actifs dans cette zone. Comme ni L, ni son complexe 1:3 avec Eu^{3+} ne sont tensio-actifs, nous avons proposé de le substituer avec une chaîne polaire, assez longue et flexible pour que le ligand puisse se positionner de manière amphiphile à l'interface liquide-liquide.

Les simulations ont permis de retenir deux ligands qui ont un caractère tensioactif (L-CO_2^- et L-NH_3^+) que ce soit pour la forme neutre, protonée, ou le complexe 1 :3.

Les synthèses de ces ligands, dans le but d'être testés par spectroscopie SHG sont en projet et nous sommes dans l'attente des résultats.

Au vu de nos résultats, les ligands tensioactifs que nous avons testés n'améliorent pas le rendement de l'extraction car les ΔA_{Tr} des complexes de l'eau vers les LI sont faibles, voire en faveur de l'eau. Les ligands qui forment un complexe facilement extrait dans les LI sont les moins tensioactifs (L-OH et L-NMe_3). Ainsi, dans notre cas, il est nécessaire de faire un choix entre le caractère tensioactif du ligand et l'extraction du complexe résultant car les ligands testés qui sont tensioactifs donnent des complexes non extraits où en équilibre entre les deux phases alors que les complexes extraits sont issus de ligands très peu tensioactifs.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons prédit que : (i) la raison pour laquelle l'extraction vers les LI est en général plus efficace que vers les solvants organiques classiques est liée à la présence des ions du LI qui se réorganisent dans la solution pour neutraliser la charge du complexe extrait. La co-extraction des NO_3^- , à fort coût énergétique, n'est donc pas nécessaire au contraire des milieux classiques. (ii) La réorganisation des ions du LI s'opère majoritairement entre l'interface et les bulks, ce qui fait que la zone interfaciale joue le rôle de « tampon » de charges pour garder la neutralité des deux phases bulks lors de l'extraction. (iii) La zone interfaciale devrait être la zone de rencontre entre Eu^{3+} et LH^+ pour la formation du complexe précurseur EuL_1^{3+} . Comme celui-ci est distribué entre l'eau et l'interface, la complexation d'un deuxième LH^+ se fera proche de l'interface. Le complexe formé EuL_2^{3+} peut être alors partiellement extrait, dans des proportions différentes selon le LI. La dernière complexation se ferait alors soit à l'interface avec un LH^+ , soit dans le LI-bulk avec un L. (iv) Des complexes 1 :1 et 1 :2

partiellement neutralisés par des NO_3^- peuvent être extraits vers les LI. (v) La fonctionnalisation de L en para de la pyridine avec L-CO_2^- et L-NH_3^+ rend les ligands et leurs complexes 1 :3 tensioactifs et potentiellement observables en SHG.

Bibliographie.

1. Konieczny, J. K.; Szeftczyk, B., Structure of alkylimidazolium-based ionic liquids at the interface with vacuum and water--a molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (9), 3795-807.
2. Bhattacharyya, A.; Ansari, S. A.; Gadly, T.; Ghosh, S. K.; Mohapatra, M.; Mohapatra, P. K., A remarkable enhancement in $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ selectivity by an ionic liquid based solvent containing bis-1,2,4-triazinyl pyridine derivatives: DFT validation of experimental results, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (13), 6193-201.
3. Tan, C. M.; Zhang, X.; Cao, S. W.; Li, S.; Guo, H. X.; Tian, Y.; Chen, D. S.; Tian, W.; Wang, L.; Qin, Z., Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with 2,6-bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine in ionic liquids: Experimental study and molecular dynamics simulation, *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *192*, 302-308.

Extraction d'Europium (III) par des ligands BTP vers des Liquides Ioniques
Aspects interfaciaux et mécanistiques étudiés par Dynamique Moléculaire.

Résumé

L'extraction liquide/liquide et la complexation d'ions correspondent à des processus multi-étapes complexes mettant en jeu des phénomènes interfaciaux non élucidés. Nous étudions ici l'extraction de Eu^{3+} à partir de solution aqueuses de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ou de $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ par des ligands bis-1,2,4-triazinyl pyridine (BTP) vers deux LI ($[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$), ainsi que vers l'octanol. Pourquoi l'extraction vers des LI est-elle plus efficace que vers les milieux organiques classiques ? Que se passe-t-il à l'interface avant et lors de l'extraction ? Quelle est la séquence de complexation ? Quel est le lieu de rencontre de L et Eu^{3+} ? Comment fonctionnaliser le ligand pour le rendre plus tensioactif ? Pour répondre à ces questions, nous avons simulé par dynamique moléculaire et calculs de PMF (potentiel de force moyenne) des solutions biphasiques LI/Eau ou Octanol/Eau avec ou sans soluté, et y avons étudié la distribution des différentes espèces en solution, ainsi que leur énergie libre de transfert de la phase aqueuse vers la phase LI ou Octanol. Les résultats obtenus sont comparés à ceux expérimentaux, incluant ceux obtenus dans le cadre du projet ANR PROFILE.

Résumé en anglais

Liquid/Liquid extraction and complexation are complex multi-step processes that involve interfacial phenomena. We have studied the Eu^{3+} extraction (from aqueous $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ or $\text{Eu}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ containing solutions) by bis-1,2,4-triazinyl pyridine (BTP) ligands toward two ILs ($[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ or $[\text{OMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$), or octanol. Why is extraction to ILs is more efficient than to classical organic solvents? What happens at the interface before and during the extraction? What is the sequence of Eu^{3+} complexation? Where is the meeting region of L and Eu^{3+} ? How to functionalize the ligand to make it surface active? To answer those questions, we simulated by classical MD and PMF calculations IL/Water or Octanol/Water biphasic solutions with or without solutes, and determined the distribution of key species, and their free energy of transfer from the water to the IL or octanol phase. The results have been compared to the available experimental ones, including those obtained in the ANR PROFILE project.