UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

ÉCOLE DOCTORALE ABIES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Présentée et soutenue publiquement par

Mahasoa – Salina SOUVENIR ZAFINDRAJAONA

Le 28 novembre 2025

Amphithéâtre 2, UFR Sciences

Université de Reims Champagne-Ardenne

SOLUTIONS AQUEUSES DE LIQUIDES IONIQUES BIOSOURCES : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET APPLICATIONS POUR LE TRAITEMENT DE LA BIOMASSE (SOLEAULIB)

Thèse dirigée par Mme. Sandrine BOUQUILLON, Professeur ; Mme Magdalena BENDOVA, Assistant Professor et M. Jean-Pierre MBAKIDI, Ingénieur de Recherche

JURY

Mme Rachida Zerrouki	Professeur	Université de Limoges, Rapporteur
M. Albert Nguyen Van Nhien	Professeur	Université de Picardie Jules Verne, Rapporteur
M. Jean-Noël Jaubert	Professeur	Université de Lorraine, Examinateur
M. Jean-Pierre Mbakidi	Ingénieur de Recherche	Université de Reims Champagne-Ardenne, Encadrant
Mme Magdalena Bendova	Assistant Professor	University of Chemistry and Technology, Co-directrice de thèse
Mme Sandrine Bouquillon	Professeur	Université de Reims Champagne-Ardenne, Directrice de thèse

Solutions aqueuses de liquides ioniques biosourcés : Propriétés thermodynamiques et applications pour le traitement de la biomasse (SOLEAULIB)

Les liquides ioniques (LIs) suscitent un intérêt croissant comme solvants alternatifs durables pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique. La lignine, polymère aromatique abondant, présente un fort potentiel de valorisation, mais sa structure complexe et sa faible solubilité limitent son exploitation. Cette thèse vise à développer de nouveaux LIs biosourcés dérivés de choline et à étudier leurs propriétés physicochimiques ainsi que leur aptitude à dissoudre la lignine.

Les LIs synthétisés lors de ce travail (esters de cholinium associés à des anions biosourcés) diffèrent par la longueur des chaînes carbonées des esters et par la nature des anions ; leur synthèse a été effectuée en respectant au mieux des principes de chimie verte. Les procédés de synthèse ont été optimisés afin d'obtenir des bons rendements tout en réduisant l'impact environnemental.

Les propriétés thermodynamiques (densité, viscosité, capacité calorifique, vitesse du son) des LIs ont été déterminées en fonction de leur teneur en eau, permettant ainsi de mettre en évidence l'effet de l'eau comme co-solvant et d'extrapoler les données aux LIs purs.

Les premières études de dissolution révèlent pour certains LIs l'importance de la nature des structures qui présentent des interactions spécifiques avec les composants principaux de la lignine, d'où la notion essentielle des relations structure-propriétés dans la conception rationnelle de solvant plus efficace.

Ce travail contribue ainsi au développement de systèmes innovants et respectueux de l'environnement, ouvrant de nouvelles perspectives pour le fractionnement et la valorisation durable de la biomasse.

Mots-clés: Liquide ionique, biomasse, synthèse organique, propriétés thermodynamiques et thermophysiques, lignine, dissolution

Bio-based ionic liquid aqueous solutions: Thermodynamic properties and applications for biomass processing

Ionic liquids (ILs) are attracting growing interest as sustainable alternative solvents for the recovery of lignocellulosic biomass. Lignin, an abundant aromatic polymer, has great potential for recovery, but its complex structure and low solubility limit its exploitation. This thesis aims to develop new bio-based ILs derived from choline and to study their physicochemical properties and ability to dissolve lignin.

The ILs synthesized during this work (cholinium esters associated with bio-based anions) differ in the length of the carbon chains of the esters and in the nature of the anions; their synthesis was carried out in accordance with principles of green chemistry. The synthesis processes were optimized to obtain good yields while reducing environmental impact.

The thermodynamic properties (density, viscosity, heat capacity, speed of sound) of the ILs were determined as a function of their water content, thus highlighting the effect of water as a co-solvent and allowing the data to be extrapolated to pure ILs.

Initial dissolution studies reveal, for certain ILs, the importance of the nature of the structures that interact specifically with the main components of lignin, hence the essential concept of structure-property relationships in the rational design of more effective solvents.

This work thus contributes to the development of innovative and environmentally friendly systems, opening new prospects for the fractionation and sustainable use of biomass.

Keywords: Ionic liquid, biomass, organic synthesis, thermodynamic and thermophysical properties, lignin, dissolution

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Université de Reims Champagne-Ardenne

ICMR - UMR CNRS 7312

TABLE DES MATIERES

Table des matières 5
Liste des abréviations 8
Listes des figures 12
Listes des schémas 14
Listes des tableaux 15
Liste des tableaux article 16
Liste des schémas article 17
Remerciements 18
Avant-propos 20
Introduction 26
CHAPITRE 1 27
I. Définition et structure de la choline 27
I.1. Définition de la choline et origine 27
I.2. Structure chimique de la choline et propriétés physico-chimiques 30
II. Rôle essentiel dans l'organisme humain 30
II.1. Composition membranaire 30
II.2. Neurotransmission 31
II.3. Métabolisme lipidique et hépatique 32
II.4. Développement cérébral 32
III - Utilisation de la choline comme substrat dans différents secteurs industriels 32
III.1. Agriculture et alimentation animale 32
III.2. Industrie pharmaceutique et cosmétique 32
III.3. Solvants 33
III.3.1. DES à base de choline 34
III.3.2. Liquides ioniques à base de choline 35
IV. Références 40
Résumé article 44
Synthetic Approaches to Monocatenar and Bolaform Choline-Based Ionic Liquids 44
CHAPITRE 2 66
I. Introduction 66
II. Rappels des lois de la thermodynamique 66

II.1. Loi zéro de la thermodynamique : température, équilibre thermique 67
II.2. 1ère Loi de la thermodynamique : transfert de l'énergie, conservation de l'énergie 67
II.2.1. Transfert d'énergie thermique 68
II.2.2. Travail 68
II.2.3. L'enthalpie 68
II.3. 2e loi de la thermodynamique : notion d'entropie 69
II.4. La troisième loi de la thermodynamique 69
II.5. L'énergie libre ou l'énergie de Gibbs 70
III. Propriétés thermodynamiques 70
III.1. Capacité calorifique 70
III.2. Transitions de phase 73
III.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) 74
III.2.2. Mesure de la densité 75
III.2.3. Mesure de la conductivité électrique 76
III.2.4. Mesure de la viscosité 77
IV. Références 79
Résumé article 80
From experimental data to thermophysical insight: characterizing choline based ionic liquids using advanced data analysis 83
CHAPITRE 3 103
I. Introduction 103
II. La lignine : Origine et structure 104
II.1. Origine biologique et rôle dans la plante 104
II.1.1. Origine biologique 104
II.1.2. Localisation dans la plante 105
II.1.3. Fonction biologique au niveau de la plante 106
III. Structure chimique de la lignine 106
III.1. Architecture de la lignine 107
III.1.1. Variation selon l'origine 108
IV. Traitement de la lignine 109
IV.1. La lignine Kraft 109
IV.2. La lignine lignosulfonée ou bisulfite 109
IV.3. La Lignine alcaline 110
IV.4. Lignine Organosolv 110

IV.5. La lignine enzymatique ou hydrolytique 110
IV.6. La lignine pyrolytique ou hydrothermale 110
IV.7. Solvants alternatifs comme solvants de la lignine 111
IV.7.1. Dissolution de la lignine par les liquides ioniques 111
IV.7.2. Dissolution de la lignine par les solvants eutectiques profonds (DES) 113
V. Résultats et discussion 114
V.1. Traitement de la lignine kraft avec les liquides ioniques 1, **2**, **5** et **6** 115
V.1.1. Dissolution dans les liquides ioniques (LIs) 1 et 2 115
V.1.2. Dissolution dans les liquides ioniques (LIs) 5 et 6 117
V.1.3. Régénération et analyse physico-chimique de la lignine Kraft précipitée 117
V.2. Traitement du bois de Douglas avec les liquides ioniques 1 et 2 123
VI. Partie expérimentale 126
VII. Conclusions 127
VIII. Références 128
CONCLUSIONS ET PERPSECTIVES 132

LISTES DES ABREVIATIONS

A

Ac : Groupement Acétyle
ALH : Accepteur de liaison hydrogène
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
ATR : Attenued Total Reflectance (Réflexion totale atténuée)
ASF-Ils : Ammonium Sulfonate Fonctionalized Ionic Liquid (Liquides ioniques fonctionnalisés par des groupements ammonium)

B

B3 : Vitamine B3 niacine ou acide nicotinique
B4 : Adénine
Bmim : 1-Butyl-3-méthylimidazolium
BMPyr : 1-Butyl-1-méthylpyrrolidium

C

C4H : Cinnamate-hydroxylase
CAD : Cinnamyl-Alcohol Dehydrogenase (déhydrogénase d'alcool cinnamique)
Cat : Cation
CCoAOMT : Caffeoyl-CoAO-methyltransferase
c-DTA : Derivative Thermogravimetric Analysis (courbe d'analyse thermogravimétrique)
ChAc : Acétate de Cholinium
ChAAILs : Cholinium Amino Acid Ionic Liquids
ChIL : Cholinium-based Ionic Liquid
CholLac : Lactate de Cholinium
CholLev : Lévulinate de Cholinium
COSMO-RS : Conductor-like Screening Model for Real Solvents
COV : Composé Organique Volatile
C_p : Capacité calorifique isobare
C_{pm} : Capacité calorifique isobaremolaire
C_{ps} : Capacité calorifique isobare spécifique
$C_{ps,ref}$: Capacité calorifique isobare spécifique de référence
CRR : Cinnamoyl-CoA reductase (Cinnamoyl-CoA réductase)

D

d : Densité
D : Coefficient de diffusion
DES : Deep eutectic solvent (solvant eutectique profond)
DCM : Dichlorométhane
DFT : Density Functional Theory
DLH : Donneur de liaison hydrogène
DMF : *N,N*-Dimethylformamide
DMSO : Dimethylsulfoxyde
DSA : Derivative Scanning Analysis (analyse différentielle à balayage)
DSC : Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
DTA : Differential Thermal Analysis (analyse thermique différentielle)
DTG : Derivative Thermogravimetry (thermogravimétrie en dérivation)

E

Emim : 1-Ethyl-3-methylimidazolium
EmimOAc : 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate
ESI : Electrospray Ionization
Ex : Exemple
Eq. : Equation

F

F5H : Ferulate 5-hydroxylase
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectrometry (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier)

G

G : unité de la lignine Guaiacyl
G : Energie libre de Gibbs
GLV : Gamma-Valérolactone
GPC : Gel Permeation Chromatography (Chromatographie par Perméation de Gel)

H

H : Enthalpie
H : Unité de la lignine Hydroxyphenyl
HRMS : High Resolution Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse haute résolution)
HSQC : Heteronuclear Single Quantum Coherence

I

ICMR : Institut de Chimie Moléculaire de Reims
IL : Ionic liquid
IR : Infrarouge
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

K

KF : Karl-Fisher
*K*s : Module de compressibilité isentropique

L

Lac : Lactate
Lev : Lévulinate
LI : Liquide Ionique

M

MAS : Microwaves Assisted Synthesis (Synthèse assistée par micro-ondes)
MEB : Microscope Electronique à Balayage
Mim : Méthylimidazolium
Mmim : 1-Méthyl-3-méthylimidazolium
MS : Mass spectrometry (spectrometrie de masse)
m_{ref} : masse de la référence
MYB : Myeloblastose

N

n : nombre de mole
NaDES : Natural Deep Eutectic Solvents (Solvants eutectiques profonds naturels)
nd : Not determined (non déterminé)

P

P : Pression
P4441 : tributylméthylphosphonium
P44416 : tributylhéxadécylphosphonium
P66614 : trihexyltétradécylphosphonium
PAL : Phénylalanine Ammonia-Lyase
pH : Potentiel hydrogène
PLP : Pyridoxal phosphate
pK_a : constante d'acidité
Pro : Proline
Pyrr : Pyrrolidinium

Q

Q : Chaleur
Q_{blank} : Quantité de chaleur mesuré pour l'échantillon témoin
Q_p : Quantité de chaleur mesurée à pression constante
Q_{ref} : Quantité de chaleur du système de référence
Q_{rev} : Quantité de chaleur réversible
Q_s : Quantité de chaleur spécifique

R

^{1}H RMN : Résonance Magnétique Nucléaire du proton en anglais ^{1}H NMR : Proton Nuclear Magnetic Resonance
^{13}C RMN : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 en anglais ^{13}C NMR : Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
RTIL : Room-Temperature Ionic Liquid (liquides ioniques à température ambiante)

S

S : Entropie
S : Unité de la lignine Syringyl
SAM : S-adenosylméthionine
SSE : Solid State Extraction

T

T : Température
T_{dec} : Température de décomposition
T_m : Melting Temperature (température de fusion)
ToF : Time-of-Flight (temps de vol, onde)
T_{trs} : Température de transition de phases

U

U : Energie interne
UAS : Ultrasound assisted synthesis (synthèse assistée par ultrasons)
UCT : University of Chemistry and Technology of Prague
UPLC : Ultra-Performance Liquid Chromatography (chromatographie liquide ultraperformante)
URCA : Université de Reims Champagne-Ardenne

V

VLDL: Very low density lipoproteins (lipoprotéines de très basse densité)
VTF : Vogel-Tammann-Fulcher, équation

W

W : Travail

X

x_i : fraction molaire

Autres

η : viscosité dynamique
σ : conductivité
2D : Bidimensionnelle
2-MeTHF : 2-Methyltétrahydrofuran

LISTES DES FIGURES

Avant-propos

Figure 1 : Structures de liquides ioniques courants 20
Figure 2: Publications et domaines d'application de liquides ioniques (Scopus 05 Mai 2025)..... 21
Figure 3 : Publications et domaines d'application de liquides ioniques biosourcés (Scopus 05 Mai 2025)..... 21

Chapitre 1

Figure 1 : Molécule de choline 27
Figure 2 : Cell membrane [17] 31
Figure 3 : Molécule d'acétylcholine 33
Figure 4: Exemples de DLH et AHL pour les DES [39] 34
Figure 5: Domaines d'applications de liquides ioniques [54]..... 37

Article 1 Synthetic Approaches to Monocatenar and Bolaform Choline-Based Ionic

Figure 1 - Influence of the nature of the Grubbs catalyst on the cross metathesis of the 10-undecenoic acid. 56
Figure 2 - Schematic view of the synthetic process..... 58
Figure 3 - A summary of the TGA curves for structures 1, 2, 4, 5, 6, 10 and 11. 59
Figure 4 - Viscosity of CHILs 1 and 2 correlated with the Vogel-Tamman-Fulcher equation (Eq. 1, dotted and dash-dotted lines) 60

Chapitre 2

Figure 1 : Représentation schématique de la loi zéro de la thermodynamique 67
Figure 2 : Représentation schématique des cavités de type cylindrique (calorimètre type Tian Calvet) 72
Figure 3 : Exemple de thermogramme DSC (flux thermique en fonction de la température) sur des protéines de lactosérum [11] 74

Article 2 From experimantal data to thermophysical insight: characterizing choline based ionic liquids using advanced data analysis

Figure 1 Density of Cho Lac and Cho Lev as a function of temperature. Dara extrapolated to zero water content. Lines representent the data fit with eqn (3). 89
Figure 2 Apparent molar volume of Chol Lac in water (a) and Chol Lev in water (b) as a function of water mole fraction x_2 at different temperatures. Error bars are uncertainties calculated from the combined uncertainty of the measured density extrapolated to zero water content using the law of the propagation of errors. 90

Figure 3 Apparent molar volume of water in Chol Lac (a) and water in Chol Lev (b) as a function of water mole fraction x_2 at different temperatures. Error bars are uncertainties calculated from the combined uncertainty of the measured density extrapolated to zero water content using the law of the propagation of errors. *91*
Figure 4 Heat capacity of Chol Lac and Chol Lev (a), and Chol-C11 Lac and Chol-C11 Lev (b) as a function of temperature. Data extrapolated to zero water mass fraction. Lines represent the data fit with eqn (6) and (7) *95*
Figure 5 Apparent molar heat capacity of Chol Lac in water (a), water in Chol Lac (b), Chol Lev in water (c), and water in Chol Lev (d) at several temperatures and as a function of water mole fraction x_2. ..... *96*
Figure 6 Apparent molar heat capacity of Chol-C11 Lac in water (a), water in Chol-C11 Lac (b), Chol-C11 Lev in water (c), and water in Chol-C11 Lev (d) at several temperatures and as a function of water mole fraction x_2. ..... *97*

Chapitre 3

Figure 1 : a) Organisation cellulaire d'une cellule végétale avec ces différentes couches (paroi primaire, secondaire et lamelle moyenne) b) Composition structurelle paroi pectocellulosique lignifiée [8]. *106*
Figure 2: Biomasse lignocellulosique : hémicellulose, cellulose et lignine [9] *107*
Figure 3 : Monolignols constituant la lignine *107*
Figure 4 : Liaisons rencontrées dans la lignine [14] *108*
Figure 5 : Liquides ioniques utilisés pour la dissolution de la lignine Kraft *115*
Figure 6: Spectres IR des lignines Kraft native et précipitée après traitement avec les liquides ioniques 1, 2, 5 et 6. ..... *119*
Figure 7: Spectres RMN ^1H de la lignine Kraft de départ et des lignines Kraft précipitées *120*
Figure 8 : IR de l'écorce de Douglas et des résidus d'écorce *124*
Figure 9 : IR de l'écorce de Douglas et des lignines extraites *125*

LISTES DES SCHEMAS

Avant – propos

Schéma 1: Structures de liquides ioniques synthétisés à partir de choline 22

Chapitre 1

Schéma 1 : Voies métaboliques associées à la synthèse et à la transformation des phospholipides dans les cellules [10] 28
Schéma 2 : Hydrolyse enzymatique de la phosphatidylcholine [14] 29
Schéma 3 : Hydrolyse de la phosphatidylcholine en présence de sels de cérium [15] 30
Schéma 4: Synthèse d'un liquide ionique avec le cholinium comme cation [65] 37
Schéma 5 : Synthèse d'un liquide ionique avec le cholinium comme cation par quaternisation [66] .. 38
Schéma 6 : Synthèse de liquides ioniques dérivés de choline par estérification et métathèses anioniques [67-69] 38

Chapitre 3

Schéma 1 : Représentation simplifiée de la voie des phénylpropanoïdes menant à la formation des 3 monolignols H, G et S [5] 105
Schéma 2 : Traitement de la lignine Kraft avec les liquides ioniques 1, 2, 5 et 6 115
Schéma 3 : Traitement d'écorces de Douglas avec les liquides ioniques 1 et 2 124

LISTES DES TABLEAUX

Chapitre 2

Tableau 1 : Calorimètres [6] [7] 72

Chapitre 3

Tableau 1 : Répartition des unités H, G et S selon l'origine botanique de la lignine..... 109
Tableau 2 : Caractéristiques comparée des différents types de lignine..... 111
Tableau 3 : Pourcentage des lignines Kraft dissoutes dans LIs 1 et 2 (80°C, 1h)..... 116
Tableau 4 : Pourcentage de lignine Kraft dissoute dans les LIs 5 et 6 (80°C, 1h)..... 117
Tableau 5: Rendements massiques en lignine précipitée après traitement avec 1, 2, 5 et 6..... 118
Tableau 6 : Extraction de lignine à partir de bois de Douglas en présence des LIs 1 et 2..... 125

LISTE DES TABLEAUX ARTICLE

Article 1 Synthetic Approaches to Monocatenar and Bolaform Choline-Based Ionic

Table 1 - Chemicals used for the synthesis of choline-based ionic liquids 47
Table 2 - Comparison between esterification/metathesis and metathesis/esterification sequences..... 57
Table 3 - Decomposition temperatures determined by TGA analysis and density at 25°C of the studied ChILs 58
Table 4 - Viscosity of CHILs 1 and 2 as a function of temperature 59
Table 5 - Parameters of the Vogel-Tamman-Fulcher equation for CHILs 1 and 2 61

Article 2 From experimantal data to thermophysical insight: characterizing choline based ionic liquids using advanced data analysis

Table 1 : Ionic liquids studied in this work 85
Table 2 : Density of Cho Lac and Cho Lev as a function of temperarure. Values extrapolated to zero water content from measurements of density as a function of water mass fraction[a] 89
Table 3 : Parameters of Eq. 3 ($\rho=A+B\cdot T$) 90
Table 4 : Parameters of the Redlich–Rosenfeld–Mayer equation 93
Table 5 : Parameters of eqn (6) and (7) 94
Table 6 : Heat capacity of Chol Lac and Chol Lev as a function of temperature. Values extrapolated to zero water content from measurements of heat capacity as a function of water mass fraction[a] 95

LISTE DES SCHEMAS ARTICLE

Article 1 Synthetic Approaches to Monocatenar and Bolaform Choline-Based Ionic Liquids

Scheme 1 - Synthesis of cholinium lactate and levulinate *54*
Scheme 2 - Synthesis of monocatenar and bolaform cholinium ester lactate and levulinate *55*
Scheme 3 - Synthesis of bolaform diacid ***9*** *55*
Scheme 4 - Synthesis of bolaform cholinium ester lactate and levulinate involving a microwaves step *57*

REMERCIEMENTS

Les années de doctorat comptent parmi les plus belles de notre parcours académique. Ce sont à la fois les dernières années d'études et nos premiers pas dans le monde professionnel.

Les mots que je pose ici ne suffisent pas à exprimer toute la gratitude que je ressens envers de nombreuses personnes croisées au cours de ces 4 années de thèse.

Tout d'abord, je tiens à remercier les enseignants de l'Université de Reims Champagne-Ardenne pour le savoir transmis, de la licence jusqu'au doctorat, et plus particulièrement mes directrices de thèse ainsi que mon encadrant Jean-Pierre.

Sandrine, je vous remercie sincèrement de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse dans votre laboratoire, pour l'expérience partagée et la confiance accordée. Le doctorat s'apparente parfois à un mariage à durée limitée. Même si nous avons traversé des moments difficiles, nous sommes parvenues ensemble à mener ce projet à son terme.

Jean-Pierre ou « Jean-Pierre Savoir », merci pour la générosité avec laquelle tu as partagé tes connaissances sur les liquides ioniques, pour nos longues discussions sur la synthèse et les expériences mais aussi pour tes conseils toujours précieux.

Je remercie également Magdalena pour m'avoir accueillie et encadrée à Prague et pour m'avoir ouverte à une nouvelle culture scientifique et humaine.

A vous trois, j'exprime toute ma gratitude, je suis arrivée dans le laboratoire en débutante et grâce à votre encadrement, j'ai grandi et évolué jusqu'à devenir une scientifique plus accomplie avec des compétences que je n'oublierai jamais.

Je remercie également les membres de mon comité de suivi de thèse (Dr. Caroline Hadad, Dr Karel Soukup et Dr. Jérôme Crouzet), qui ont accompagné mon travail au fil des années, m'apportant aide, soutien et conseil scientifique.

J'adresse toute ma reconnaissance aux rapporteurs Pr. Rachida Zerrouki et Pr. Albert Nguyen Van Nhien pour avoir accepté de lire et d'évaluer mes travaux. J'espère que mes efforts se refléteront dans ce travail et que sa qualité saura répondre à vos attentes.

Je remercie également la direction de l'ICMR ainsi que le personnel technique de l'Institut pour leur disponibilité, leur aide précieuse et leur bienveillance. Je suis particulièrement reconnaissante pour les analyses qui ont directement contribué à l'avancée de ma thèse et j'adresse un grand merci à Anthony Robert pour les analyses RMN de la lignine.

Je souhaite adresser mes salutations et mes sincères remerciements à mes collègues de République Tchèque qui m'ont accompagnée avec patience dans l'apprentissage de nouvelles techniques en thermochimie et chimie analytique durant mon séjour. Leur soutien, associé à une atmosphère conviviale faite d'échanges chaleureux et de bonne humeur, a rendu cette expérience particulièrement enrichissante.

Je remercie également mes collègues Emad, Katia, Dalila et Safa pour les moments de convivialité dans le bureau et le laboratoire ainsi que pour les discussions enrichissantes, les rires et les découvertes musicales. Leur force, leur bienveillance et leurs exemples m'ont profondément inspirée, tant sur le plan professionnel que personnel.

Je tiens aussi à remercie mes confrères doctorants, avec qui j'ai partagé les joies mais aussi les difficultés de ce parcours. Ces moments de solidarité ont été d'un grand réconfort. Je remercie également mes amis qui sont restés à mes côtés tout au long de ce parcours pour leur présence, leur soutien et les moments de réconfort qu'ils m'ont offerts comme les rires.

J'exprime ma profonde gratitude à ma famille. A mon père, qui a toujours été pour moi un modèle et une source d'inspiration dans le choix d'entreprendre cette thèse. A ma mère, dont le soutien indéfectible et les sacrifices ont permis d'ouvrir la voie que je poursuis aujourd'hui, et à qui je dédie ce travail comme une prolongation de ses propres aspirations. Cette thèse, je l'ai réalisée pour eux avec l'espoir qu'ils soient fiers et en reconnaissance de l'éducation et des valeurs transmises.

Je remercie également mon frère Maharavo et ma sœur Mahatsara pour leur présence, soutien constant et les moments de rires partagés, qui m'ont permis de traverser sereinement les périodes de doutes et de difficulté.

Je tiens aussi à remercier ma famille d'adoption en République Tchèque (Jan, Frédéric, Quentin et ses filles, Evariste, Arina, James, ...) pour avoir rendu mon séjour dans ce pays plus doux. Merci Particulièrement à Jan et Frédéric pour m'avoir accueillie comme leur enfant. Mon attachement pour vous est grand et notre relation est comme une plante que j'arrose chaque jour, même de loin.

Je dédie enfin cette thèse aux membres de ma famille qui m'ont inspirée et qui sont partis trop tôt.

Et si par malheur, j'ai oublié de citer certaines personnes, je m'en excuse sincèrement, Sachez que je remercie de tout cœur toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin, à ces belles années, par leurs aides, soutiens ou simplement par les bons moments partagés.

Merci infiniment.

AVANT-PROPOS

La valorisation de la biomasse est aujourd'hui un enjeu majeur dans le cadre de la transition énergétique et de la lutte contre le changement climatique. Face à l'épuisement des ressources fossiles et aux impacts environnementaux de leur utilisation, il est important de développer maintenant des alternatives renouvelables et durables. La valorisation de la biomasse semble être une solution, non seulement pour la production d'énergie, mais aussi pour la fabrication de matériaux et de produits chimiques [1]. Cependant, pour que cette ressource puisse être exploitée à grande échelle, il est nécessaire de mettre en place des procédés efficaces et éco-compatibles avec un coût relativement modéré. La valorisation de la biomasse avec le respect des douze principes de la chimie verte [2] représente ainsi une alternative aux problématiques actuelles rencontrées.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de la valorisation de la biomasse végétale avec une large partie consacrée à la synthèse et la caractérisation de liquides ioniques biosourcés puis leur utilisation pour la dissolution de la lignine ou du bois de Douglas sera développée.

Les liquides ioniques sont utilisés comme solvants alternatifs aux solvants organiques classiques. Constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique, leur température de fusion est inférieure à 100 °C [3], les composés solides à température ambiante mais fondant avant 100°C sont eux qualifiés de sels fondus. Les principales structures des anions et cations les plus utilisés sont donnés sur la figure ci-dessous (Figure 1) [4]. Les liquides ioniques sont ainsi modulables et présentent des propriétés uniques (faible volatilité, grande capacité de solvatation, stabilité chimique, grande conductivité, hydrophilie, hydrophobie ou amphiphilie) [5]. Ils peuvent donc être employés dans de multiples domaines [6] comme la synthèse organique [6a], la catalyse [6b], la dissolution de biopolymères [6c], le stockage d'énergie [6d] ou l'extraction de sels métalliques [6e] ou de composés bioactifs [6f].

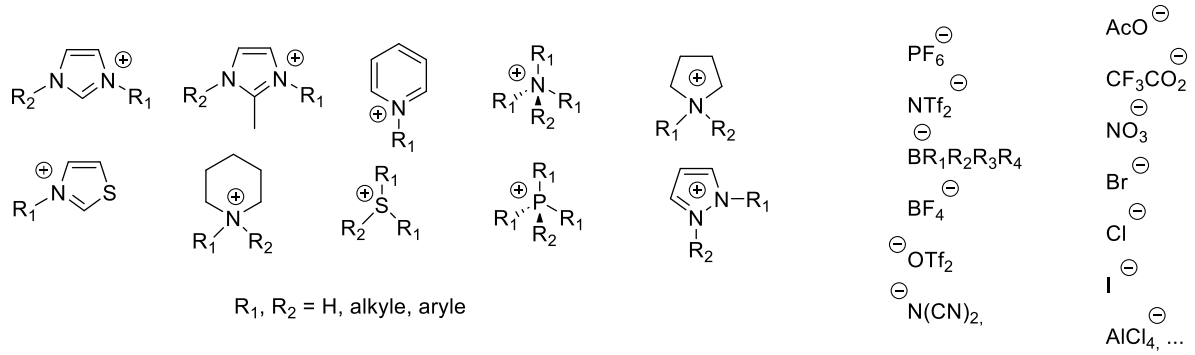


Figure 1 : Structures de liquides ioniques courants

Si les liquides ioniques classiques généralement pétrosourcés ont été largement développés et utilisés depuis les années 2000 (Figure 2), leur toxicité a été démontrée sur de nombreux plans (éco et cytotoxicités) ainsi que leur bioaccumulation [7].

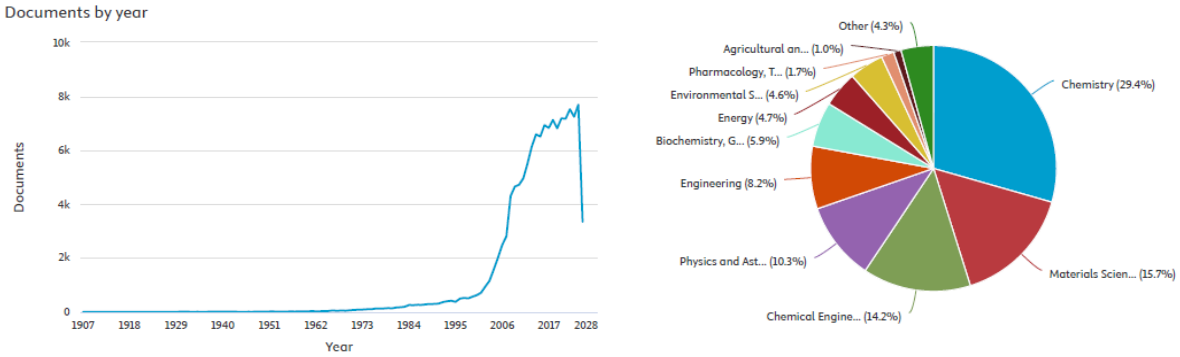


Figure 2: Publications et domaines d'application de liquides ioniques (Scopus 05 Mai 2025)

Ainsi, pour contrer ces inconvénients, il est également possible de concevoir ces solvants, à partir de matières premières renouvelables (Figure 3), le terme biosourcé est donc utilisé [8].

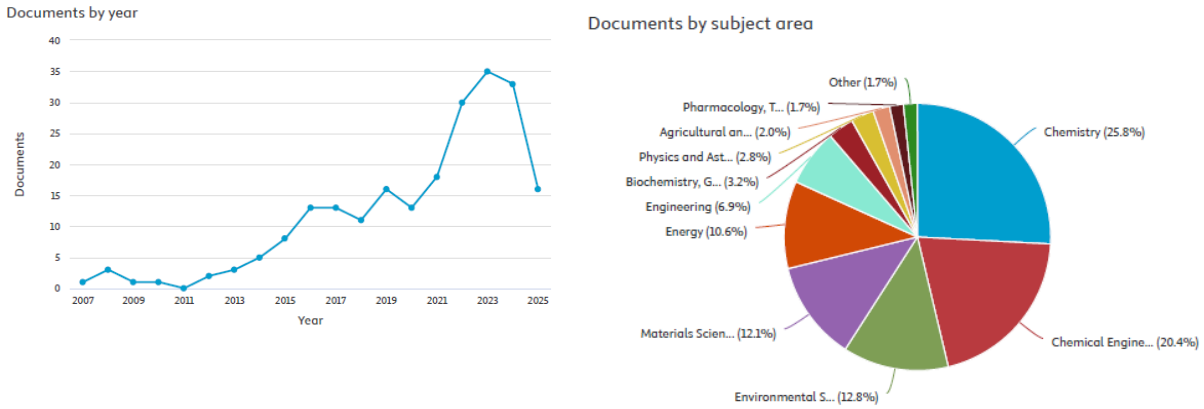


Figure 3 : Publications et domaines d'application de liquides ioniques biosourcés (Scopus 05 Mai 2025)

Les composés biosourcés dérivés ou non peuvent constituer le cation (bétaïne, choline, carnitine, glycérol entre autres) ou l'anion (dérivés d'acides gras ou d'acides aminés) [8,9].

L'objectif de cette thèse était la mise au point de solvants ioniques innovants à base de choline pour dissoudre la lignine, en évitant les effets environnementaux négatifs liés à l'utilisation de produits chimiques classiques. La synthèse de liquides ioniques biosourcés constitue effectivement une alternative de plus en plus pertinente dans ce domaine, offrant des perspectives pour une meilleure gestion des ressources et des déchets agricoles. La caractérisation fine de leurs structures ainsi que la détermination de leurs propriétés physiques sont cruciales pour comprendre leur mode d'action vis-à-vis de biopolymères (dissolution, fractionnement, extraction).

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à la synthèse de liquides ioniques dérivés de la choline en se basant sur des travaux antérieurs du laboratoire [10].

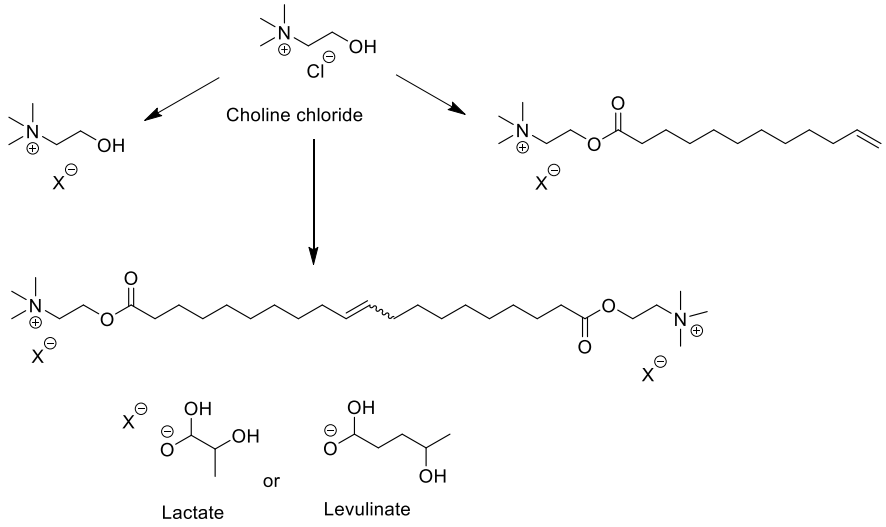


Schéma 1: Structures de liquides ioniques synthétisés à partir de choline

Trois familles de liquides ioniques ont été préparées avec des voies de synthèse bien spécifiques, des lactate ou lévulinate de cholinium, des esters de cholinium ou des liquides ioniques bolaformes. Le choix du cation et des anions a été guidé par les données bibliographiques [8,9] et la longueur de chaîne par les résultats antérieurs du laboratoire en termes de liquides ioniques utilisés pour la solubilisation de cellulose ou de lignine et l'extraction de substances bioactives [10, 11].

L'étude de leurs propriétés thermodynamiques à l'état pur ou en présence d'eau a ensuite été réalisée au sein de l'UCT de Prague. Ainsi, les conductivités σ [12], capacités calorifiques Cp, transitions de phase [13], températures de dégradation T_{dec}, densités d [14], viscosités η [15] ont pu être déterminées. Ces données ont permis d'établir des relations structure-activité importantes pour la compréhension des interactions solvant/matériau et ont été comparées aux données de la littérature [16].

Comme mentionné au début de cet avant-propos, la valorisation de la biomasse représente un enjeu majeur actuellement. Les prétraitements de la biomasse lignocellulosique visent à séparer la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [17], trois composants de la paroi cellulaire végétale. Les hémicelluloses, principalement composées de pentoses et d'hexoses, sont converties en sucres simples (C5 et C6) par des procédés chimiques ou enzymatiques, offrant ainsi une source de sucres pour la production de biocarburants et d'autres produits chimiques. La cellulose, une fois isolée, peut être transformée en éthanol cellulosique ou utilisée pour la fabrication de fibres [17]. Concernant la lignine, elle est souvent dissociée de la cellulose par des traitements chimiques tels que les procédés Alcali, Kraft ou Organosolv, qui permettent d'en extraire un matériau riche en phénols et autres composés aromatiques. Ces derniers peuvent être convertis en produits chimiques de plateforme comme le phénol, le benzène ou d'autres molécules aromatiques, servant d'alternatives aux produits pétrochimiques. La gamma-valérolactone (GVL) solvant dit vert est souvent utilisé pour ses

bonnes propriétés en extraction ; il est produit à partir de la lignine et c'est également un exemple clé d'un solvant biosourcé qui peut être utilisé pour des applications diverses, comme intermédiaire chimique de plateforme pour la production de biocarburants, d'additifs pour carburants et de polymères [18]. Bien que la lignine soit généralement sous-exploitée dans l'industrie papetière, des méthodes comme l'utilisation de liquides ioniques pour sa dissolution suscitent un intérêt croissant pour sa conversion en biomolécules de haute valeur ajoutée, ouvrant ainsi la voie à une valorisation plus large de ce biopolymère [10].
Le traitement de la lignine est en effet assez délicat car il faut trouver des solvants appropriés permettant d'établir des liaisons hydrogène avec le squelette complexe de la lignine afin de pouvoir la dissoudre ou la fragmenter [19]. Les travaux présentés dans le dernier chapitre de cette thèse se sont basés sur des travaux antérieurs du laboratoire qui ont démontré que des liquides ioniques dérivés de la choline pouvaient dissoudre jusqu'à 65,4% de lignine et 32,5% de cellulose dans des conditions douces, sans altérer la structure de ces biopolymères.

Fort de ces résultats prometteurs, l'objectif de cette thèse est d'étudier de nouvelles structures de liquides ioniques capables de dissoudre ou d'extraire sélectivement certains composés de la lignine en utilisant des procédés relativement doux.

Références

[1] I.P.d.P. Cansado, P.A.M. Mourão, J.E. Castanheiro, P.F. Geraldo, Suhas, S.R. Suero, B.L. Cano, Sustainability 2025, 17, 335.

[2] a) P.T. Anastas, J.C. Warner, in Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998. b) I. Horvath, P.T. Anastas, Chem. Rev. 2007, 107, 2167. c) P. Anastas, N. Eghbali, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 301.

[3] P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. 2000, 39, 3772.

[4] a) N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 2008, 37,123. b) I. Billard, C. Lagrost, Techniques de l'Ingénieur 2021, AF6712 V2.

[5] a) C. Chiappe, D. Pieraccini, J. Phys. Org. Chem., 2005, 18, 275. b) A. Rakotovelo, F. Peruch, S. Grelier, Techniques de l'Ingénieur 2019, IN235.

[6] S.K. Singh, A.W. Savoy, J. Mo.l Liq. 2020, 297, 112038.

[7] a) G. Quijano, A. Couvert, A. Amrane, G. Darracq, C. Couriol, P. Le Cloirec, L. Paquin, D. Carrié, Chem. Eng. J. 2011, 174, 27. b) M. Markiewicz, M. Piszora, N. Caicedo, C. Jungnickel, S. Stolte, Water Res. 2013, 47, 2921. c) M.T. Garcia, N. Gathergood, P.J. Scammells, Green. Chem. 2005, 7, 9. d) B. Peric, J. Sierra, E. Martí, R. Cruañasa, M. A. Garau, J. Arning, U. Bottin-Weber, S. Stolte, J. Hazard. Mater. 2013, 261, 99. e) J. Flieger, M. Flieger Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 6267.

[8] a) J.-P. Mbakidi, I. Barjhoux, K. Aguibi, A. Geffard, D. Rioult, M. Palos Ladeiro, S. Bouquillon,ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 15427. b) L.M. Celada, J. Martín, S.V. Dvinskikh, P. Olsén, ChemSusChem 2024, 17, e202301233. c) K. Bacha, K. Aguibi, J.-P. Mbakidi, S. Bouquillon, Catalysts, 2020, 10 (8), 814. d) J. Hulsbosch, D.E. De Vos, K. Binnemans, R. Ameloot, ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 6, 2917.

[9] a) K. Häckl, A. Mühlbauer, J. Ontiveros, S. Marinkovic, B. Estrine, W.Kunz, V. Nardello-Rataj, J. Colloid Interface Sci. 2018, 511, 165. b) D.K. Kaczmarek, D. Gwiazdowsk, K. Juś, T. Klejdysz, M. Wojcieszak, K. Materna, J. Pernak, New J. Chem. 2021, 45, 6344. c) P. Diabate, S. Boudesocque, A. Mohamadou, L. Dupont, Separation and Purification Technology 2020, 244, 115782. d) A. Mero, A. Mezzetta, J. Nowicki, J. Łuczak, L. Guazzelli, J. Mol. Liq. 2021, 334, 115988.

[10] J.-P. Mbakidi, A. Kerkache, F. Lazar, S. Bouquillon, J. Solut. Chem. 2022, 51, 345.

[11] C. Salami, J.-P. Mbakidi, S. Audonnet, S. Brassart-Pasco, S. Bouquillon, Molecules. 2025, 6, 30.

[12] a) M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak, Electrochim Acta 2006, 51, 5567. b) S.N. Baker, G.A. Baker, F. V. Bright, Green Chem. 2002, 4, 165. c) S.A.A. Rizvi, S.A. Shamsi, Anal. Chem. 2006, 78, 7061.

[13] a) E. Gomez, N. Calvar, Á. Domingez, Thermal Behaviour of Pure Ionic Liquids. In Ionic Liquids - Current State of the Art, Handy, S., Ed. IntechOpen, 2015, 199. b) J.O. Valderrama, R.A. Campusano, R.E. Rojas, C. R. Chim. 2017, 20, 573.

[14] a) R.L. Gardas, H.F. Costa, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I.M. Marrucho, I.M.A. Fonsaca, A.G. Ferreira, J.A.P., Coutinho, J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 805. b) J. Jacquemin, P. Husson, A.A.H, Padua, V. Majer, Green Chem. 2006, 8, 172. c) H. Tokuda, K. Ishii, M.A.B.H Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 2833. d) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H Susan, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 6103. e) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H Susan, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16593. f) G. Adamová, R.L. Gardas, L.P.N. Rebelo, A.J. Robertson, K.R. Seddon, Dalton Trans. 2011, 40, 12750. g) G. Adamova, R.L. Gardas, M. Nieuwenhuyzen, A.V. Puga, L.P.N. Rebelo, A.J. Robertson, K.R. Seddon, Dalton Trans. 2012, 41, 8316. h) N.E.A. Cousens, L.J. Taylor Kearney, M.T. Clough, K.R.J. Lovelock, R.G. Palgrave, S. Perkin, Dalton Trans. 2014, 43, 10910. i) J.O. Valderrama, K. Zarricueta, Fluid Phase Equilib. 2009, 275, 145.

[15] a) M. Tariq, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Fluid Phase Equilib. 2011, 301, 22. b) O.O. Okoturo, T.J. Vandernoot, J. Electroanal. Chem. 2004, 568, 167.

[16] https://ilthermo.boulder.nist.gov/.
[17] a) D.S. Bajwa, G. Pourhashem, A.H. Ullah, S.G. Bajwa., Ind. Crops Prod. 2019, 139 111526. b) S.K. Singh, Int. J. Biol. Macromol. 2019, 132, 265. c) Z. Zhao, X. Chen, M. Furqan, A.A. Abdeltawab, S.L. Yakout, G. Yu, Bioresour. Technol. 2018, 263, 325.
[18] a) L. Zhang, W. Zheng, Z. Wang, Y. Ma, L. Jiang, T. Wang Bioresour. Technol. 2018, 261, 7. b) S. Kondawar, C. Rode, Curr. Opin. Green Sustain. Chem.2022, 35, 100607.
[19] a) E. Melro, L. Alves, F.E. Antunes, B. Medronho, J. Mol. Liq. 2018, 265,578. b) H.J. Wang, W.X. Gu, Energy Fuels 2012, 26, 6393.

INTRODUCTION

Ce manuscrit de thèse sera composé de trois parties.

A la suite de l'avant-propos qui a permis de poser les bases de l'étude, le premier chapitre sera constitué de la publication relatant la synthèse de liquides ioniques dérivés de la choline. La publication sera résumée et les principales conclusions données. Une introduction bibliographique substantielle sur les liquides ioniques dérivés de la choline sera ajoutée au début de ce chapitre pour bien mettre en avant le caractère novateur de nos liquides ioniques.

Le second chapitre illustré par une publication prochainement soumise décrira les résultats des études thermodynamiques et physiques sur 4 liquides ioniques dérivés de la choline. Un résumé avec les principaux résultats sera ajouté. Cette approche physico-chimique sera là aussi précédée d'une partie décrivant les différentes techniques utilisées et les informations importantes qui sont attendues à partir des résultats analytiques obtenus.

Enfin, la dernière partie sera consacrée aux travaux de dissolution de la lignine Kraft *via* les liquides ioniques précédemment décrits. Cette étude systématique permettra de mettre en avant les résultats les plus significatifs et une discussion sera abordée notamment en lien avec les travaux de la littérature mais aussi les travaux antérieurs du laboratoire. L'étude sera étendue au bois de Douglas et les résultats préliminaires seront également présentés.

La conclusion générale reprendra les principaux résultats de cette thèse et ouvrira sur les perspectives à la fois dans le domaine des liquides ioniques mais aussi de la dissolution de (bio)polymères.

CHAPITRE 1

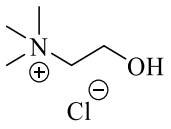
Synthèse de liquides ioniques dérivés de la choline

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de liquides ioniques à partir de choline. Après une introduction générale sur la choline et sur les liquides ioniques dérivés de la choline existants, nous ferons un résumé des principaux résultats de la publication « Synthetic approaches to monocatenar and bolaform choline-based ionic liquids. M.S. Souvenir-Zafindrajaona, S. Nadir, J.-P. Mbakidi, V. Jandová, M.-A. Ndong, V. Lequart, P. Martin, M. Bendova, S. Bouquillon, J.Mol. Liq. 2025, 429, 127642 ».

I. Définition et structure de la choline

I.1. Définition de la choline et origine

La choline est un composé chimique organique dont la composition peut être assimilée à un dérivé hydroxylé d'ammonium (Figure 1). La source de choline peut être diverse, elle peut être d'origine animale ou végétale [1] bien que synthétisée dans le corps humain en faible quantité.



Choline chloride

Figure 1 : Molécule de choline

La choline représente un nutriment essentiel pour l'homme car sa production est insuffisante pour répondre à tous ses besoins d'où la nécessité de l'obtenir principalement par l'alimentation [2]. Elle est classée parmi les vitamines du groupe B (B4) car elle possède des caractérisations qui la place dans cette catégorie ; de plus l'homme peut présenter des carences en choline qui entraîneront des répercussions sur certaines fonctions biologiques [3]. Toutefois sa classification dans la catégorie des vitamines est controversée dans la littérature [2] et certains scientifiques la classent comme n'étant pas « une véritable vitamine ». C'est un nutriment essentiel impliqué dans plusieurs fonctions biologiques, notamment :

- Synthèse des phospholipides (ex. : phosphatidylcholine dans les membranes cellulaires) [4],
- Neurotransmission (précurseur de l'acétylcholine) [5],
- Métabolisme lipidique (transport et élimination des graisses) [6].

Elle est naturellement présente dans certains aliments comme les œufs, le foie, le poisson. La choline est obtenue à partir des phospholipides principalement la phosphatidylcholine mais elle peut être aussi présente sous forme de choline libre dans certains aliments. La choline est directement métabolisée dans le corps par le foie.

Elle est aussi utilisée en médecine et en chimie verte notamment dans la synthèse de solvant dit vert et alternatif comme les liquides ioniques biosourcés et biodégradables [7] ou les solvants eutectiques profonds (Deep Eutetic Solvent DES) [8], cependant sa source ne vient pas des animaux mais est d'origine végétale. En effet, pour des questions d'éthique, la choline utilisée par l'homme pour des applications autres qu'alimentaires, est obtenue à partir de la valorisation de la biomasse végétale. La plante en effet produit plus de choline que ses besoins afin de pouvoir fonctionner.

Chez les plantes, la choline est synthétisée principalement à partir de précurseurs comme la phosphoéthanolamine [9]. Ce processus implique plusieurs étapes enzymatiques (Schéma 1). Tout d'abord, la phosphoéthanolamine subit une méthylation *via* la *S*-adénosylméthionine (SAM), qui permet la formation de la choline. Ce processus est crucial, car les plantes, contrairement aux animaux, ne dépendent pas de l'alimentation pour obtenir de la choline; elles peuvent la produire de manière endogène.

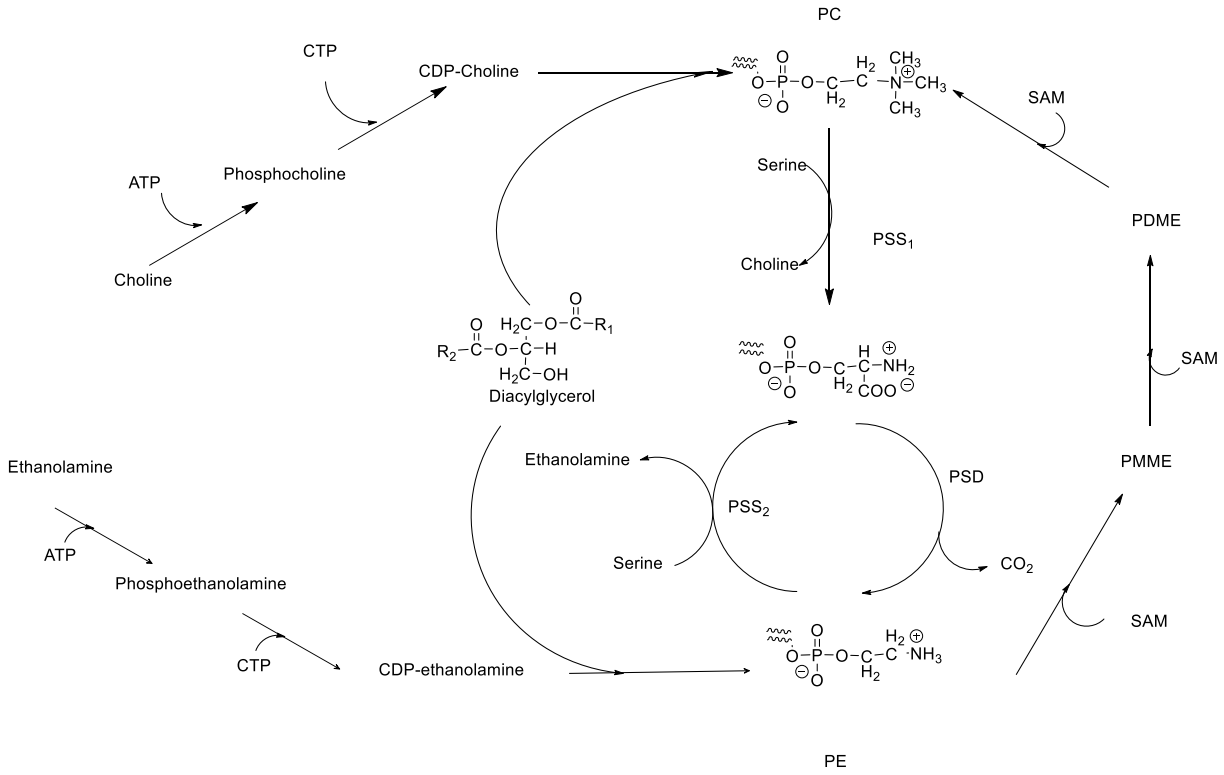


Schéma 1 : Voies métaboliques associées à la synthèse et à la transformation des phospholipides dans les cellules [10]

La choline dans les plantes est principalement présente sous forme de phosphatidylcholine [11], un phospholipide majeur qui entre dans la composition des membranes cellulaires. Elle peut également être stockée dans d'autres formes de phospholipides, selon les besoins physiologiques de la plante, notamment pour assurer la fluidité des membranes et leur fonctionnement optimal. La choline peut être retrouvée dans

les graines, les légumineuses, ainsi que dans certains légumes crucifères comme les choux de Bruxelles, le brocoli, et les épinards.

Dans les plantes, la choline est impliquée dans plusieurs fonctions essentielles [12] : (i) la biosynthèse des phospholipides pour laquelle, elle joue un rôle crucial dans la formation de phosphatidylcholine, un composant majeur des membranes cellulaires, en particulier dans les chloroplastes et autres organites cellulaires, (ii) la réponse au stress car elle aide à maintenir l'intégrité des membranes cellulaires, ce qui est important lors de conditions de stress environnemental, notamment le stress salin et le stress osmotique et (iii) la régulation du métabolisme des lipides en particulier dans le métabolisme des acides gras et des lipoprotéines.

La choline est extraite principalement à partir de lécithine [13], une forme de phosphatidylcholine provenant des plantes, notamment du soja et des tournesols qui sont des sources riches en choline. Il est aussi possible d'extraire la lécithine d'œuf ou de foie de certains animaux. Cependant, pour des questions d'éthiques, il est préférable de faire les extractions à partir de la biomasse végétale, tout en n'entrant pas en concurrence avec l'alimentaire.

Ces extraits sont utilisés à la fois dans des applications alimentaires et industrielles. L'extraction de la choline des plantes se fait principalement par l'hydrolyse des phospholipides, notamment la phosphatidylcholine, en utilisant des enzymes comme la phospholipase D (PLD) [14] (Schéma 2) ou des sels de cérium en milieu acide [15] (Schéma 3). Le cation est ainsi libéré puis associé à un anion afin de former un sel [12].

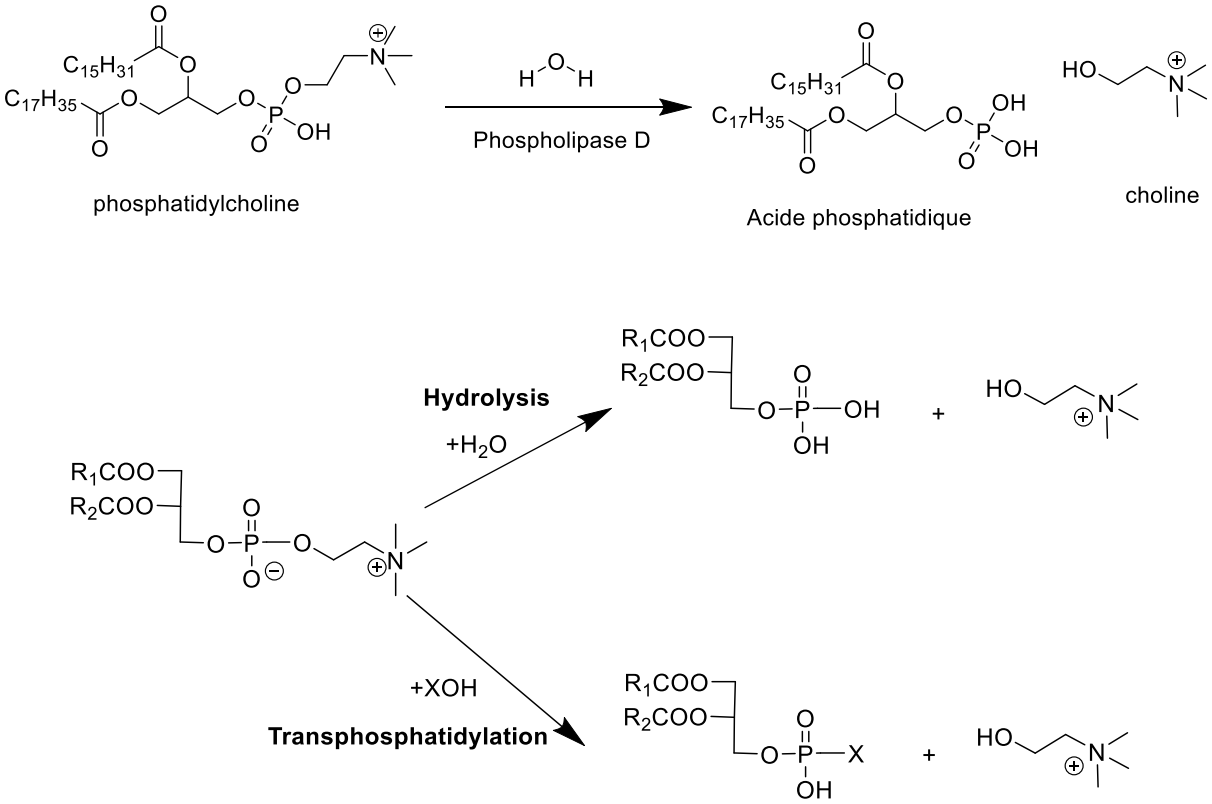


Schéma 2 : Hydrolyse enzymatique de la phosphatidylcholine [14]

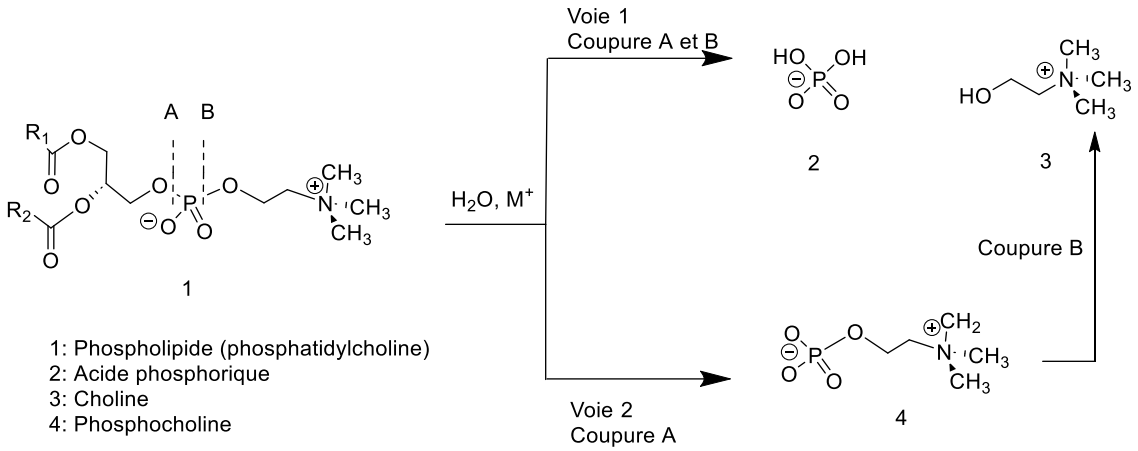


Schéma 3 : Hydrolyse de la phosphatidylcholine en présence de sels de cérium [15]

I.2. Structure chimique de la choline et propriétés physico-chimiques

La choline est de formule brute $C_5H_{14}NO$ de masse molaire 104,17 g/mol, son nom systématique IUPAC est le 2-hydroxy-N,N,N-triméthyléthanaminium. Composée d'un groupe ammonium quaternaire, une chaîne éthyle avec un groupe hydroxyle terminal, elle est hydrosoluble avec un pKa de 13, ce qui explique qu'elle reste sous forme cationique en milieu biologique. La choline commercialisée est classiquement associée au chlorure ou à l'hydroxyde on peut trouver l'acétate ou l'hydrogénocarbonate comme ion associé selon l'utilisation visée.

II. Rôle essentiel dans l'organisme humain

La choline est un composé organique essentiel impliqué dans plusieurs processus biologiques et industriels. Grâce à sa structure amphiphile, elle est utilisée dans des domaines variés, notamment la santé, l'agriculture, la chimie et l'industrie pharmaceutique**.**

II.1. Composition membranaire

La choline joue un rôle central dans la synthèse des phospholipides membranaires, en particulier dans la formation de la phosphatidylcholine (Schéma 2), qui est l'un des principaux phospholipides présents dans les membranes cellulaires. La phosphatidylcholine est un composant clé des bicouches lipidiques qui forment la structure de toutes les membranes biologiques [16], contribuant de manière significative à leur fluidité, flexibilité et intégrité structurelle. Cette molécule est constituée d'un groupe phosphate lié à une tête hydrophile et de deux chaînes d'acides gras hydrophobes qui interagissent pour former une barrière efficace et sélective entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule (Figure 2).

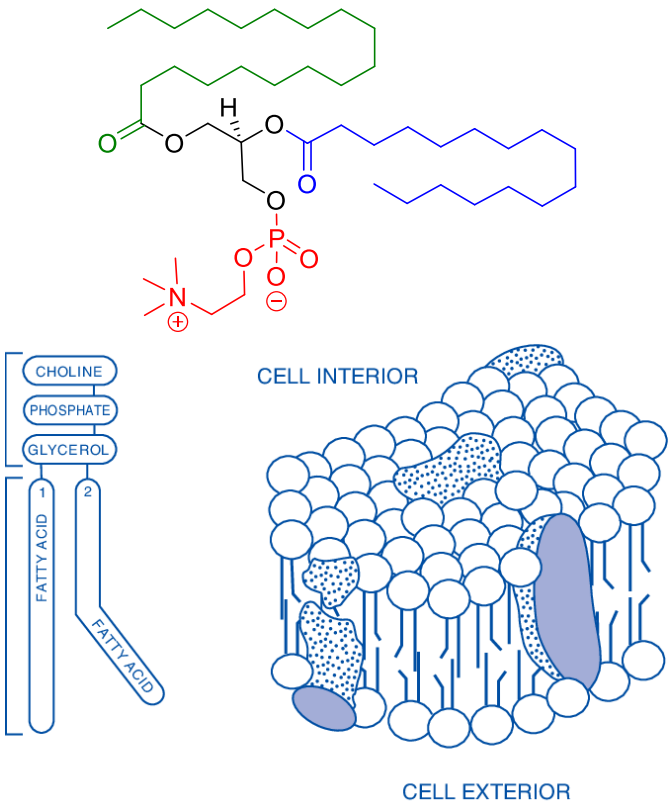


Figure 2 : Cell membrane [17]

La phosphatidylcholine joue un rôle essentiel dans le maintien de l'architecture membranaire des cellules et dans la régulation [13] de divers processus cellulaires tels que la signalisation cellulaire, l'adhésion cellulaire et la transportation des molécules à travers la membrane. Elle est indispensable pour le bon fonctionnement des organites intracellulaires [13] tels que les mitochondries et le réticulum endoplasmique, en facilitant le trafic de protéines et de lipides au sein de la cellule. De plus, la phosphatidylcholine joue un rôle clé dans le mécanisme de défense cellulaire en modulant la réponse immunitaire des cellules [16]. La choline, en tant que précurseur direct de la phosphatidylcholine, est donc indispensable à la formation et au renouvellement des membranes cellulaires, un processus particulièrement important dans les tissus en forte régénération, comme le foie et le cerveau, mais aussi dans les cellules musculaires. Une carence en choline peut perturber cette voie de biosynthèse, entraînant des membranes cellulaires fragiles et fonctionnellement défaillantes, ce qui peut compromettre la stabilité cellulaire, affecter le métabolisme cellulaire et altérer diverses fonctions physiologiques essentielles [17, 18].

II.2. Neurotransmission

La choline est également un précurseur de l'acétylcholine, un neurotransmetteur fondamental pour plusieurs processus cognitifs et moteurs [18] (mémoire, apprentissage et motricité). Elle est impliquée dans la transmission des impulsions nerveuses entre les neurones, facilitant la communication dans le système nerveux central et périphérique. Une carence en choline peut donc être liée à des troubles cognitifs, comme des troubles de la

mémoire et une diminution des capacités d'apprentissage, et peut également jouer un rôle dans des maladies neurologiques telles que la démence et la maladie d'Alzheimer [19].

II.3. Métabolisme lipidique et hépatique

La choline joue un rôle clé dans le métabolisme lipidique et hépatique, en particulier en ce qui concerne la gestion des graisses dans le foie. Elle est essentielle pour la synthèse des lipoprotéines de très basse densité (VLDL) [18], qui sont responsables du transport des graisses du foie vers d'autres tissus. Sans une quantité suffisante de choline, le foie ne peut pas transporter les graisses correctement, ce qui peut entraîner une accumulation de graisses dans les cellules hépatiques, un phénomène appelé stéatose hépatique ou plus communément foie gras [20] qui peut entraîner des maladies plus graves telles que la cirrhose ou des maladies du foie non alcooliques [20].

II.4. Développement cérébral

Le rôle de la choline est aussi primordial dans le développement cérébral, en particulier pendant la grossesse et la petite enfance car elle participe à la formation du système nerveux et au développement de la mémoire et de la fonction cognitive chez le fœtus et le nourrisson [21].

Si la choline joue un rôle majeur chez l'homme, au-delà de ses applications alimentaires et médicales, la choline est également utilisée dans divers secteurs industriels, notamment l'industrie chimique, agricole, cosmétique et pharmaceutique, où elle joue un rôle clé dans de nombreux procédés.

III - Utilisation de la choline comme substrat dans différents secteurs industriels

III.1. Agriculture et alimentation animale

La choline est largement utilisée dans l'agriculture et l'alimentation animale en raison de ses effets bénéfiques sur la santé et la productivité des animaux. Dans l'alimentation animale, la choline est souvent ajoutée aux rations des animaux [22] ; elle est également utilisée dans la fabrication de biostimulants et d’engrais, en particulier pour améliorer la résistance des plantes au stress environnemental [23].

III.2. Industrie pharmaceutique et cosmétique

Dans l'industrie pharmaceutique, la choline est utilisée pour traiter plusieurs troubles neurologiques et hépatiques. En tant que précurseur de l’acétylcholine (Figure 3), un neurotransmetteur majeur, la choline aide à réguler les fonctions cognitives. Elle est donc un ingrédient clé dans les traitements visant à augmenter les niveaux d’acétylcholine dans le cerveau, ce qui est particulièrement utile dans le traitement des maladies neurodégénératives [24] telles que la maladie d'Alzheimer et la maladie de Parkinson. En outre, la choline est également utilisée dans des formulations pour traiter les troubles du métabolisme hépatique, notamment en réduisant l'accumulation de graisses dans le foie et en améliorant les fonctions hépatiques.

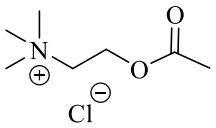


Figure 3 : Molécule d'acétylcholine

Dans l'industrie cosmétique, la phosphatidylcholine est utilisée pour ses propriétés émulsifiantes. Elle permet de stabiliser les crèmes, lotions et autres produits de soin en combinant les ingrédients hydrophiles et lipophiles, créant ainsi des émulsions douces et homogènes. La phosphatidylcholine est particulièrement intéressante à cause de sa capacité à améliorer l'hydratation de la peau et à maintenir son élasticité [13]. De plus, la choline joue un rôle important dans la réduction de l'inflammation de la peau et la régénération cellulaire [13], faisant d'elle un ingrédient précieux dans les soins dermatologiques.

III.3. Solvants

Les solvants ont une très grande importance dans les procédés chimiques car ils facilitent les réactions entre les molécules en homogénéisant au mieux le milieu réactionnel et transmettent l'énergie nécessaire pour des réactions nécessitant une température autre que la température ambiante. Les solvants sont aussi utilisés pour l'extraction et la purification de composés naturels ou synthétiques [25]. Leur polarité, leur pKa, leur stabilité thermique et leur densité sont donc des critères très importants.

Les solvants utilisés depuis de très nombreuses années sont pour la plupart des solvants pétrosourcés connus pour leur caractère toxique, polluant et non dégradable [26]. Depuis les années 90, les chimistes ont amorcé une démarche plus responsable de la chimie pour une prévention de la pollution et de l'impact environnemental. Cette chimie verte déclinée en 12 principes [27] vise à concevoir des produits ou des procédés chimiques réduisant ou éliminant l'usage de substances néfastes pour l'homme et l'environnement. Le principe 5 consiste à renoncer dans la mesure du possible à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou, lorsqu'ils sont nécessaires, choisir des auxiliaires inoffensifs. Ainsi, la recherche de solvants alternatifs aux solvants polluants est un domaine toujours en pleine expansion [28]. Dans cette catégorie de solvants dits « verts », on trouve la γ-valérolactone [29], le 2-méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF) [30] et le cyrène [31], qui se distinguent par leur origine, leur faible toxicité et leurs applications diverses. Des liquides ioniques ou des DES (Deep Eutectic Solvents) [32] peuvent aussi être considérés comme solvants verts, surtout les DES constitués de deux ou de plusieurs composants possédant une température de fusion élevée, et un point eutectique inférieur à la température ambiante, les liaisons hydrogène entre ces composants étant un facteur clé.

Des DES biosourcés sont quant à eux appelés NaDES pour Natural Deep Eutectic solvant [33]. En ce qui concerne les liquides ioniques, longtemps considérés comme des solvants « miracle » [34], leur toxicité [35] a conduit à l'élaboration de liquides ioniques biosourcés et/ou biodégradables [36].

Nous allons détailler les principaux DES issus de choline et leurs grandes applications, puis les liquides ioniques préparés à partir de choline avec leurs grandes applications également.

III.3.1. DES à base de choline

Un DES est une association de deux espèces ou plus liés par des liaisons non covalentes, une espèce organique ionique, généralement un sel et une espèce neutre. La plupart des DES ont un état liquide dans les gammes de température allant de température ambiante à plus de 100°C [37]. L'espèce neutre est appelée donneuse de liaison hydrogène (DLH) et le cation venant du sel est accepteur de liaisons hydrogène (ALH) [38].
Les DES sont souvent représentés sous la formule générale Cat^+X^- zY avec quatre types de DES possibles [39] :

- Type 1 : Ammonium (ALH) + Sels de Métaux Y = MCl_x (M = Zn, Fe, Al, Sn…) (DLH)
- Type 2 : Ammonium (ALH) + Sels de Métaux hydratés Y = $MClx.H_2O$ (M = Cr, Cu, Co, Ni)
- Type 3 : Ammonium (ALH) + Donneurs organiques ($RCONH_2$, RCOOH, ROH, RNH_2)
- Type 4 : Sels de métaux (ZnCl) + Donneurs organiques (urée, éthylène glycol, acétamide)

La choline est donc considérée comme ALH dans la majorité des DES tout comme la bétaïne ou des sels. Les DHL peuvent être du glycérol, de l'urée, des acides…. (Figure 4).
La dénomination NaDES est utilisé pour Natural Deep Eutectic Solvent car certains composés sont issus de matières renouvelables biologiques et sont plus représentés par la classe de DES de type 3.

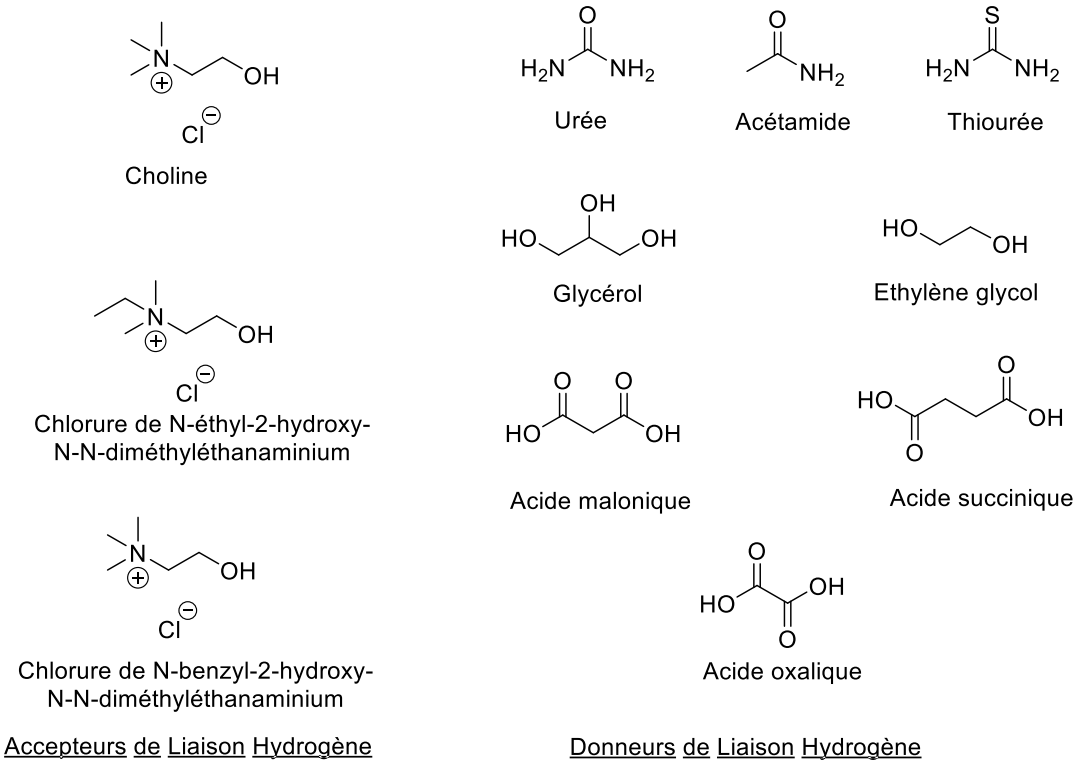


Figure 4: Exemples de DLH et AHL pour les DES [39]

La synthèse des DESs peut être réalisée selon 4 protocoles différents [40] [41] [42] :

- Synthèse par la méthode de chauffage et d'agitation

Cette méthode repose sur le mélange d'un composé DHL et ALH pour former un liquide homogène sous agitation avec une température donnée. C'est une méthode rapide et simple sans solvant et sans sous-produit.

- Synthèse par la méthode d'évaporation ou lyophylisation

Les réactifs sont dissous dans l'eau puis le mélange résultant est lyophilisé ou évaporé pour libérer les DES stockés ensuite au dessiccateur.

- Synthèse assistée par ultrasons (UAS)

Les mélanges sont soumis à ultrasons pour une meilleure homogénéité du DES résultant [43].

- Synthèse assistée par micro-ondes (MAS)

Les mélanges sont réalisés sous activation micro-ondes pour diminuer les temps et l'énergie nécessaires [44].

Les DES possèdent des propriétés intéressantes comme la biodégradabilité, une faible toxicité et en termes de propriété physicochimiques, les DES sont définis par une bonne stabilité thermique jusqu'à 200°C sans dégradation majeure, une faible volatilité, un large pouvoir de solubilisation de composés polaires et ioniques (sels, acides, bases, etc.), une conductivité ionique élevée pour des applications en électrochimie et catalyse électrochimique, la capacité à former des complexes notamment avec des molécules organiques complexes (protéines, polyphénols, etc.) et une très bonne affinité avec l'eau [45]. Toutes ces propriétés font que les Deep Eutectic Solvents (DES) sont de plus en plus utilisés dans des domaines variés [46] : extraction de biomasse (lignine, cellulose, huiles essentielles, …), extraction de molécules d'intérêt à partir de ressources renouvelables, réactions chimiques douces (catalyse, chimie organique, …). Cependant, les DES peuvent présenter une stabilité thermique parfois limitée et une certaine toxicité, et demander une mise en œuvre spécifique ; leur mise en place à grande échelle reste donc un challenge [47].

III.3.2. Liquides ioniques à base de choline

Un liquide ionique est un composé chimique constitué de cations organiques et d'anions organiques ou inorganiques (Figure 5) ; sous forme liquide à température ambiante, on parle alors de Room Température Ionic Liquid (RTIL) [48], sous forme solide mais avec une température de fusion inférieure à 100°C, on parle alors de sels fondus. Comme précisé précédemment, les liquides ioniques présentent des toxicités importantes ; ainsi pour pallier ce phénomène, les cations peuvent être biosourcés comme par exemple, la choline, la bétaïne ou la carnitine [7, 49, 50], les anions également puisque les carboxylates dérivés d'acides aminés, d'acides ou de sucres peuvent être employés (lactate, lévulinate, prolinate etc…) [51]. Le nicotinate (Vitamine B3) a également été utilisé pour des liquides ioniques à cation cholinium pour la dissolution de la lignine [52].

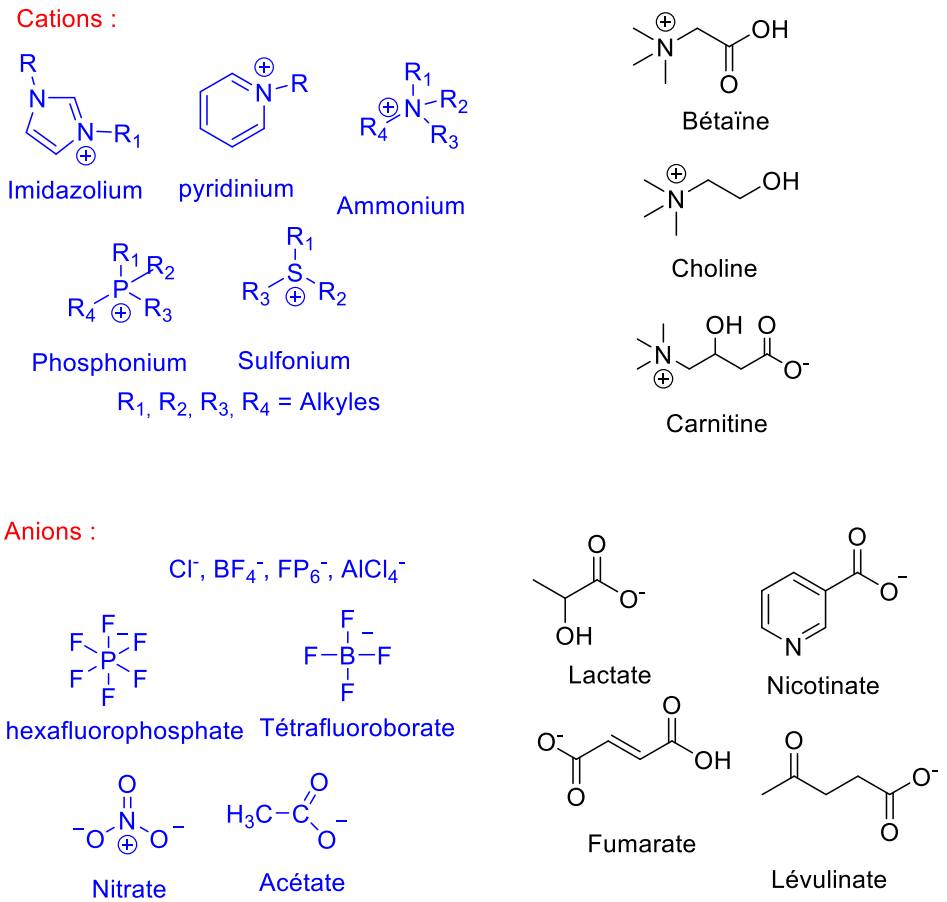


Figure 5 : Exemples de cations et d'anions non biosourcés et biosourcés

Pour les liquides ioniques pétrosourcés, leur synthèse repose souvent sur une réaction d'alkylation avec un halogénoalcane ou un sulfate d'alkyle suivie d'une métathèse anionique. Kianfar & Mafi rapportent 3 générations de liquides ioniques (les liquides ioniques modulables, les liquides ioniques combinant des propriétés ciblées chimiques et physiques et les liquides ioniques à propriétés biologiques) [53].

Les liquides ioniques possèdent donc diverses propriétés physico chimiques qui font d'eux de très bons outils pour leurs utilisations dans divers domaines. Les principales propriétés sont : une bonne stabilité thermique, une faible volatilité, la capacité à solubiliser des composés organiques et inorganiques et leur conductivité électrique. Leur viscosité parfois trop importante implique l'emploi d'un co-solvant qui parfois peut être un COV (composé organique volatile). Kumar & Singla [54] ont d'ailleurs publié une revue sur les relations structures /propriétés des liquides ioniques classiquement utilisés et établi également un lien entre les structures et les applications dans divers domaines (Figure 6).

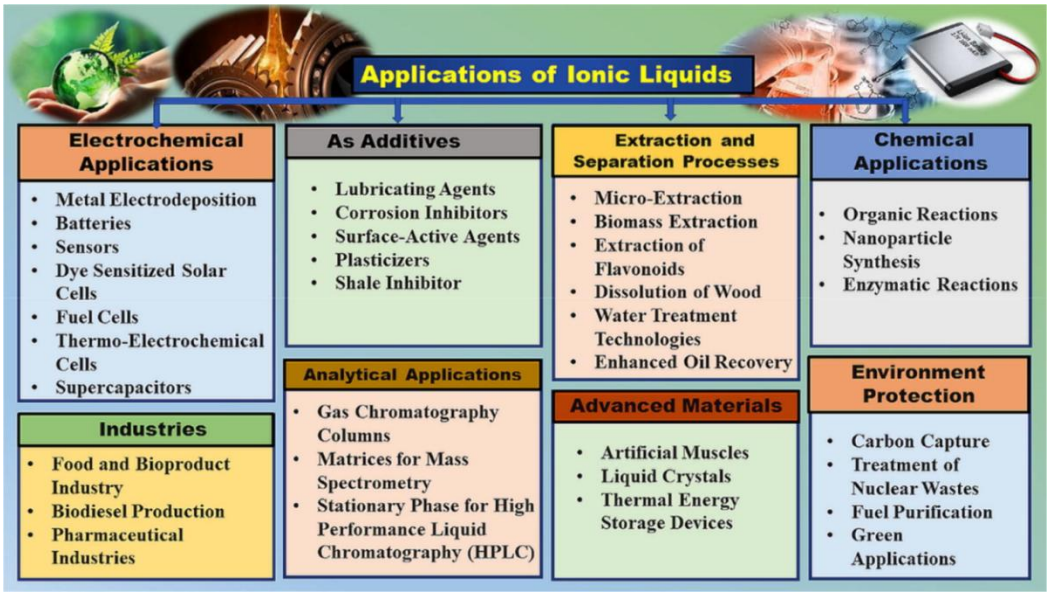


Figure 5: Domaines d'applications de liquides ioniques [54]

Les liquides ioniques dérivés de la choline (ChIL) ont récemment fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications potentielles dans divers domaines tels que les formulations pharmaceutiques, les extractions de composés naturels et la biocatalyse [55]. Les ChILs présentent une grande stabilité thermique, avec des températures de décomposition allant de 200°C à plus de 400°C [56] ; la choline présente elle-même une température de décomposition d'environ 260°C [57] et la conductivité ionique de ces LIs est relativement élevée, ce qui les rend adaptés aux applications électrochimiques [58]. Ces LIs peuvent également solubiliser efficacement divers composés organiques et inorganiques comme l'acétate de choline (ChAc) employé pour la solubilisation de la cellulose [59]. De plus, les ChILs sont généralement considérées comme relativement peu toxiques pour divers micro-organismes et lignées cellulaires [60] et biodégradables, certaines études faisant état de taux de dégradation comparables à ceux des tensioactifs traditionnels [61].

Des liquides ioniques avec un cation cholinium et des carboxylates issus d'acides aminés (ChAAIL) ont été utilisés avec succès pour le traitement de la biomasse [62,63] et la capture du CO_2 [62] avec optimisation et mise à l'échelle, de même que le cinnamate de cholinium ou de méthylcholinium comme nouveaux inhibiteurs de corrosion durables [64].
La méthode la plus courante de synthèse des ChILs avec un cation cholinium est une méthode acido-basique entre l'hydroxyde de cholinium et un acide [65] (Schéma 4), ce qui permet de contrôler la lipophilie et l'activité biologique du liquide ionique.

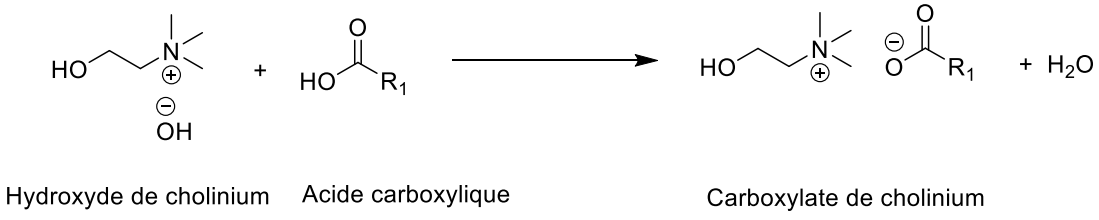


Schéma 4: Synthèse d'un liquide ionique avec le cholinium comme cation [65]

Une autre approche consiste à quaterniser les trialkylamines avec des halogénures d'alkyle ou des tosylates [66], ce qui permet d'obtenir un large éventail de longueurs de chaînes d'alkyle et de ChILs (Schéma 5).

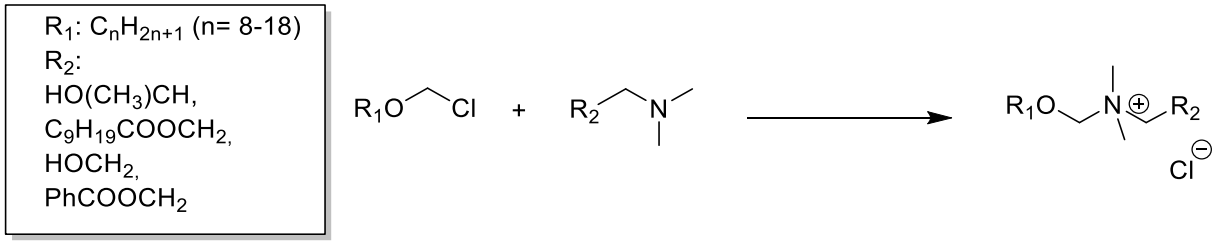


Schéma 5 : Synthèse d'un liquide ionique avec le cholinium comme cation par quaternisation [66]

Au laboratoire ces dernières années, de nouveaux ChILs ont été préparés [67, 68, 69] (Schéma 6) et l''écotoxicité de ces derniers a été déterminée à l'aide d'un essai biologique sur hémocytes [70] pour démontrer l'influence de la nature des cations et des anions sur la toxicité des liquides ioniques.

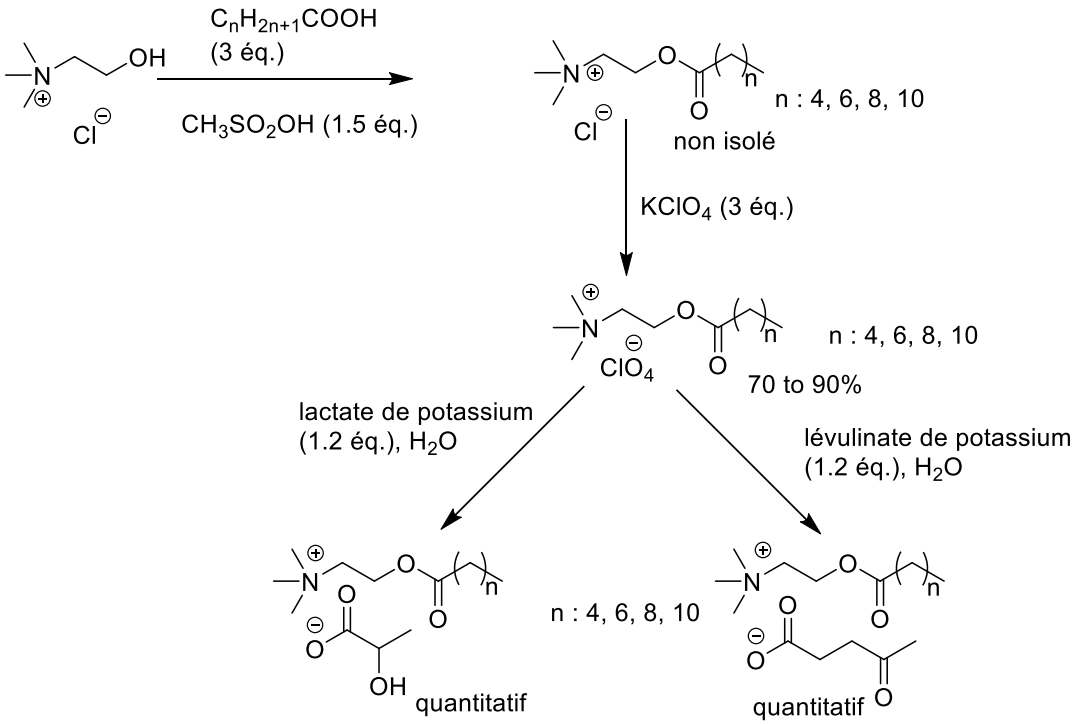


Schéma 6 : Synthèse de liquides ioniques dérivés de choline par estérification et métathèses anioniques [67-69]

L'écotoxicité de ces liquides ioniques dérivés de choline (entre autres) a été testée sur les hémocytes de Dreissena, en termes de toxicité aiguë (cytotoxicité, c'est-à-dire mortalité des hémocytes) et fonctionnelle (activité et efficacité de la phagocytose, avidité et adhésion des hémocytes) [70]. Il a été démontré l'importance de la chaîne latérale de l'ester puisque les esters comportant 12 carbones étaient beaucoup plus toxiques que ceux qui comportaient 6 ou

8 atomes de carbone. De plus, la partie anionique peut sensiblement moduler la toxicité, parfois en synergie avec la partie cationique, révélant ainsi la complexité de la prédiction de la toxicité des liquides ioniques.

Pour conclure, la choline est un composé essentiel pour de nombreuses applications biologiques et industrielles grâce à sa structure chimique unique. Comme elle joue un rôle vital dans l'organisme (notamment dans la membrane cellulaire, le foie et le cerveau), elle est utilisée en médecine, en agriculture mais aussi dans les domaines de la cosmétique et de la chimie verte. En particulier, ses propriétés en font un composant clé pour développer des solvants « verts », contribuant ainsi à des procédés industriels plus durables et respectueux de l'environnement.

IV. Références

[1] R.W. Engel, J. Nutr., 1943, ISSN: 0022-3166
[2] S. H. Zeisel, K.A. da Costa, Nutr. Rev. 2009, 67, 615.
[3] S. H. Zeisel, Adv. Nutr. 2018, 9, 58.
[4] V. Michel, Z. Yuan, S. Ramsubir, M. Bokavic, Exp. Biol. Med. (Maywood) 2006, 231, 490.
[5] Tretýn, A., Kendrick, R. E., Bot. Rev. 1991, 57, 1.
[6] Y. Wang, Y. Q. Goh, G.Cheam, J. Agric. Food. Chem. 2021, 69, 10774.
[7] B. L. Gadilohar, G. S. Shankarling, J. Mol. Liq. 2017, 227, 234.
[8] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, J. François, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 7108.
[9] S. D. McNeil, M. I. Nuccio, M. J. Ziemak, A. D. Hanson, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2001, 98, 10001.
[10] C. Kent, Encyclopedia of Bio. Chem., 2004, 314-320,
[11] S. K Tayebati, G. Marucci, C. Santinelli, M. Buccioni, F. Amenta, Curr. Med. Chem. 2015, 22, 4328.
[12] R. Obeid, T. Karlsson, Food Nutr. Res., 2023, 67.
[13] M. J. Alhajj, N. Montero, C. J. Yarce, C. H. Salamanca, Cosmetics 2020, 87.
[14] a) L. R. Juneja, T. Yamane, S. Shimizu, J. Am. Oil Chem. Soc. 1989, 66, 714. b) Y. Nakazawa, Y. Sagane, S. I. Sakurai, M. Uchino, H. Sato, K. Toeda, K. Takano, Appl. Biochem. Biotechnol. 2011, 165, 1494-506.
[15] M. Kassai, R. Teopipithaporn, K. B. Grant, J. Inorg. Biochem. 2011, 105, 215.
[16] U. Arshad, M. G. Zenobi, C. R. Staples, J. E. P Santos, J. Dairy Sci. 2020, 103, 282.
[17] P. M Kidd, AMR, 2009, 9, 107-135.
[18] S. H. Zeisel, J. Nutr. Biochem., 1990, 1, 55.
[19] R. A. Bekdash, 2016. Choline and the Brain: An Epigenetic Perspective. In: Essa, M., Akbar, M., Guillemin, G. (eds) The Benefits of Natural Products for Neurodegenerative Diseases. Advances in Neurobiology, vol 12. Springer.
[20] S. H. Zeisel, Nutr. J. 2000, 16, 8, 669.
[21] S. H. Zeisel, J. Pediatr. 2006, 149, 13.
[22] R. E. Villa, G. Azimonti, E. Bonos, H. Christensen, M. Durjava, B. Dusemund, R. Gehring, B. Glandorf, M. Kouba, M. López-Alonso, F. Marcon, C. Nebbia, A. Pechová, M. Prieto-Maradona, I. Röhe, K. Theodoridou, M. Anguita, J. Galobart, M. L. Innocenti, J. Tarrés-Call, J. P. Firmi, EFSA Journal. 2025, 23, e9264.
[23] G. Franzoni, G. Cocetta, B. Prinsi; A. Ferrante, L. Espen, Horticulturae 2022, 8, 189.
[24] R. M. Adibhatla, J. F. Hatcher, J. Neurosc. Res. 2002, 70, 133.
[25] a) G. Bégin, A. Bégin, Solvant industriels - Santé, sécurité, substitution. Chapitre 2 : Utilisation des solvants en milieu de travail, Rapport de recherches, Département de Santé environnementale et santé au travail, Ecole de Santé publique de l'université de Montréal (ESPUM), 2016. b) V. O. Onyeocha, A. I. Onuchakwu, J Mater Sci Manuf Res. 2024, 5, 1.
[26] D. R. Joshi, N. Adhikari, J. Pharm. Res. Int. 2019, 28, 1.
[27] P. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998, p. 30.
[28] C. J. Clarke, W. C. Tu, O. Levers, A. Bröhl, J. P. Hallet, Chem. Rev. 2018, 118, 747.
[29] F. Kerkel, M. Markiewicz, S. Stolte, E. Müller, W. Kunz, Green Chem. 2021, 23, 2962.
[30] C. P. Jiminénez-Gómez, C. García, J. A. Cecilia, P. Mareles-Torres, "Plant-derived solvents in the synthesis of heterogeneous catalysts" in Plant-Derived Green Solvent: Properties and Applications, Elsevier 2021, 75.
[31] N. A. Stini, P. L. Gkizis, C. G. Kokotos, Green Chem. 2022, 24, 6435.
[32] T. Moufawad, M. Costa Gomes, S. Fourmentin, TI. 2021, Réf : CHV4002-v1.

[33] F. Sanchez Bragagnolo, M. Martins Strieder, R. Stein Pizani, L. M. de Souza Mesquita, M. González-Miquel, M. Ariel Rostagno, Trends Anal. Chem. 2024, 175, 117726.
[34] R. D. Rogers, K. R. Seddon, Science 2003, 302, 792.
[35] K. Kuroda, New J. Chem. 2022, 46, 20047.
[36] a) N. Gathergood, P. J. Scammells, M. T. Garcia, Green Chem. 2006, 8, 156.. b) M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, Green. Chem. 2005, 7, 9. c) N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. Scammells, Green Chem. 2004, 6, 166.
[37] C. Ferreira, M. Sarraguç, Pharmaceuticals (Basel) 2024, 17124.
[38] L. Mu, J. Gao, F. Kong, Y. Zhang, Z. Ma, C. Sun, S. Lv, Processes (Basel), 2023, 11, 1986-2001.
[40] Y. Dai, J. van Spronsen, G.J Witkamp, R. Verpoorte, Y. H. Choi, Anal. Chim. Acta 2013, 766, 61.
[41] A. P. R. Santana, J. A. Mora-Vargas, T. G. S. Guimarães, C. D. B. Amaral, A. Oliveira, M. H. Gonzalez, J. Mol. Liq. 2019, 293, 111452.
[42] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N Rebelo, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, ACS Sustain. Chem. Eng. 2014, 2, 2416.
[43] X. Wang, Y. Wu, J. Li, A. Wang, G. Li, X. Ren, W. Yin, Ind. Crops Prod. 2020, 151, 112442.
[44] P. G. Yap, Y. Wang, C. Y. Gan, ChemistrySelect 2024, 9, e202400836.
[45] K. A. Omar, R. Sadeghi, J. Mol. Liq., 2022, 360, 119524.
[46] B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B.W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T. A. Zawodzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell, J. R. Sangoro, Chem. Rev. 2021, 121, 1232.
[47] S. Affat, J. Sci. 2024, 11, 166.
[48] a) P. Husson-Borg, V. Majer, M. F. Costa Gomes, J. Chem. Eng. Data 2003, 48, 480. b) T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, 2071.
[49] F. Goursaud, M. Berchel, J. Guilbot, N. Legros, L. Lemiègre, J. Marcilloux, D. Plusquellec, T. Benvegnu, Green Chem. 2008, 10, 310.
[50] S. Salido-Fortuna, M. I. Fernández-Bachiller, M. L. Marina, M. Castro-Puyana, J. Chromatogr. A, 2022, 1670, 462955.
[51] a) N. Ferlin, M. Courty S. Gatard, M. Spulak, B. Quilty, I. Beadham, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kümmerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, Tetrahedron 2013, 69, 6150. b) S. Hayouni, A. Robert, N. Ferlin, H. Amri, S. Bouquillon, RSC Adv. 2016, 6, 113583.
[52] A. Xu, L. Chen, X. Xu, Z. Xiao, R. Liu, R. Gao, M. Yuan, L. Zhang, Polymers (Basel) 2018, 10, 840.
[53] E. Kianfar, S. Mafi, Fine Chem. Eng. 2021, 2, 21.
[54] G. Kaur, H. Kumar, M. Singla, J. Mol. Liq., 2022, 351, 118556.
[55] B. L. Gadilohar, G. S. Shankarling, J. Mol. Liq., 2017, 227, 234.
[56] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, Chem. Commun. 2003, 70.
[57] M. Deetlefs, K. R. Seddon, Green Chem. 2010, 12, 17-30.
[58] M. R. Behboudi, M. T. Zafarani-Moattar, H. Shekaari, F. Ghaffari, J. Mol. Liq. 2021, 337, 116431.
[59] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, Green Chem. 2008, 10, 44.
[60] D. Jung, J. Back Jung, S. Kang, K. Li, I. Hwang, J. Hoon Jeong, H. Sik Kima, J. Leen, Green Chem. 2021, 23, 1300.
[61] X. D. Hou, Q. P. Liu, T. J. Smith, N. Li, M. H. Zong, PLosOne 2013, 8, e59145.
[62] S. Miao, R. Atkin, G. Warr, Green Chem. 2022**,** 24, 7281.
[63] J. Zhang, D. Zou, S. Singh, G. Cheng, Sustain. Energ. Fuels 2021, 4, 1655.
[64] S. Monaci, A. Mezzetta, L. Guazzelli, D. Mecerreyes, M. Forsyth, A. Somers, ACS Sustain. Chem. Eng. 2025, 13, 2023.

[65] H. Ahmad, N. Syahira Zaharudin, N. Nadia Abdul Majid, K. Jumbri, M. Basyaruddin Abdul Rahman, J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci. 2019, 54, 124.
[66] J. Pernak, P. Chwala, Eur. J. Med. Chem. 2003, 38, 1035.
[67] F. Fahri, K. Bacha, F. F. Chiki, J. P. Mbakidi, S. Panda, S. Bouquillon, S. Fourmentin, Environ. Chem. Lett. 2020, 18, 1403.
[68] F. Feuzing, J. P. Mbakidi, F. Lazar, L. Marchal, E. Leroy, S. Bouquillon, J. Mol. Liq. 2023, 370, 120983.
[69] J. P. Mbakidi, S. Bouquillon, J. Solut. Chem., 2022, 51, 1.
[70] J. P. Mbakidi, I. Barjhoux, K. Aguibi, A. Geffard, D. Rioult, M. Palos Ladeiro, S. Bouquillon, ACS Sustain. Chem. Eng. 2021, 9, 15427.

Résumé article
Synthetic Approaches to Monocatenar and Bolaform Choline-Based Ionic Liquids

Mahasoa-Salina Souvenir-Zafindrajaona, Sarah Nadir, Jean-Pierre Mbakidi, Věra Jandová, Mark-Arthur Ndong, Vincent Lequart, Patrick Martin, Magdalena Bendova, Sandrine Bouquillon

La présente étude porte sur deux approches synthétiques différentes pour préparer des liquides ioniques monocaténaires et bolaformes à base de choline. Neuf dérivés de cholinium ont été préparés, le lactate et le lévulinate de cholinium, trois esters de cholinium comportant comme anions le perchlorate, le lactate et le lévulinate et quatre dérivés bolaformes. Pour obtenir ces bolaformes, la première approche consiste à estérifier la choline avec un acide gras insaturé, suivi d'une métathèse croisée catalysée par un catalyseur de Grubbs ; cette méthode a donné des résultats satisfaisants et a démontré la supériorité du catalyseur de Grubbs II par rapport au Grubbs I.

La seconde approche impliquant l'estérification d'un diacide, facilement obtenu par métathèse croisée assistée par micro-ondes, s'est également avérée viable. Toutefois, au niveau de la métathèse anionique, la faible solubilité des réactifs et des produits dans les solvants utilisés a conduit à des rendements plus faibles, en particulier pour les dérivés comportant l'anion lévulinate. De plus, en ajustant les ratios des composés impliqués dans la métathèse anionique, un liquide ionique bolaforme « mixte » c'est-à-dire comportant à la fois un chlorure et un perchlorate comme contre-anions peut être obtenu en présence d'un excès d'acide méthane sufonique.

Les températures de décomposition des différents liquides ioniques préparés dans l'article ont été déterminées par analyse thermogravimétrique et sont comprises entre 195,8 et 281,2°C, les températures les plus élevées étant relevées pour les composés contenant du perchlorate et le bolaforme avec l'espaceur de 18 atomes de carbone. Comme décrit dans la littérature, les ChILs contenant du lévulinate ont une température de décomposition plus basse que les ChILs contenant le même cation associé à l'anion lactate, ce phénomène étant dû aux liaisons hydrogène présentes entre les anions lactate, qui augmentent la température de décomposition. Il en est de même pour l'anion perchlorate qui augmente significativement la température de décomposition. De plus, tous les liquides ioniques étudiés avec les anions lactate et lévulinate semblent se décomposer en une seule étape, alors que deux étapes sont observées pour les structures contenant l'anion perchlorate. Ensuite, en ce qui concerne la détermination de la densité et de la viscosité, celles-ci n'ont pu être mesurées que pour les lactate et lévulinate de cholinium car les autres ChILs sont des composés cireux, voire solides. Le chapitre 2 décrit une étude physico-chimique plus poussée des lactate et lévulinate de cholinium et des esters monocaténaires correspondants.

Synthetic Approaches to Monocatenar and Bolaform Choline-Based Ionic Liquids

Mahasoa-Salina Souvenir-Zafindrajaona,[1,3] Sarah Nadir,[2] Jean-Pierre Mbakidi,[1] Věra Jandová, [3] Mark-Arthur Ndong,[2] Vincent Lequart,[2] Patrick Martin,[2] Magdalena Bendova,[3,4] Sandrine Bouquillon[1]*

[1]Institut de Chimie Moléculaire de Reims UMR CNRS 7312 - Université de Reims Champagne-Ardenne, Boîte n° 44, B.P. 1039, F-51687 Reims, France
[2]Université Artois-UniLaSalle, Unité Transformations & Agroressources, ULR7519, F-62408 Béthune, France
[3]Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Prague 6 – Lysolaje, Czech Republic
[4]Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague Technická 5 166 28 Prague 6 - Dejvice, Czech Republic

* Corresponding author: sandrine.bouquillon@univ-reims.fr - Phone: +33 (0) 3-26-91-89-73

Keywords
Ionic liquids; choline; ester; monocatenar; bolaform, levulinate, lactate, fatty acid

Abstract
For more than three decades, ionic liquids (ILs) have already proven themselves as a promising class of materials with widespread applications in catalysis, electrochemistry, and biotechnology. Among the various types, choline-based ionic liquids have attracted considerable attention due to their unique properties and potential applications for use in pharmaceutical and biological systems. The present study addresses two different synthetic approaches used to prepare monocatenar and bolaform choline-based ionic liquids (ChILs), highlighting recent advances and challenges in this field. Nine cholinium based derivatives have been prepared, cholinium lactate and levulinate, three cholinium ester perchlorate, lactate and levulinate and four bolaforms. To obtain these bolaforms, the first approach consists of esterifying choline with an unsaturated fatty acid, followed by a cross-metathesis catalyzed by a Grubbs catalyst; the second one consists of synthesizing the fatty diacid and then esterifying it in the presence of choline. Both approaches have been discussed and preliminary physical properties (viscosities, degradation temperatures) of some of these ChILs are given.

Introduction

The most common definition of ionic liquids defines them as salts with melting points below 100°C, very often liquid at room temperature. They consist of an organic cation and an inorganic or organic anion and may be used in numerous application domains [1] as for examples synthesis [2], catalysis [3,4,5], electrochemistry [6], extraction of bioactive agents [7] and dissolution of biopolymers [8].
Ionic liquids derived from choline (ChILs) recently attracted significant attention because of their unique properties and potential applications in various domains such as pharmaceutical formulations, bioseparations and biocatalysis [9]. Choline is a quaternary ammonium compound, naturally available in many living organisms, where it plays a crucial role in various biological processes [10]. The different anions associated with cholinium cation provide a variety of ChILs that have excellent ionic conductivity, high thermal stability, and tunable physicochemical properties.
Indeed, ChILs have been reported to show high thermal stability, with decomposition temperatures ranging from 200°C to over 400°C [11]. Choline chloride (ChCl) presents a decomposition temperature of around 260°C [12] and the ionic conductivity of choline-based

ILs is relatively high, making them suitable for electrochemical applications [13]. Choline-based ILs have also efficient solubilization properties of various organic and inorganic compounds such as choline acetate (ChAc) in cellulose dissolution [14]. In addition, ChILs are generally considered relatively non-toxic towards various microorganisms and cell lines [15], as well as biodegradable, with some studies reporting degradation rates comparable to those of traditional surfactants [16]. Recent works show the importance of these choline-based ILs, as for examples biocompatible choline amino acid ILs (ChAAILs) for biomass processing [17,18] and CO_2 capture [17] with optimization and scale-up, and choline (or methylcholine) cinnamate as new sustainable corrosion inhibitors [19].
The most common method of synthetizing monocatenar ChILs involves the alkylation of choline chloride [20], introducing various alkyl chains to the quaternary ammonium center and enabling control over the IL's lipophilicity and biological activity. An alternative approach involves the quaternization of trialkylamines with alkyl halides or tosylates [21], yielding a large panel of varying alkyl chain lengths and substitution patterns.
The development of synthetic routes to monocatenar and bolaform ChILs has facilitated the exploration of their unique properties and potential applications. Continued progress in this area is expected to lead to designing of novel ILs for use in pharmaceutical, biological, and technological systems.
Several ammonium- or phosphonium-based ionic liquids having carboxylates from biosourced acids like L-lactic, L-tartaric, pyruvic, malic, malonic, succinic and osidic acids, but also from L or D-proline or L-hydroxyproline as counter anions, were developed by our group over the past few years. The resulting ionic liquids are not readily biodegradable (36% as highest biodegradation yield), however, they show lower toxicity towards various organisms than commonly used chlorinated and commercial ILs [22,23,24]. Other ionic liquids based on betaine [25] or choline [26,27,28] were also prepared in the recent years. As for choline derivatives, cholinium esters with saturated carbon chains were prepared. The ecotoxicity of these ILs was determined using a haemocyte-based bioassay [25], demonstrating the importance of the nature of both cations and anions in influencing the IL toxicity.
In this present study, we describe the synthesis of bolaform ionic liquids from choline using two different approaches, i.e. esterification/cross metathesis or cross metathesis/esterification with suitable starting substrates. The originality of our approach lies in functionalizing the OH function of choline rather than quaternizing a tertiary amine to provide an ammonium [20,21]. In previous work, we prepared choline-derived ionic liquids with carbon chains of 6 to 12 carbons whose physical or chemical properties and applications are quite different [26,27,28]. In this paper, we will describe the synthesis of analogous ionic liquids with terminal C=C double bonds as starting materials for bolaform ionic liquids prepared by cross-metathesis, these bolaforms then being able to behave like micelles in catalysis (work in progress).
The advantages and drawbacks of each sequence will be discussed along with a preliminary physico-chemical characterization of the studied structures. A detailed study of the physico-chemical properties of these ionic liquids will then be reported on in a subsequent paper.

Experimental section

Chemicals used

Choline, methane sulfonic acid, carboxylic acids (10-undenoic, lactic and levulinic acids), Grubbs II catalyst, potassium lactate 60 % in H_2O and sodium perchlorate were purchased from Sigma Aldrich and used as received.

Chemicals	CAS No.	Purity
Choline Chloride	67-48-1	≥ 98 %
Methane sulfonic acid	75-75-2	≥ 99.0 %
10-undenoic acid	112-38-9	98 %
D-L Lactic acid	50-21-5	≥ 85 %
Levulinic acid	123-76-2	98 %
Grubbs II catalyst	246047-72-3	≥ 99.5 %
Potassium L-Lactate 60% in H_2O	85895-78-9	60% in H_2O
Sodium perchlorate	7791-07-3	≥ 98.0 %

Table 1 - Chemicals used for the synthesis of choline-based ionic liquids

Physicochemical characterization

An AC 250 Bruker and a Bruker Alpha-T FTIR spectrometer were used for **^{1}H and IR spectra of liquid and solid compounds at room temperature**, respectively. **Elemental analyses (C, H and N)** were realized using a Perkin - Elmer 2400 C, H, N, S element analyser.

The **direct infusion MS analysis** was performed by means of a Waters Acquity UPLC system coupled with a Waters SYNAPT G2-Si High Resolution Mass Spectrometry equipped with electrospray ionization (ESI) source (Waters Corp., Manchester, UK). The mobile phase A consisted of water containing 0.1% formic acid, while acetonitrile constituted the mobile phase B. Mass detection was conducted in a negative ion mode, with the source temperature at 100°C, capillary voltage and cone voltage were set at 2 KV (3 KV in positive mode) and 40 V. The desolvation gas was optimized to 650 L/h, the cone gas flow of 50 L/h and the scan range from 50 to 1600 m/z. Mass was corrected during acquisition using external reference (Lock-Spray) consisting of a 1 ng/µL solution of leucine encephalin at a flow rate of 5 µL/min, in order to make sure the accuracy and reproducibility during the MS analysis. All data collected were acquired using MassLynx™ (V4.1) software in continuum mode.

Thermal decomposition of the studied ionic liquids was measured using a NETZSCH TG 209 F1 Libra recording microbalances in a stream of inert gas (Ar) at the flow rate 50 $mL \cdot min^{-1}$. The samples of mass of several milligrams were heated in the oven whose temperature was regulated by programmable digital temperature controller to 600°C at the rate of $2°C \cdot min^{-1}$. The flow of carrier gas was controlled by electronic mass flowmeters. In addition to the TGA and DTG (first derivative of the TGA) curves, endothermic and exothermic effects determined by means of the calculated DTA signal (c-DTA) can also be obtained.

Melting temperatures were measured for the samples solid or waxy at room temperature using the Optimelt (Stanford Instruments) automated melting point apparatus. The samples were prepared by loading the liquid equivalent of 10 µL of the solid salt sample into glass

capillary tubes, which were sealed on one end and open on the other. The temperature of the tubes was ramped from 30 to 140 °C at a ramp rate of 0.5 to 2°C min^{-1}.

Viscosity as a function of temperature was measured (in mPa·s) using a Brookfield LV-DVII+ PRO viscometer using a CP51 cone spindle. The instrument was connected to a HUBER-ministat circulation-type thermo-regulated water bath. The measurements were carried out between 298.15 and 353.15 K. The repeatability of the viscometer was of 0.20 % with an uncertainty in the viscosity measurements of 1.00 % of the full-scale range, declared by the manufacturer.

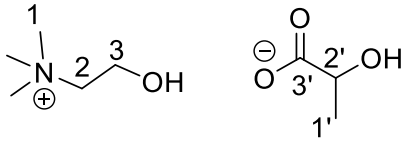
Density was measured at 298.15 K and constant atmospheric pressure using an Anton Paar oscillating tube densitometer DSA 5000. The device was calibrated using bi-distilled water and heptane (calibration standards provided by H&D Fitzgerald Ltd). The standards and samples were degassed by sonication prior to measurements. The uncertainty of the device stated by the manufacturer of 0.00001 $g \cdot cm^{-3}$ was confirmed by our previous measurements [29,30] in, however for the very viscous samples studied in this work it was estimated to be of 0.0001 $g \cdot cm^{-3}$. Due to the high hygroscopicity of the studied ILs, densities were measured for samples with defined water contents. Density of the pure ILs was then obtained by extrapolation to zero water mass fraction.

The reactions under microwave conditions were carried out using a single-mode **CEM DISCOVERS-CLASS** microwave oven.

General synthesis process of cholinium-based ILs (CHILs)

In a 250 mL two-necked flask, the corresponding carboxylic acid (levulinic or lactic, 1 eq., 61.09 mmol) was added dropwise to the cholinium hydroxide solution (1 eq., 46 % in H_2O, 61.09 mmol, 15 mL) and water (20 mL). After 24 h of stirring at room temperature under nitrogen atmosphere, the excess of water was evaporated under reduced pressure at 50°C. The final product was a light or dark yellow orange oil, respectively, and was dried under vacuum for 48 h at 45°C.

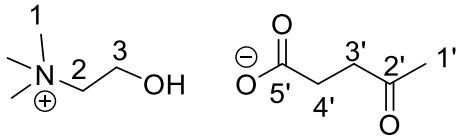
Cholinium Lactate 1



Light yellow orange oil. Quantitative Yield.

IR: ν (cm^{-1}) 3500-2800 (CH_2-OH, N^+-$(CH_3)_3$), 1587 (COO^-), 1478-1343 (CH_2), 1118, 1087 (C-O). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO) δ 3.8 (t, *J* = 7.0, 2H, H3), 3.54 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H, H2‘), 3.41 (t, *J* = 7.0, 2H, H2), 3.12 (s, 9H, H1), 1.08 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, H1‘). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 177.6 (C3’), 67.4 (C2’), 67.2 (C2), 55.3 (C3), 53.2 (C1), 21.5 (C1’). Elemental Analysis: % Calc. for $C_8H_{19}NO_4$.1.3 H_2O: C 44.35, H 10.05, N 6.46. % Found: C 44.40, H 9.720, N 6.42.

Cholinium Levulinate 2



Dark yellow orange oil. Quantitative Yield.

IR: ν (cm^{-1}) 3500-2800 (CH_2-OH, N^+-$(CH_3)_3$), 1704 (C=O), 1567 (COO^-), 1478-1368 (CH_2), 1165, 1087, 1057 (C-O). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO) δ 3.82 (t, *J* = 5.7, 2H, H3), 3.40 (t, *J* = 5.7, 2H, H2), 3.12 (s, 9H, H1), 2.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, H3'), 2.07 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H4'), 2.04 (s, 3H, H1').^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 209.7 (C2'), 175.9 (C5'), 67.8 (C2), 55.7 (C3), 53.5, 53.5, 53.4 (C1), 40.5 (C4'), 32.7 (C3'), 29.9 (C1'). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{10}H_{21}NO_4$.1.6 H_2O: C 48.41, H 9.83, N 5.65. % Found: C 48.24, H 9.70, N 5.74.

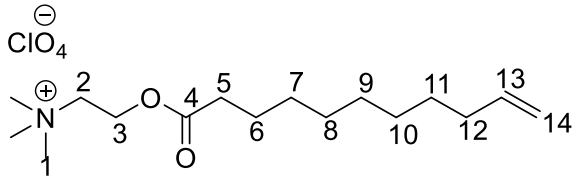
General synthesis process of cholinium ester-based ILs

Cho-C_{11}-Cl 3

In a 500 mL three-necked flask choline (1 eq, 89.53 mmol, 12.5 g) and methane sulfonic acid (2 eq, 179.06 mmol, 11.63 mL) with 10-undecenoic acid (2 eq., 179.06 mmol, 36.2 mL) were placed along with molecular sieves. The reaction medium was then heated to 115°C under reduced pressure (50-100 mbar) and maintained at these conditions for 19 h, yielding a brown solution. The obtained solution was then cooled to room temperature and filtered to remove the molecular sieves. The compound was used without purification for the second step, assuming that the conversion in the current step is 100%.

Cho-C11-ClO_4 4

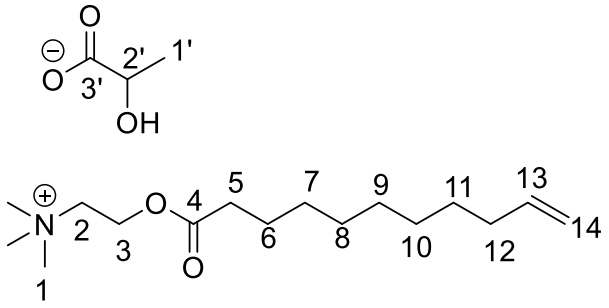
A solution of Cho-C11-Cl **3** (in 15 mL of water) obtained in the previous step was introduced into a 250 mL Erlenmeyer flask. An excess of sodium perchlorate monohydrate (4 eq., 358.12 mmol, 51.76 g), previously dissolved in a small amount of water (100 mL), was then added. A white precipitate formed immediately, and the reaction medium was then stirred for 24 h to optimize the anionic metathesis between the chloride and perchlorate ions. After the addition of dichloromethane (50 mL) and washing with water (5 x 100 mL) to remove unreacted choline chloride and excess of sodium perchlorate and methane sulfonic acid, the organic phase was evaporated under reduced pressure. Finally, diethyl ether (4 x 100 mL) was added to the reaction medium to help precipitate the perchlorate salt and to remove the unreacted fatty acid. Finally, after filtration and drying under vacuum, a yellow powder was obtained (24 g, 73% yield).



mp: 68.90°C. IR: ν (cm^{-1}) 2921, 2852 (CH_2, N^+-$(CH_3)_{3)}$, 1744 (COOR), 1480-1450 (-CH_2-), 1166 (C-O-C), 1075 (ClO_4^-). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO) δ 5.79 (qt, *J* = 16.9, 1H, H13), 5.03-4.89 (dd, 2H, H14), 4.44 (m, 2H, H3), 3.67-3.61 (m, 2H, H2), 3.11 (s, 9H, H1), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H5), 2.00 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H12), 1.53 (m, 2H, H6), 1.35 – 1.24 (m, 10H, H7, H8, H9, H10, H11). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 172.3 (C4), 138.8 (C13), 114.65 (C14), 63.8 (C2), 57.6 (C3), 52.9, 52.9, 52.9 (C1), 33.3 (C5), 33.2 (C12), 28.7, 28.7, 28.5, 28.4, 28.2 (C7, C8, C9, C10, C11), 24.2 (C6). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{16}H_{32}ClNO_6$ C 51.96, H 8.97, N 3.79. % Found C 52.07, H 9.06 N 3.74.

Cho-C11-Lac 5

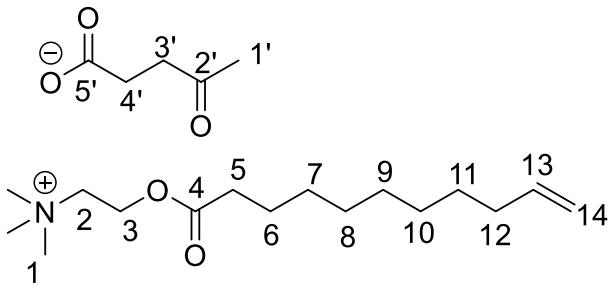
4 (1 eq., 13.54 mmol, 5 g) was dissolved in 100 mL of ethanol in a 250 mL Erlenmeyer flask. An aqueous solution of potassium lactate (60 %) (1 eq., 13.54 mmol, 2.870 g) was added to the mixture that was then stirred at room temperature for 24 h. A white precipitate was obtained and filtered. Finally, after evaporation of the solvents under reduced pressure, a yellow–brown oil was obtained (4.58 g, 94%).



IR: ν (cm^{-1}) 3371 (OH), 2924, 2853 (CH_2, N^+-$(CH_3)_3$), 1736 (COO),1596 (COO^-), 1480-1450 (CH_2), 909 ($HC=CH_2$). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 5.78 (m, 1H, H13), 5.03-4.90 (dd, *J* = 10.5, 7.4 Hz, 2H, H14), 4.44 (t, *J* = 4.9 Hz, 2H, H3), 3.71-3.65 (t, *J* = 4.9 Hz, 2H, H2), 3.44 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H, H2'), 3.13 (s, 9H, H1), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H5), 2.04-1.95 (m, 2H, H12), 1.58-1.48 (m, 2H, H6), 1.26 (d, *J* = 6.2 Hz, 10H, H7, H8, H9, H10, H11), 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, H1'). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 177.0 (C3'), 172.8 (C4), 139.3 (C13), 115.1 (C14), 67.4 (C2'), 64.1 (C3), 58.2 (C2), 53.4, 53.3, 53.2 (C1), 33.80 (C6), 33.64 (C12), 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.7 (C7, C8, C9, C10, C11), 24.6 (C5), 22.1 (C1'). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{19}H_{37}NO_5$: C 63.48, H 10.37 N 3.90. % Found C 63.72, H 10.82 N 3.46.

Cho-C11-Lev 6

Similar procedure as for **5** was used with **4** (1 eq., 13.54 mmol, 5 g) dissolved in 100 mL of ethanol and a solution of potassium levulinate (1 eq., 13.54 mmol, 2.08 g) in ethanol (20 mL). A yellow-brown oil was obtained (5.40 g, > 95 %).

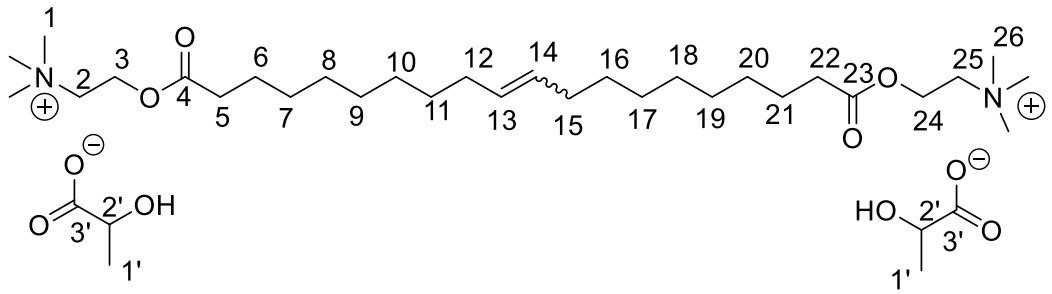


IR: ν (cm^{-1}) 2925, 2854 (CH_2, N^+-$(CH_3)_3$), 1738 (COO), 1711 (CO),1580 (COO^-), 1480-1450 (CH_2), 909 ($HC=CH_2$). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 5.79 (m, 1H, H13), 4.95 (dd, *J* = 10.9, 7.3 Hz, 2H, H14), 4.44 (t, *J* = 5.2, 4.8 Hz, 2H, H3), 3.67 (t, *J* = 5.2, 4.8 Hz, 2H, H2), 3.13 (s, 9H, H1), 2.47 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H3'), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H5), 2.15 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H4'), 2.05 (s, 3H, H1'), 2.03 – 1.97 (m, 2H, H12), 1.55 – 1.51 (m, 2H, H6), 1.37 – 1.20 (m, 10H, H7, H8, H9, H10, H11). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO): δ 208.5 (C2'), 172.4 (C4), 174.2 (C5'), 138.8 (C13), 114.6 (C14), 63.7 (C3), 57.7 (C2), 52.9, 52.8, 52.8 (C1), 39.7 (C3'), 33.3 (C5), 33.2 (C12), 31.3 (C4'), 29.8, 28.7, 28.6 (C9, C10, C11), 28.5, 28.4, 28.3 (C6, C7, C8) 24.2 (C1'). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{21}H_{39}NO_5S$: C 65.42, H 10.20, N 3.65%. Found C 65.12, H 10.18, N 3.99.

Synthesis of BChoLac$_2$ 7

In a three-necked flask the compound **5** (1 eq. 8.6 mmol, 3.17 g) was dissolved in 20 mL of anhydrous dichloromethane. The reaction medium was stirred under argon at 45°C for 30 min. The Grubbs catalyst II was then added three times every 30 min (0.01 eq., 0.06 mmol, 3 x 16.19 mg). After 24 h, the solvent was evaporated under vacuum and the resulting mixture

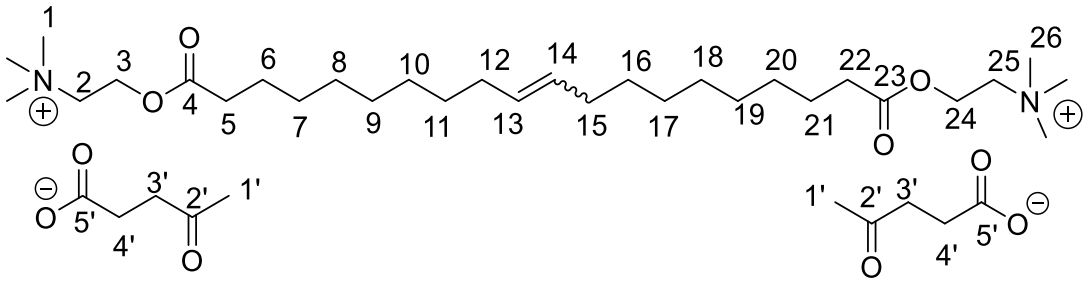
washed with a water-ethanol mixture (50 mL, ratio of H_2O/EtOH was 1/8). The aqueous phase was then treated three times with activated carbon. After evaporation of the water, compound **7**, a yellow viscous liquid, was dried under vacuum (2.39 g, 79 %).



IR: ν (cm^{-1}) 2930, 2852 (CH_2, N^+-$(CH_3)_3$), 1743 (COOR), 1588 (CO Lact.), 1485-1450 (-CH_2-), 1155 (C-O-C), 950 (C=C *E*), 614 (C=C *Z*). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 5.39 (m, 2H, H13, H14), 4.44 (m, 4H, H3, H24), 3.69 – 3.60 (m, 4H, H2, H25), 3.44 (2 H, q, J = 7,5 Hz, H2'), 3.12 (s, 18H, H1, H26), 2.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H5, H22), 1.95 (m, 4H, H12, H15), 1.52 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, H6, H21), 1.30 – 1.20 (m, 20H, H7, H8, H9, H10, H11, H16, H17, H18, H19, H20), 1.05 (d, J = 7.5 Hz, 6H, H1') . ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO): δ 177.2 (C3'**),** 172.8 (C4, C23), 130.5 – 131.7 (C13, C14), 67.5 (C2'), 64.2 (C3, C24), 58.2 (C2, C25), 53.5, 53.4, 53.3 (C1, C26), 33.6 (C12, C15), 32.4 (C16, C11), 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 28.9 (C6, C7, C8, C9, C10, C17, C18, C19, C20, C21), 22.1 (C1'). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{36}H_{70}N_2O_{10}$: C 63.04; H 10.29; N 3.97 %. Found: C 62.96; H 10.62; N 3.75 %.

Synthesis of BChoLev$_2$ 8

Similar procedure as for compound **7** was followed with compound **6** (1 eq. 10.98 mmol, 4.23 g) in 20 mL of anhydrous dichloromethane and Grubbs catalyst II (0.01 eq., 0. 11 mmol, 3 x 31.07. mg). Compound **8**, a dark yellow viscous liquid, was obtained with 54 % yield (2.2 g).



IR: ν (cm^{-1}) 2932, 2851 (CH_2, N^+-$(CH_3)_3$), 1740 (COOR), 1715 (CH_3CO), 1585 (COO^-), 1154 (C-O-C), 948 (C=C *E*), 612 (C=C *Z*). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 5.23 (m, 2H, H13, H14), 4.26 (m, 4H, H3, H24), 3.67 (m, 4H, H2, H25), 3.12 (s, 18H, H1, H26), 2.51 (4H, t, J = 7.5 Hz, H4'), 2.31 (t, J = 7.5 Hz, 4H, H5, H22), 2.21 (4H, t, J = 7.5 Hz, H3'), 2.04 (6H, s, H1'), 1.83 (m, 4H, H12, H15), 1.48 (t, J = 7.3 Hz, 4H, H6, H21), 1.27-1.18 (m, 20H, H7, H8, H9, H10, H11, H16, H17, H18, H19, H20). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO): δ 207.4 (C2'), 176.6 (C5'), 170.9 (C4, C23), 132.4 – 130.9 (C13, C14), 64.5 (C3, C24), 58.6 (C2, C25), 53.5, 53.4, 53.3 (C1, C26), 45.2 (C4'), 32.6 (C3'), 32.4 (C12, C15), 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 28.2 (C6, C7, C8, C9, C10, C17, C18, C19, C20, C21), 30.0 (C1'). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{40}H_{74}N_2O_{10}$: C 64.66; H 10.04; N 3.77 %. Found: C 64.22; H 10.43; N 3.47 %.

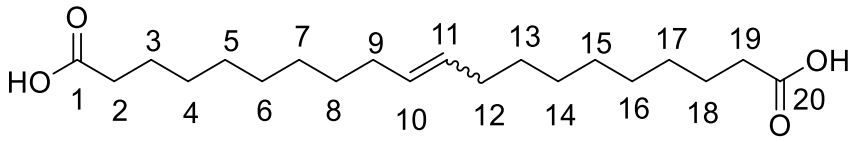
Synthesis of diacid C_{20} 9

Classical heating:

In a 500 mL three-necked flask, the Grubbs II catalyst (0.005 eq., 0.4 mmol, 0.334 g) was added in 3 equivalent additions every 30 minutes at 45°C to a solution of 10-undecanoic acid (1 eq., 81.67 mmol, 15 g) in anhydrous dichloromethane (40 mL). The mixture was then stirred at 45°C for 20 h, after which it was cooled to room temperature, forming a precipitate. The solid was washed with cold dichloromethane (150 mL) to eliminate the unreacted fatty acid and recover most of the catalyst. It was then solubilized in ethanol in the presence of active charcoal. The mixture was then stirred for4 h and filtered over celite. The solid, obtained after the evaporation of solvents under reduced pressure, was washed with petroleum several times (75 mL). The product (white powder) was then dried under reduced pressure (11.71 g, 86 %).

Microwave activation:

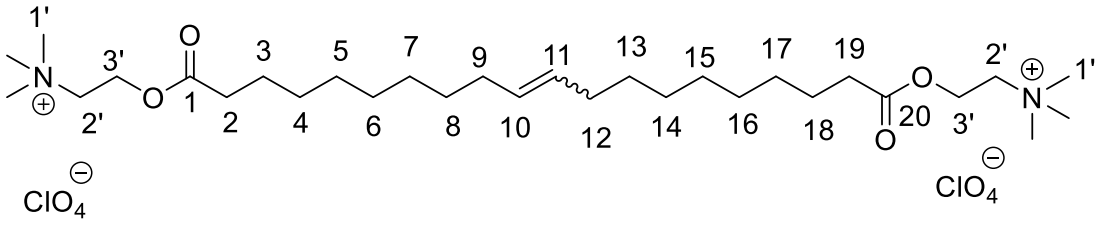
In a glass reactor, the Grubbs II catalyst was added in 6 equal additions every 10 min to a solution of 10-undecenoic acid (1 eq., 2.55 g, 13.8 mmol) in anhydrous dichloromethane (2.5 mL) containing molecular sieves of 4 Å (1.6 mm diameter). Then, 6 cycles of microwaving were carried out at 45°C and 60W. After that the reactor was cooled to obtain a precipitate. The solid was then washed with cold dichloromethane (2 x 25 mL) to eliminate the unreacted fatty acid and was further dissolved in ethanol in the presence of activated charcoal. The mixture was stirred at room temperature for 4 h. The resulting mixture was filtered over celite and after evaporation of solvents under reduced pressure, a white powder was obtained with a 76 % yield (1.80 g, 5.29 mmol).



mp: 116.96°C. IR: ν (cm^{-1}) 1727 (COOH), 1470-1450 cm^{-1} (CH_2), 1155 (C-O-C), 952 (C=C *E*), 622 (C=C *Z*). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 11.94 (s, 2H, OH), 5.36 (m, 2H, H10, H11), 2.17 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, H2, H19), 1.93 (q, *J* = 6.4 Hz, 4H, H9, H12), 1.47 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H, H3, H18), 1.33-1.11 (m, 20H, H4, H5, H6, H7, H8, H13, H14, H15, H16, H17). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO): δ 175.0 (C1, C20), 130.6 (C10, C11), 34.2 (C2, C19), 32.4 (C9, C12), 29.4, 29.2, 29.0, 28.9 (C3, C4, C5, C6, C7, C14, C15, C16, C17, C18), 25.0 (C8, C13). Elemental Analysis: Calc. for $C_{20}H_{36}O_4$: C 70.55, H 10.66 Found: C 70.26, H 10.89. HRMS (ESI-): m/z $[M - H]^-$ calcd for $C_{20}H_{36}O_4$: 339.2533; found: 339.2535.

Synthesis of $BCho(ClO_4)_2$ 10

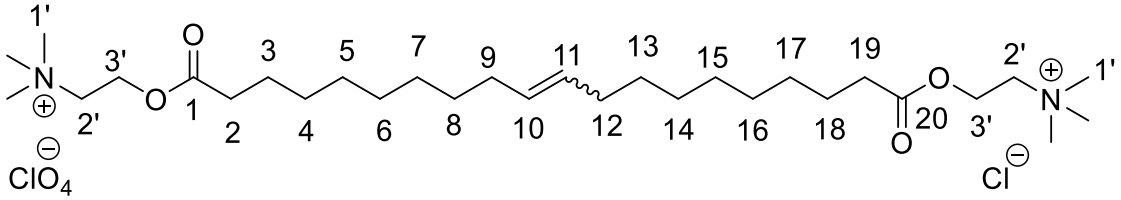
The diacid **9** (1 eq., 14.68 mmol, 5 g) was added to a mixture of choline (4 eq., 29.38 mmol, 4.10 g), and methane sulfonic acid (3.14 eq., 92.25 mmol, 3 mL) along with molecular sieves. The mixture was then heated to 105-115°C under vacuum and stirred for 24 h. Afterwards, the mixture was cooled, dissolved in water and filtered to remove the molecular sieves. An aqueous solution of sodium perchlorate (8 eq, 235.04 mmol, 14.384 g.) was then added to the filtrate and the resulting mixture was stirred for 24 h to yield a precipitate, recovered by filtration. This solid was rinsed with water, centrifuged 5 times and after filtration and drying under reduced pressure, a white powder was obtained (8.05 g, 77 %).



mp: 133.19°C. IR: ν (cm^{-1}) 2930, 2852 (CH_2, N^+-$(CH_3)_3$), 1728 (COOR), 1485-1450 (-CH_2-), 1155 (C-O-C), 1081 (ClO_4^-), 953 (C=C *E*), 623 (C=C *Z*). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 5.35 (m, 2H, H10, H11), 4.48 – 4.40 (m, 4H, H3'), 3.69 – 3.60 (m, 4H, H2'), 3.12 (s, 18H, H1'), 2.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H2, H19), 1.96 (m, 4H, H9, H12), 1.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, H3, H18), 1.30-1.23 (m, 20H, H4, H5, H6, H7, H8, H13, H14, H15, H16, H17). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO): δ 172.8 (C1, C20), 130.4 (C10, C11), 64.2 (C3'), 58.1 (C2'), 53.5, 53.4, 53.3 (C1'), 33.8 (C2, C19), 32.4 (C9, C12), 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 28.9 (C3, C4, C5, C6, C7, C14, C15, C16, C17, C18), 24.7 (C8, C13). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{30}H_{60}N_2Cl_2O_{12}$: C 50.63, N 3.94, H 8.50. Found C 50.27, N 3.93, H 8.33.

Synthesis of BChoCl(ClO_4) 11

The same procedure as for the preparation of **10** was followed with choline (4 eq., 11.75 mmol, 1.64 g), methane sulfonic acid (11 eq., 32.32 mmol, 2.10 mL), diacid **9** (1 eq., 1 g, 2.94 mmol), molecular sieves and sodium perchlorate monohydrate 85 % (14 eq., 122.44 mmol, 5.95 g). The resulting solid was then dried, first washed 5 times with water (5 × 50mL) and then 3 times with hot ethanol (50 mL). The product was then obtained as a fine brown powder (0.91 g, 44 %).



mp: 137.40°C. IR: ν (cm^{-1}) 2918, 2849 (CH_2, N^+-$(CH_3)_3$), 1727 (COOR), 1470-1450 (-CH_2-), 1155 (C-O-C), 1077 (ClO_4^-), 952 (C=C *E*), 622 (C=C *Z*). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO): δ 5.35 (m, 2H, H10, H11), 4.47 – 4.40 (m, 4H, H3'), 3.68-3.62 (m, 4H, 2H, H2'), 3.11 (s, 18H, H1'), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H2, H19), 1.96 (m, 4H, H9, H12), 1.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, H3, H18), 1.25 (m, 20H, H4, H5, H6, H7, H8, H13, H14, H15, H16, H17). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO): δ 172.8 (C1, C20), 130.5 (C10, C11), 64.2 (C3'), 58.1 (C2'), 53.5, 53.4, 53.3 (C1'), 33.8 (C2, C19), 32.4 (C9, C12), 29.5, 29.4, 29.2, 29.0, 28.9 (C3, C4, C5, C6, C7, C14, C15, C16, C17, C18), 24.7 (C8, C13). Elemental Analysis: % Calc. for $C_{30}H_{60}N_2Cl_2O_8$ with 1.5 H_2O C 53.4, N 4.19, H 9.41 Found C 53.5, N 3.19, H 8.49. HRMS (ESI+): m/z $[M + H]^+$ calcd for $C_{30}H_{60}N_2Cl_2O_8$: 647.3705; found: 647.3806.

Synthesis of BCholac$_2$ 7

A solution of **10** (1 eq, 11.31 mmol, 8 g) in DMSO (20 mL) was added to a solution of potassium lactate 60 % (1 eq., 11.31 mmol, 2.42 g) in ethanol (80 mL). The mixture was heated to 80°C to solubilize all compounds and then maintained at this temperature and stirred for 24 h. It was then filtered and the remaining solvents removed under reduced pressure. The residue was washed with diethylether (3 x 50mL) and dissolved in acetone (50 mL) to precipitate the potassium lactate which was then filtered. The solvents were concentrated under reduced pressure and a light yellow viscous oil was obtained (7.50 g, 91 %). The same

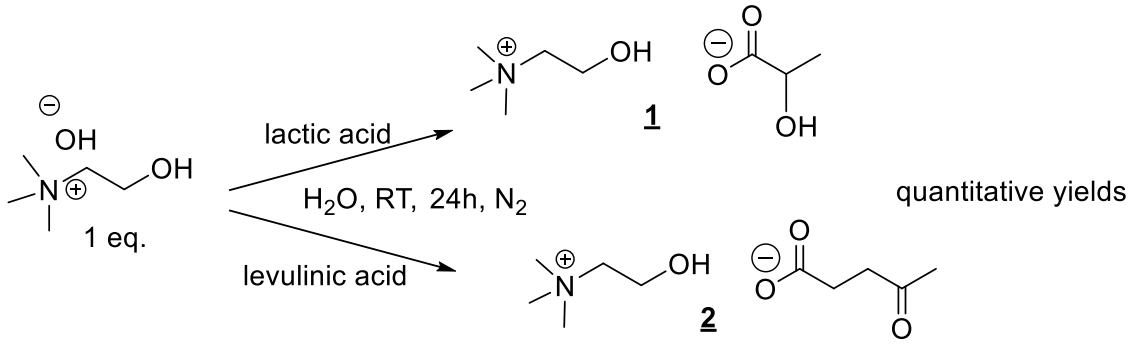
NMR and elemental analyses were obtained as after following the first “classical” pathway, IR spectrometry confirming the absence of the $KClO_4$ salt.

Synthesis of BChoLev$_2$ 8

Under the same conditions employed for the synthesis of compound **7**, the reaction remained incomplete after 24 h, likely due to the limited solubility of the reagents in the DMSO/ethanol mixture.

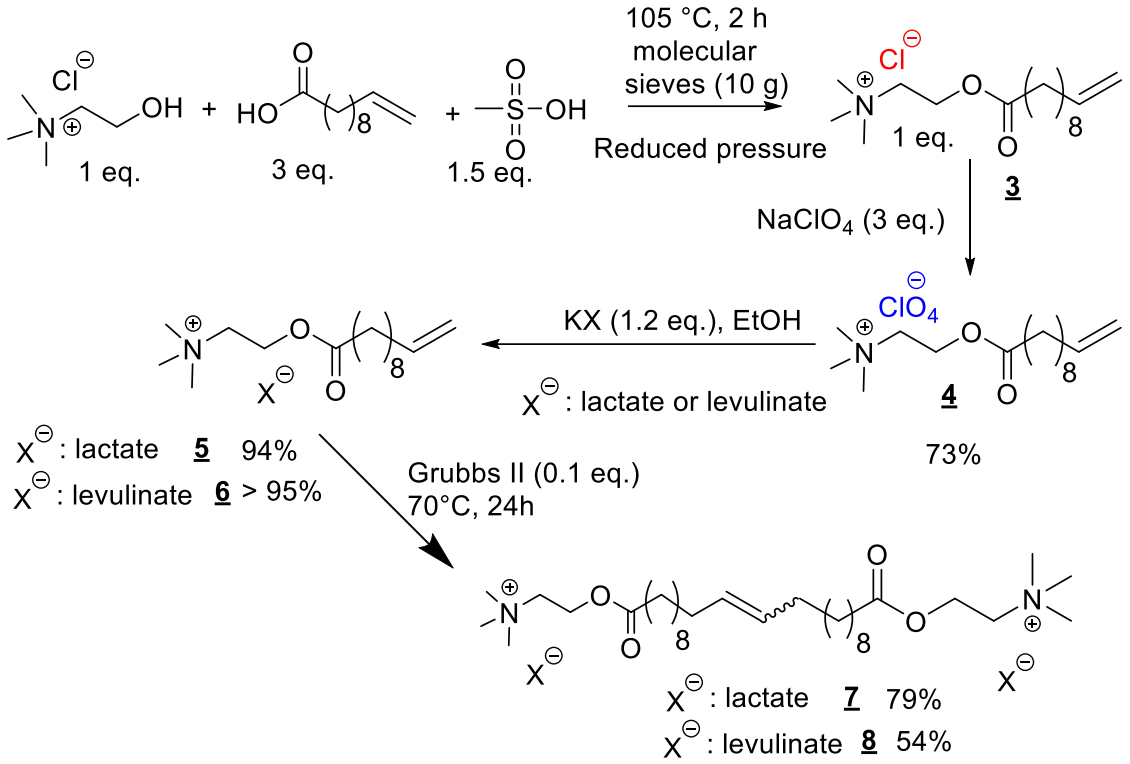
Results and discussion

We first prepared the cholinium-based ionic liquids by an acid-base reaction between the cholinium hydroxide and lactic or levulinic acids with quantitative yields (Scheme 1). This approach is different from the method described in the literature for cholinium lactate. Indeed, Zendehbad *et al.* [31] prepared first cholinium hydroxide from choline and potassium hydroxide which then reacted with the lactic acid to furnish the cholinium lactate **1**. The one step methodology was extended to levulinic acid to yield cholinium levulinate **2** quantitatively too. Both ionic liquids are quite hygroscopic and water is detected in elemental analysis even after 48h drying under vacuum.



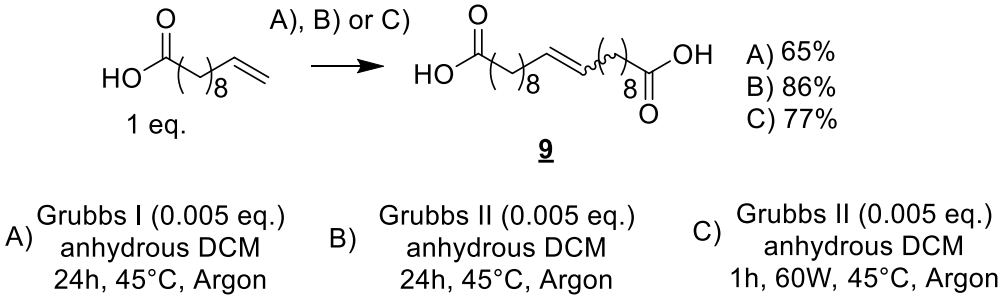
Scheme 1 - Synthesis of cholinium lactate and levulinate

As previously mentioned, we had already synthesized ionic liquids from choline with saturated chains [26,27,28]. We therefore used the same methodology herein to synthesize cholinium esters from fatty alcohols, this time with unsaturation at the end of the chain (Scheme 2). The first step consists in a vacuum esterification step to obtain the cholinium ester with chloride as counterion. This compound was not isolated but reacted consecutively with sodium perchlorate. The cholinium ester with perchlorate as counterion was easier to purify due to its low solubility in water, which dissolves the unreacted alcohol and choline and the excess of sodium perchlorate. A second anionic metathesis with potassium lactate or levulinate led to the cholinium lactate or levulinate ester with an 11-carbon chain including a terminal insaturation. Bolaform ionic liquids (**7** and **8**) are then obtained *via* a cross-metathesis of the two monocatenar ionic liquids (**5** and **6**). Grubbs I and Grubbs II catalysts were used as catalysts and highest yields were obtained with 0.1 eq. Grubbs II (79% for compound **7** and 54% for compound **8** compared to 59 and 45% respectively with 0.1 eq. of Grubbs I). This observation is fully in accordance with the work of Trular *et al.* [32] on carbene rotamer switching in Grubbs I and II catalysts. No metathesis occurred without ruthenium catalyst.



Scheme 2 - Synthesis of monocatenar and bolaform cholinium ester lactate and levulinate

The second approach involves first the synthesis of the diacid by cross-metathesis (Scheme 3).



Scheme 3 - Synthesis of bolaform diacid **9**

Two Grubbs catalysts were used for this reaction, Grubbs I and Grubbs II catalysts, and a kinetic study was also carried out following the conversion determined by ^{1}H NMR (Figure 1).

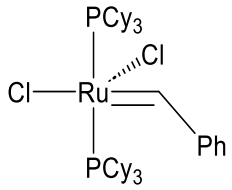
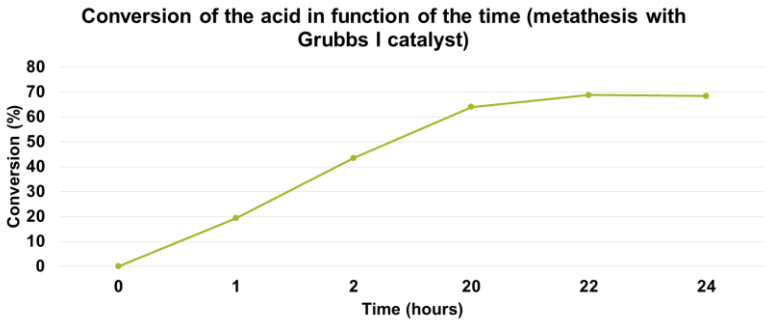
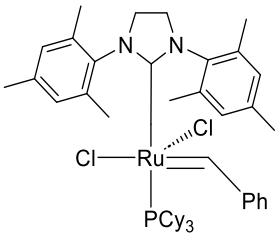
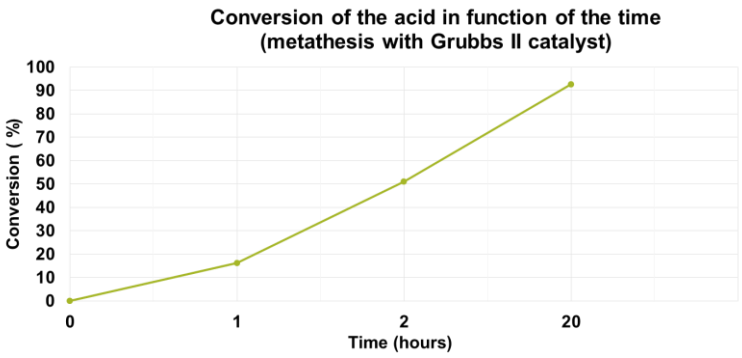
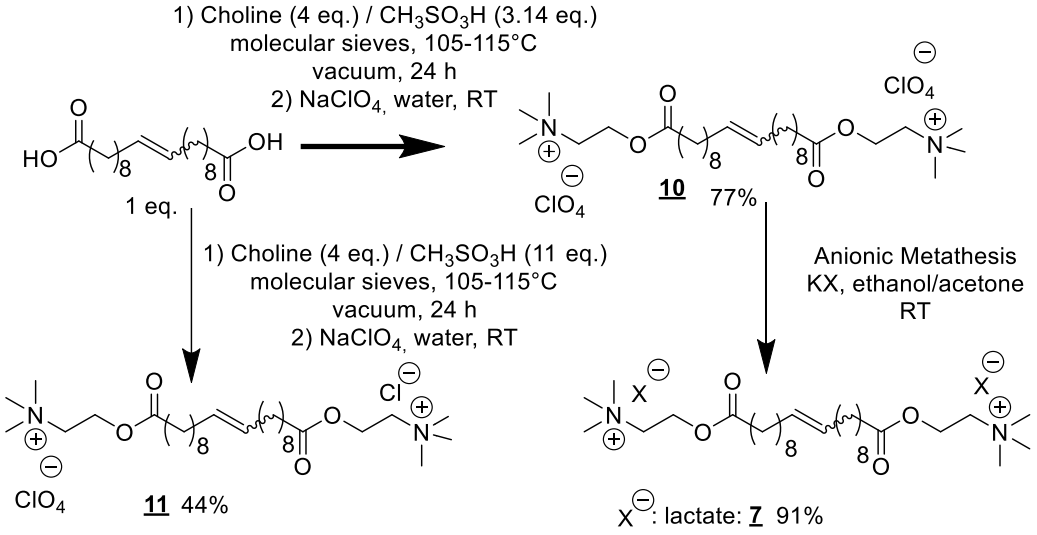
Catalyst	Conversion/Time
Grubbs I 	 c= 1.2 mmol.mL^{-1} and 68 % conversion
Grubbs II 	 c= 1.45 mmol.mL^{-1} and 93 % conversion

Figure 1 - Influence of the nature of the Grubbs catalyst on the cross metathesis of the 10-undecenoic acid.

It appears that the cross-metathesis reaction was significantly improved by using the Grubbs II catalyst. This observation is fully in agreement with previously described works, respectively the work of Paredes-Gil *et al.* which attributed this improved reactivity of Grubbs II to the readily formed ruthenacyclobutane intermediate with Grubbs II due to thermodynamics and dielectric polarizability [33], and the work of Trular *et al.* [32].
The reaction (in a similar ratio of substrates and catalyst) was then carried out through microwave activation [34]. The catalyst was added in 6 equal additions over an hour, the treatment of the reaction mixture remaining unchanged. The yield after purification was 77 % (1 h reaction time) *versus* 86 % (24 h reaction time), which represents a considerable improvement in the context of sustainable chemistry.

Esterification of the diacid **9** was then conduced with two different equivalents of methane sulfonic acid (Scheme 4). Under classical esterification conditions used previously, compound **10** was obtained with 77% yield. In the presence of an excess of methane sulfonic acid and after anionic metathesis with sodium perchlorate, a mixed bolaform ionic compound is obtained with two different anions, chloride and perchlorate. This reproducible reaction is probably due to the highly acidic medium created by the excess of methane sulfonic acid, which can disturb the solubility of the ions involved for metathesis. Compound **11** (more hygroscopic than **10**) may be of particular interest because the chemical behavior of

perchlorate and chloride in terms of oxidizing power or suitable metathesis agents are quite different. Classical anionic metathesis applied to compound **10** led to the lactate bolaform ionic compound **7**, but concerning the anionic metathesis with potassium levulinate, compound **8** could not be obtained even after changing some conditions (substrate ratios, concentrations, solvents).



Scheme 4 - Synthesis of bolaform cholinium ester lactate and levulinate involving a microwaves step

If we compare the two reaction sequences, the esterification/metathesis sequence yields compounds **7**, **8** and **11** in good yields, whilst with the esterification/metathesis sequence, only compound 7 can be obtained in a yield very close to that obtained with the first reaction sequence. The overall reaction scheme is summarized in figure 2.

	Esterification/metathesis	Metathesis/esterification
7	54%	60%
8	34%	-
11	66%	-

Table 2 - Comparison between esterification/metathesis and metathesis/esterification sequences

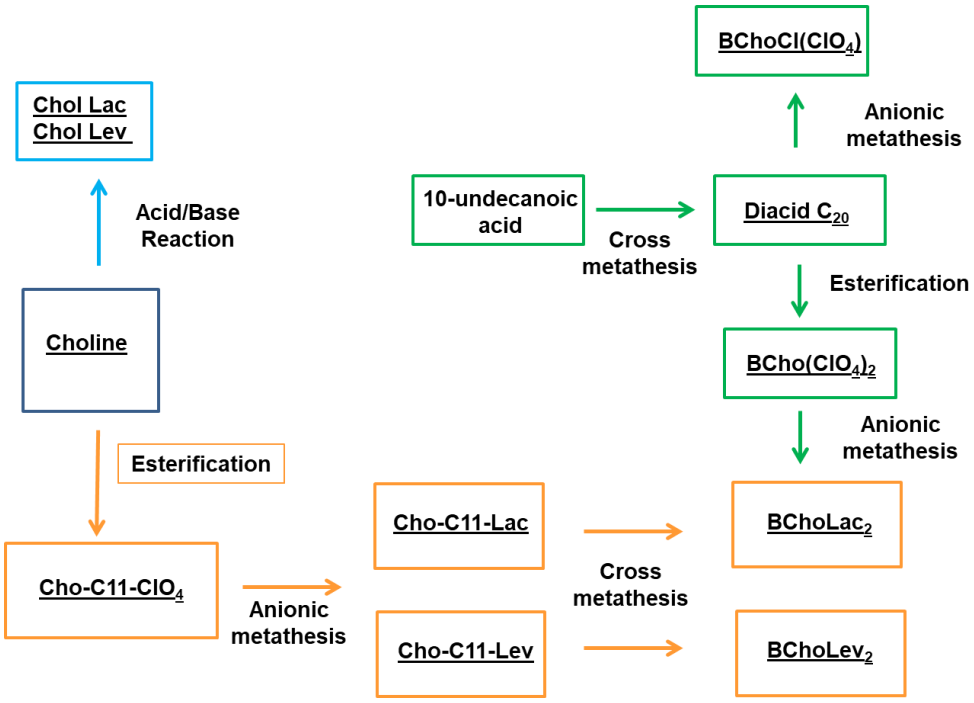


Figure 2 - Schematic view of the synthetic process

Some preliminary physico-chemical properties were determined, such as the decomposition temperature, melting temperatures where applicable, density at 25°C and viscosity as a function of temperature for cholinium lactate and levulinate (Tables 3&4).

CHILs	T_{dec} / °C	T_m / °C	ρ / g·cm^{-3}
1	219.9	amorphous liquid	1.1283
2	198.7	amorphous liquid	1.1563
4	251.7	68.90	Nd - powder
5	198.0	amorphous liquid	Nd – viscous oil
6	195.3	amorphous liquid	Nd - viscous oil
10	254.5	133.19	Nd- powder
11	249.5	137.30	Nd -powder

Nd: not determined. Estimated relative uncertainties of measurement $U_r(T_{dec})$=0.1%, $U_r(T_m)$=0.1%, $U_r(\rho)$=0.01%

Table 3 - Decomposition temperatures determined by TGA analysis and density at 25°C of the studied ChILs

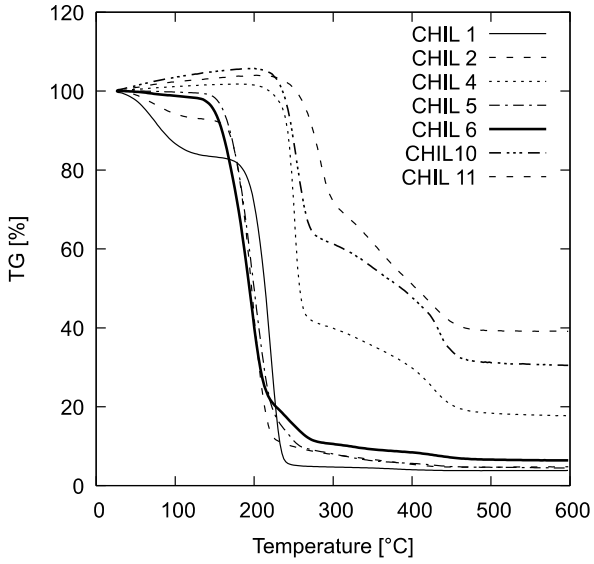


Figure 3 - A summary of the TGA curves for structures **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **10** and **11**.

The decomposition temperatures of the compounds **1**, **2**, **4**, **5**, **6** and **11** listed in Table 3 were determined by thermogravimetric analysis (see Figure 3 for an overall representation of the thermograms and Figures SI-1 to 7 for the original thermograms showing TG and DTG curves) are comprised between 195.8 and 281.2°C, the highest temperatures being related to the perchlorate derivative **4** and the bolaform **11**. This range is consistent with the decomposition temperatures reported in the literature for Parajo *et al.* [35]. As described in the literature, ChILs containing levulinate have a lower decomposition temperature than ChILs containing the same cation with the lactate anion [27]; this phenomenon is due to the hydrogen bonds present between lactate anions, which increase the decomposition temperature. The same applies to the perchlorate anion, which significantly increases the decomposition temperature. In addition, all the studied ionic liquids with the lactate and levulinate anions appear to decompose in one step, whereas two steps are observed for the structures containing the perchlorate anion.
Then, concerning density and viscosity determination, those could only be measured for CHILs **1** and **2**, considering that the other ChILs are waxy or even solid compounds. A more detailed study will be published subsequently, in which the present ChILs will be characterized in the presence of various quantities of water; this allowed for the studied ionic liquids to be liquefied.

CHILs	Viscosity (η/mPa·s)						
	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C	80°C
1	199	111.35	67.745	45.005	35.535	27.005	25.11
2	79.59	49.745	34.545	25.555	20.375	17.530	16.585

Estimated relative uncertainties of measurement $U_r(\eta)$=0.2%

Table 4 - Viscosity of CHILs **1** and **2** as a function of temperature

It appears that the influence of the levulinate anion is similar to that discussed above, as the viscosities of cholinium lactate were found to be significantly lower than those of cholinium levulinate. It is interesting to note that the simple change of anion then not only has a strong impact on the overall viscosity, but also on its temperature dependence. Indeed, the viscosity of cholinium lactate appears to show a much weaker temperature function, whereas the viscosity of cholinium levulinate sharply decreases with the temperature rise. Although the structure of the anions is relatively similar, the bulkier levulinate has three oxygens with free electron pairs available to form hydrogen bonds with the OH group on the cation. Hydrogen bonding, both O···H and C···halogen, has been found to have a significant effect on the viscosity of ionic liquids, this influence being governed by very complex underlying molecular interactions [36,37]. For example, as shown by Ma *et al.* in [38], where the effect of hydrogen bonding on viscosity was studied for pyridinium ionic liquids in which C···F bonds were formed, and in [39], where O···H bonds were studied in ammonium-based ionic liquids, the strength of the hydrogen bonds, rather than their number, had a significant influence on the ionic liquid viscosity. The cholinium ionic liquids studied here have similar structures to the ammonium based ILs studied by Ma *et al.* [39]. Therefore, it can be assumed that in the case of the cholinium levulinate, the hydrogen bonds formed were weak enough to allow a lower viscosity of the ionic liquid.

The viscosity data were then correlated with the Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) equation [40]

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{B}{T-T_0}\right], \qquad (1)$$

where η_0, B, and T_0 are adjustable parameters, adjusted using a robust regression along a gnostic influence function [29,30,41] and listed in Table 4. The data correlation is then shown in Figure 4.

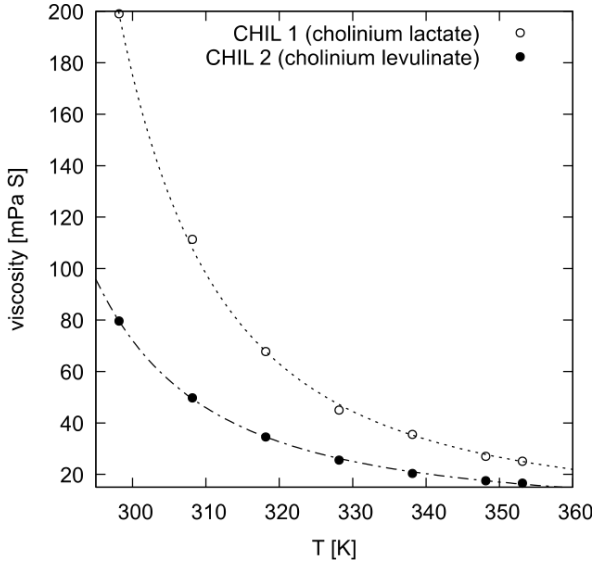


Figure 4 - Viscosity of CHILs 1 and 2 correlated with the Vogel-Tamman-Fulcher equation (Eq. 1, dotted and dash-dotted lines)

Indeed, it has been shown by Seddon *et al.* [42] that the viscosity of ionic liquids appears to be non-Arrhenian and that the VTF equation provided a suitable description of the data. Along with density and conductivity measurements, viscosity data will enable us to better understand the microscopic structure of the studied ionic liquids at the origin of their bulk

physico-chemical properties [40,43]. This aspect of our study will be further explored in our following work.

CHILs	Parameters of the Vogel-Tamman-Fulcher equation (Eq.1)		
	η_0 (mPa·s)	B (K)	T_0 (K)
1	2.42	272.6	236.3
2	2.92	196.0	238.9

Table 5 - Parameters of the Vogel-Tamman-Fulcher equation for CHILs **1** and **2**

Conclusions

In the present work, nine cholinium ionic liquid structures (7 new ones) were synthesized; of these, two are based on cholinium cations, three on cholinium esters, and four bolaform of cholinium esters have been also prepared. For these last compounds, two synthetic approaches were tested. A classical one involving cross-metathesis of unsaturated cholinium esters provided satisfactory results. An alternative method involving an esterification of a bolaform acid, readily obtained by a micro-wave-assisted cross metathesis, was also found to be viable, however, at the level of the anionic metathesis, poor solubility of the reactants and products in the solvents used herein was found to hinder good yields, particularly for the levulinate derivatives. Moreover, by adjusting the ratios of compounds involved in anionic metathesis, a mixed bolaform IL with chloride and perchlorate as counter anions can be obtained if an excess of methane sufonic acid is used.

The ChILs proposed in this work are currently undergoing a detailed physico-chemical characterization in the mixtures with various water contents; the results of this study will be published shortly. Indeed, these CHILs are currently being tested as biopolymer solvents, and the influence of water on their physicochemical characteristics is of great interest in understanding the dissolution results already obtained. In a preliminary study of viscosity of the simple CHILs, an interesting influence of the anion on the structure of the studied compounds has been observed, that is worth to be investigated more thoroughly.

Data statement

All data are available upon request.

Acknowledgements
This work was supported by the URCA and the Barrande Fellowship of the French Government (PhD of M.S.S.Z.), and the FEDER for material funds. S.N. was funded by the BQR of the University of Artois. M.B. gratefully acknowledges funding from the Czech Ministry of Education, Youth and Sports Mobility project No. 8J21FR0027.

References

[1] Himani, A. Pratap Singh Raman, M. Babu Singh, P. Jain, P. Chaudhary, I. Bahadur, K. Lal, V. Kumar, P. Singh, An update on synthesis, properties, applications and toxicity of the ILs, J. Mol. Liq. 364 (2022) 119989, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119989.

[2] P. Pratap Singh, S. Kanodia, Ambika, Ionic Liquids as a Non-conventional Catalyst for the Synthesis of N-heterocycles, Mini-Rev. Org. Chem. 21 (2024) 742-763, https://doi.org/10.2174/1570193X20666230507183754.

[3] W. Xie, F. Wan, Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils, J. Chem. Eng. 365 (2019) 40-50, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.016.

[4] W. Xie, H. Wang, Grafting copolymerization of dual acidic ionic liquid on core-shell structured magnetic silica: A magnetically recyclable Brönsted acid catalyst for biodiesel production by one-pot transformation of low-quality oils, Fuel 283 (2021) 118893, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118893.

[5] R. Tomar, P. Kundra, J. Sharma, Sangeeta, Role of Ionic Liquids as Solvent & Catalyst for Heck and Suzuki Reactions: A Comprehensive Review, Catal. Surv. Asia. (2024) 28, 311-349, https://doi.org/10.1007/s10563-024-09430-5.

[6] K. Morawska, C. Wardak, Application of ionic liquids in ion-selective electrodes and reference electrodes: A review, ChemPhysChem 25 (2024) e202300818, https://doi.org/10.1002/cphc.202300818.

[7] R. Ravimoorthy, L. Pottail, S.Chandramouli Sharma, Ionic liquids-based extraction of natural products from plants-An overview, J. Mol. Liq. 425 (2025) 127226, https://doi.org:10.1016/j.molliq.2025.127226.

[8] W. Dong, J. Tang, J. Cropotova, D.-W. Sun, B. K. Tiwari, Green Technologies for Bio-refinery in Marine Crustacean Shell Valorisation from Chitin Perspective, Trends Food Sci. Technol. 150 (2024) 104580, https://doi.org:10.1016/j.tifs.2024.104580.

[9] B.L. Gadilohar, G.S. Shankarling, Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation, J. Mol. Liq. 227 (2017) 234-261, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.136.

[10] S.H. Zeisel, K.C. Klatt, M.A. Caudill, Choline, Adv. Nutr. 9 (2018) 58-60, https://doi: 10.1093/advances/nmx004.

[11] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003) 70-71, https://doi.org/10.1039/B210714G.

[12] M. Deetlefs, K.R. Seddon, Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations, Green Chem. 12 (2010) 17-30, https://doi.org/10.1039/B915049H.

[13] M.R. Behboudi, M.T. Zafarani-Moattar, H. Shekaari, F. Ghaffari, Effect of choline-based ionic liquids on thermodynamic and transport properties of aqueous diphenhydramine hydrochloric acid solutions, J. Mol. Liq. 337 (2021) 116431, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116431.

[14] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions, Green Chem. 10 (2008) 44-46, https://doi.org/10.1039/B713289A.

[15] D. Jung, J. Back Jung, S. Kang, K. Li, I. Hwang, J. Hoon Jeong, H. Sik Kima, J. Lee, Toxico-metabolomics study of a deep eutectic solvent comprising choline chloride and urea suggests in vivo toxicity involving oxidative stress and ammonia stress, Green Chem. 23 (2021) 1300-1311, https://doi.org/10.1039/D0GC03927F.

[16] X.-D. Hou, Q.-P. Liu, T.J. Smith, N. Li, M.-H. Zong, Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids, PLosOne 8 (2013) e59145, https://doi.org/10.1371/journal.pone.0059145.

[17] S. Miao, R. Atkin, G. Warr, Design and applications of biocompatible choline amino acid ionic liquids, Green Chem. 24 (2022) 7281-7304, https://doi.org/10.1039/D2GC02282F.

[18] J. Zhang, D. Zou, S. Singh, G. Cheng, Recent developments in ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion, Sustain. Energ. Fuels 4 (2021), 1655-1667, https://doi.org/10.1039/D0SE01802C.

[19] S. Monaci, A. Mezzetta, L. Guazzelli, D. Mecerreyes, M. Forsyth, A. Somers, Lignin-Based Bio Ionic Liquids for Enhanced Corrosion Protection of Metals, ACS Sustain. Chem. Eng. 13 (2025) 2023-2037, https://DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c07984.
[20] H. Ahmad, N. Syahira Zaharudin, N. Nadia Abdul Majid, K. Jumbri, M. Basyaruddin Abdul Rahman, Synthesis and Characterization of New Choline-Based Ionic Liquids and Their Antimicrobial Properties, J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci. 54 (2) (2019) 124-132, https://semarakilmu.com.my/journals/index.php/fluid_mechanics_thermal_sciences/article/view/3034/1704.
[21] J. Pernak, P. Chwala, Synthesis and anti-microbial activities of choline-like quaternary ammonium chlorides, Eur. J. Med. Chem. 38 (11-12) (2003) 1035-1042, https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2003.09.004.
[22] a) N. Ferlin, M. Courty S. Gatard, M. Spulak, B. Quilty, I. Beadham, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kümmerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, Biomass derived ionic liquids: synthesis from natural organic acids, characterization, toxicity, biodegradation and use as solvents for catalytic hydrogenation processes, Tetrahedron, 69(30) (2013) 6150-6161, https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.05.054.
[23] S. Hayouni, A. Robert, N. Ferlin, H. Amri, S. Bouquillon, New biobased tetrabutylphosphonium ionic liquids: synthesis, characterization and use as a solvent or co-solvent for mild and greener Pd-catalyzed hydrogenation processes, RSC Adv. 6 (2016) 113583-113595, https://doi.org/10.1039/C6RA23056C.
[24] N. Ferlin, M. Courty, A. Nguyen Van Nhien, S. Gatard, M. Pour, B. Quilty, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kümmerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, Tetrabutylammonium prolinate-based ionic liquids: a combined asymmetric catalysis, antimicrobial toxicity and biodegradation assessment, RSC Adv. 3 (2013) 26241-26251, https://doi.org/10.1039/C3RA43785J.
[25] J.-P. Mbakidi, I. Barjhoux, K. Aguibi, A. Geffard, D. Rioult, M. Palos Ladeiro, S. Bouquillon, Synthesis of New Betaine-Based Ionic Liquids by Using a “One-Pot” Amidation Process and Evaluation of Their Ecotoxicity through a New Method Involving a Hemocyte-Based Bioassay, ACS Sustain. Chem. Eng. 9 (2021) 15427-15441, https://10.1021/acssuschemeng.1c03982.
[26] F. Fahri, K. Bacha, F. F. Chiki, J.P. Mbakidi, S. Panda, S. Bouquillon, S. Fourmentin, Air pollution: new bio-based ionic liquids absorb both hydrophobic and hydrophilic volatile organic compounds with high efficiency, Environ. Chem. Lett. 18 (2020) 1403-1411, https://doi.org/10.1007/s10311-020-01007-8.
[27] F. Feuzing, J.P. Mbakidi, F. Lazar, L. Marchal, E. Leroy, S. Bouquillon, Biobased ionic liquids as solvents of paramylon, J. Mol. Liquids 370 (2023) 120983, https://doi.org.ff10.1016/j.molliq.2022.120983.
[28] J.P. Mbakidi, S. Bouquillon, Dissolution of Cellulose and Lignin with Biobased Ionic Liquids, J. Solution Chem. 51(3) (2022) 1-12, https://doi.org:10.1007/s10953-022-01148-0.
[29] A. Andresová, M. Bendová, J. Schwarz, Z. Wagner, J. Feder-Kubis, Influence of the alkyl side chain length on the thermophysical properties of chiral ionic liquids with a (1R,2S,5R)-(–)-menthol substituent and data analysis by means of mathematical gnostics, J. Mol. Liq. 242 (2017) 336–348, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.012.
[30] Z. Wagner, M. Bendová, J. Rotrekl, A. Sýkorová, M. Canji, N. Parmar, Density and sound velocity measurement by an Anton Paar DSA 5000 density meter: Precision and long-time stability, J. Mol. Liquids 329 (2021) 115547, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115547.
[31] A. Zendehbad, M. Bagheri, M. Mokhtarpour, H. Shekaari, M. Taghi Zafarani-Moattar, Effect of Ionic Liquid Choline Lactate on Thermodynamic and Transport Properties of Amino Acids Glycine, l-Alanine, and l-Phenylalanine, J. Chem. Eng. Data 69 (2024) 2528-2545, https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00186.
[32] H.-C. Yang, Y.-C. Huang, Y.-K. Lan, T.-Y. Luh, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Carbene Rotamer Switching Explains the Reverse Trans Effect in Forming the Grubbs Second-Generation Olefin Metathesis Catalyst, Organometallics 30 (2011) 4196-4200, https://doi.org/10.1021/om200529m.
[33] K. Paredes-Gil, P. Jaque, Theoretical characterization of first and second generation Grubbs catalysts in styrene cross-metathesis reactions: insights from conceptual DFT, Catal. Sci. Technol. (6) (2016) 755-766, https://doi.org/10.1039/C5CY00826C.
[34] F. C. Bargiggia, W.V. Murray, Cross-Metathesis Assisted by Microwave Irradiation, J. Org. Chem. 70 (23) (2005) 9636-9639, https://doi.org/10.1021/jo0514624.

[35] J.J. Parajó, M. Villanueva, J. Troncoso, J. Salgado, Thermophysical properties of choline and pyridinium based ionic liquids as advanced materials for energy applications, J. Chem. Thermodyn. 141 (2020) 105947, https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105947.
[36] P.A. Hunt, Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids?, J. Phys. Chem. B, 111(18) (2007) 4844–4853, https://doi.org/10.1021/jp067182p.
[37] C.A. Thomann, P. Münzner, K. Moch, J. Jacquemin, P. Goodrich, A.P. Sokolov, R. Böhmer, C. Gainaru.,Tuning the dynamics of imidazolium-based ionic liquids *via* hydrogen bonding. I. The viscous regime, J. Chem. Phys., 153(19) (2020) 194501, https://doi.org/10.1063/5.0026144.
[38] Y. Ma, Y. Liu, H. Su, L. Wang, J. Zhang, Relationship between hydrogen bond and viscosity for a series of pyridinium ionic liquids: Molecular dynamics and quantum chemistry, J. Mol. Liq. 255 (2018) 176-184, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.121.
[39] Y. Ma, Y. Zhang, W. Zhang, P. Heng, L. Wang, J. Zhang, Multiscale simulations to uncover the relationship between hydrogen bond and viscosity for ammonium-based ionic liquids J. Mol. Liq. 269 (2018) 839-846, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.109.
[40] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6170-6178, https://doi.org/10.1021/jp0275894.
[41] P. Kovanic (2023). Mathematical Gnostics CRC Press, https://doi.org/10.1201/9780429441196.
[42] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, Pure Appl. Chem. 72(12) (2000) 2275-2287, https://doi.org/10.1351/pac200072122275.
[43] A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.S.M.C. Rodrigues, M. Villas, E. Tojo, L.P.N. Rebelo, L.M.N.B.F. Santos, Crystallization and Glass-Forming Ability of Ionic Liquids: Novel Insights into Their Thermal Behavior, ACS Sustain. Chem. Eng., 7(3) (2019) 2989-2997, https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04343.

CHAPITRE 2

Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dérivés de choline

Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques propriétés physico-chimiques de liquides ioniques dérivés de la choline. Après une introduction générale sur la nature des caractéristiques physico-chimiques que nous avons étudiées et les appareillages permettant ces mesures, nous ferons un résumé des principaux résultats de la publication « From Hydrated Mixtures to Process-Ready Properties: Advanced Data Analysis of Choline-Based Ionic Liquids for Sustainable Biomass Treatment. M.S. Souvenir-Zafindrajaona, J.-P. Mbakidi, Z. Wagner, S. Bouquillon, M. Bendova, RSC Sustainability Submitted October 2025 ».

I. Introduction

Les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques sont étudiées afin de pouvoir décrire un système en fonction de la température, de la pression et de la concentration. Ces caractéristiques sont importantes pour optimiser les applications spécifiques des composés chimiques (« specific tools for specific tasks ») [1]. Ainsi il est possible d'évaluer le comportement de composés en vue de leur utilisation en chimie, en biologie ou en ingénierie des matériaux. On distingue alors les propriétés thermodynamiques [1] qui régissent l'état d'un système en termes de température, énergie, pression et volume, des propriétés thermo-physiques. Ces propriétés matérielles du système telles que la densité, la vitesse du son et la viscosité [1] varient, tout comme les propriétés thermodynamiques, en fonction de la température et de la pression [2].

L'étude des propriétés thermodynamiques et thermo-physiques de nos liquides ioniques nous permettra de déterminer la relation structures/propriétés avec en plus l'influence de l'eau comme co-solvant. Dans ce chapitre, nous étudierons ces propriétés de mélanges binaires liquides ioniques/eau [3] et la description des appareils utilisés sera présentée. Pour cela, la capacité calorifique isobarique, la densité et la vitesse du son de liquides ioniques précédemment synthétisés seront mesurées en fonction de la température (de 10°C à 40°C) en présence d'eau (entre 3 et 25% massique), taux d'eau évalué par la titration Karl-Fischer [4][5]. Des propriétés de transport – la conductivité électrique et la viscosité – seront également déterminées.

II. Rappels des lois de la thermodynamique

En thermodynamique, l'objet étudié est appelé un système entouré d'un environnement. Ces systèmes peuvent être définis comme ouverts (échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur), fermés (échanges d'énergie comme la chaleur ou le travail mais pas de matière avec le milieu extérieur) ou isolés (aucun échange avec le milieu extérieur) [6].

II.1. Loi zéro de la thermodynamique : température, équilibre thermique

La loi zéro de la thermodynamique [6] stipule que si deux systèmes sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système, ils sont alors en équilibre thermique entre eux (Figure 1). Cette loi permet ainsi de définir la température comme grandeur mesurable à partir de cette notion d'équilibre thermique. La température, variable d'état fondamentale des systèmes étudiés, constitue une grandeur centrale pour caractériser et comprendre tous les processus thermodynamiques. Ainsi, la notion d'équilibre thermodynamique peut être introduite en considérant que deux systèmes en équilibre thermique ont atteint la même température, l'équilibre thermique n'étant qu'une composante de l'équilibre thermodynamique global, qui inclut également les équilibres mécanique et chimique.

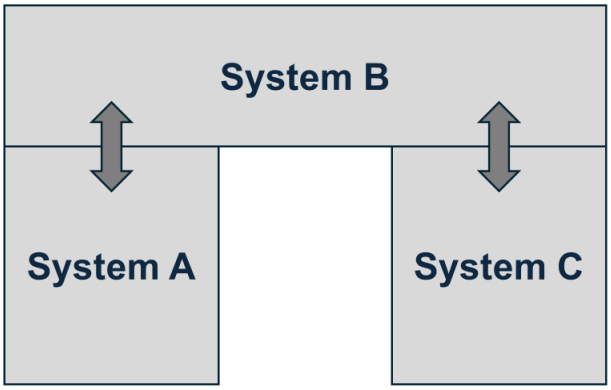


Figure 1 : Représentation schématique de la loi zéro de la thermodynamique

L'étude de l'échange de chaleur implique de comprendre comment l'énergie est transférée et transformée dans un système. Ainsi, la première loi de la thermodynamique relie la chaleur, le travail et la variation d'énergie interne interviennent en exprimant la conservation de l'énergie d'un système chimique et physique.

II.2. 1ère Loi de la thermodynamique : transfert de l'énergie, conservation de l'énergie

La première loi de la thermodynamique stipule que l'énergie totale d'un système isolé est constante (Equation 1) [2,6] :

$$\Delta U = Q + W \qquad (1)$$

avec ΔU la variation de l'énergie interne du système, Q la chaleur échangée dans le système et W le travail effectué par le système ou absorbé par le système. Cette première loi exprime le principe de la conservation de l'énergie qui peut être aussi transférée sous différentes formes telles que l'énergie thermique, mécanique ou bien électrochimique.

II.2.1. Transfert d'énergie thermique

Le transfert d'énergie thermique ou chaleur, représenté par Q, correspond à un échange de cette chaleur entre le système et son environnement. Contrairement aux fonctions d'état (comme l'énergie interne, la température ou le volume), la chaleur et le travail dépendent du chemin suivi lors de la transformation. Ainsi, pour un même changement d'état, la quantité de chaleur échangée peut varier selon que le processus soit isotherme (à température constante), isobare (à pression constante), isochore (à volume constant), ou adiabatique (sans échange de chaleur). Lorsqu'un système effectue un travail mécanique au cours d'une transformation, une partie de l'énergie reçue sous forme de chaleur est convertie en travail.

II.2.2. Travail

Le travail, noté W, désigne l'énergie échangée par un système lors d'une transformation et ne se limite pas à une action mécanique. Il peut se manifester sous différentes formes selon le type de transformation comme l'expansion, compression, déplacement de charges, agitation d'un rotor, réaction nucléaire etc. et dépasse donc le cadre du travail d'expansion volumique. Ce travail, effectué par un système où bien sur un système, peut donc être défini selon sa puissance motrice. Dans le cas d'une variation de volume comme lors d'une expansion où compression d'un gaz, il peut être exprimé à l'aide de la relation suivante :

$$W = -\int_{V0}^{Vf} P \, dV \qquad (2)$$

où P est la pression exercée sur le système et V_f et V_0, respectivement, le volume final et le volume initial du système. Selon la convention thermodynamique utilisée, le travail W est positif lorsqu'il est fourni par le système à son environnement (expansion), et négatif lorsqu'il est reçu par le système (compression).

II.2.3. L'enthalpie

De la première loi de la thermodynamique est dérivée l'enthalpie, notée H. Cette fonction d'état, est définie à pression constante à partir de la première loi de la thermodynamique par l'équation suivante:

$$H = U+PV \qquad (3)$$

Elle permet donc d'étudier les transferts thermiques dans les systèmes en tenant compte de l'énergie interne et de travail pression volume associé. Pour un processus (par exemple transition de phases ou réaction chimique), si la variation d'enthalpie $\Delta H > 0$, le procédé est exothermique, si $\Delta H < 0$, il est endothermique.

La première loi de la thermodynamique établit bien la conservation de l'énergie, mais elle ne fournit pas d'information sur la faisabilité réelle, l'orientation ou bien la réversibilité des processus. En effet, l'énergie d'un processus peut être conservée même dans des

processus irréversibles, car une partie de l'énergie se dégrade sous une forme qui ne peut plus être entièrement convertie en travail utile.
Pour prendre en compte cette dissipation d'énergie et distinguer entre les processus réversibles et irréversibles, la deuxième loi de la thermodynamique introduit une nouvelle fonction d'état qui est l'entropie (S) qui permet de quantifier la dissipation d'énergie du processus et d'en déterminer la spontanéité.

II.3. 2e loi de la thermodynamique : notion d'entropie

La deuxième loi de la thermodynamique introduit une fonction d'état fondamentale qui est l'entropie [2,6]. Celle-ci mesure le degré de dispersion de l'énergie dans un système. Elle permet de définir la spontanéité d'un processus en postulant que dans un système isolé, l'entropie ne peut qu'augmenter. Tout processus spontané tend alors toujours vers un état où l'énergie est répartie de la manière la plus dispersée possible.
Cette loi peut être exprimée par l'inégalité de Clausius :

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{total}} \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T} \qquad (4)$$

où $\mathrm{d}S_{\mathrm{total}}$ est la variation de l'entropie totale du système et de son environnement, Q la chaleur échangée dans le système et T la température. Cette expression met en évidence l'irréversibilité du processus. Lorsqu'un processus est irréversible $\mathrm{d}S_{\mathrm{total}} > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$ et une partie de l'énergie dissipée devient irrécupérable ne pouvant pas être convertie en travail utile.

Dans le cas particulier d'un processus réversible $\mathrm{d}S_{\mathrm{total}} = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}$ l'entropie totale du système et son environnement reste constante. L'énergie mécanique et thermique échangée peut, en théorie, être récupérée de manière totale le processus se déroulant en équilibre, c'est-à-dire de manière infiniment lente et contrôlée. L'entropie permet donc de quantifier la dissipation d'énergie, de distinguer les processus réversibles des irréversibles et de comprendre pourquoi la transformation d'énergie ne peut jamais être parfaitement efficace dans un système réel.

II.4. La troisième loi de la thermodynamique

Enfin, la troisième loi de la thermodynamique stipule que pour un système cristallin parfaitement ordonné à la température absolue de zéro, l'entropie tend vers sa valeur minimale, généralement considérée comme nulle. Cette loi implique également qu'il est impossible d'atteindre exactement le zéro absolu par un nombre fini d'étapes ou de transformations. Cette loi peut être exprimée par cette expression :

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \qquad (5)$$

avec ΔS la variation d'entropie dans le système.

II.5. L'énergie libre ou l'énergie de Gibbs

La première et la deuxième loi de la thermodynamique peuvent être combinées (à condition de considérer des processus en équilibre n'effectuant que le travail d'expansion) pour donner l'équation fondamentale de la thermodynamique :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \qquad (6)$$

Cette relation définit l'équilibre d'un processus à entropie et à volume constants. Pour pouvoir décrire des processus par des grandeurs mieux accessibles, il est plus avantageux de définir les énergies libres, soit des énergies disponibles pour effectuer un travail utile.
Ainsi, pour un système fermé à température et pression constantes, l'énergie libre de Gibbs, notée *G*, peut-être dérivée :

$$G = H - TS \qquad (7)$$

avec *H* l'enthalpie, *T* la température et *S* l'entropie.

L deuxième loi de la thermodynamique stipule que pour qu'un processus soit spontané, l'entropie totale d'un système isolé augmente., c'est-à-dire :

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{total}} > 0 \qquad (8)$$

A température constante constante cette condition se traduit par une variation de l'énergie de Gibbs:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \qquad (9)$$

avec d*G* la variation l'énergie libre de Gibbs, d*H* la variation de l'enthalpie, *T* la température et d*S* la variation l'entropie.
Ainsi, à pression et température constantes, la variation de Gibbs permet de prédire si un processus (réaction chimique ou changement de phase) tend spontanément vers l'équilibre : un processus est spontané et tend vers son équilibre si $\mathrm{d}G < 0.$; si d*G* > 0, le processus n'est pas spontané ni ne tend pas vers son équilibre et nécessite donc un apport en énergie pour se produire ; enfin, si d*G* = 0, le système est à l'équilibre.

III. Propriétés thermodynamiques

III.1. Capacité calorifique

La capacité calorifique isobare d'un corps, notée C_{p}, est définie par cette expression [2,6,7] :

$$C_{\mathrm{p}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (10)$$

comme la variation del'enthalpie *H* avec la et la température.

La capacité calorifique isobare peut-être exprimée comme capacité calorifique spécifique, notée C_{ps} :

$$C_{\mathrm{ps}} = \frac{C_{\mathrm{p}}}{m} \qquad (11)$$

où m est la masse du composé ou du système, ou bien comme capacité calorifique isobare molaire, notée C_{pm} :

$$C_{\mathrm{pm}} = \frac{C_{\mathrm{p}}}{n} \qquad (12)$$

où n est le nombre de moles du composé ou du système.

La capacité calorifique caractérise donc la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un composé d'une masse donnée. Comme il ne s'agit pas une grandeur d'état, elle ne peut pas être mesurée directement, mais à partir de la variation de température produite par un apport ou un retrait d'énergie, à l'aide d'un calorimètre. En effet, le calorimètre permet de mesurer la chaleur quel que soit le transfert thermique utilisé, qu'il s'agisse de production ou de consommation de chaleur. Ce dispositif permet de mesurer et de quantifier les flux de chaleur associés à un processus. L'utilisation du calorimètre repose sur le principe zéro de la thermodynamique dans le cadre d'un processus d'absorption de la chaleur ; la loi zéro de la thermodynamique intervient ici car elle définit l'équilibre thermique pouvant garantir les températures mesurées de l'échantillon. Le calorimètre mesure l'échange thermique entre le système (l'échantillon) et son environnement (le calorimètre) sur un intervalle de température. Le principe de mesure du calorimètre associe la première loi de la thermodynamique et la loi zéro en transformant le signal thermique en grandeur énergétique Q. L'utilisation du calorimètre permet de déterminer la capacité calorifique, l'enthalpie de réaction ou de dissolution et les transitions de phases. Il existe une grande variété de calorimètres ; nous en présentons quelques-uns dans le Tableau 1 suivant.

Le calorimètre de type Tian-Calvet [6,7,8] repose sur un principe fondamental de détection directe du flux de chaleur, introduit en 1960 par Tian et Calvet pour améliorer la sensibilité et la précision des mesures thermiques. À la différence des dispositifs qui se basent sur la mesure d'une variation de température, le Tian-Calvet est conçu pour enregistrer le flux thermique total échangé entre un échantillon et son environnement grâce à une thermopile tridimensionnelle disposée autour de la cellule de mesure. Ce système est constitué d'un réseau dense de thermocouples connectés en série (thermopile), formant un capteur cylindrique symétrique qui entoure entièrement l'échantillon (voir la Figure 2). Cette configuration permet de capter le flux thermique dans toutes les directions, garantissant ainsi une efficacité énergétique élevée. Le signal mesuré est une tension électromotrice proportionnelle au flux thermique, ce qui permet d'effectuer une mesure entièrement sensible, indépendante du gradient de température moyenne.

Type de calorimètre	Mesure (principe, mode opératoire)
Calorimètre à compensation thermique	Mesure de l'énergie nécessaire pour compenser la chaleur à mesurer (calorimètre à glace)
Calorimètre à accumulateur de chaleur	Mesure de la variation de température proportionnelle à la quantité de chaleur échangée entre l'échantillon et la matière environnante. (calorimètre à flux)
Calorimètre à échange de chaleur	Mesure de la différence de température entre l'échantillon et l'environnement, résultant de l'échange thermique en fonction du temps (calorimètre à différentiel à balayage à flux de chaleur (DSC heatflux : Tian-Calvet type))
Calorimètre en mode statique	Mesure de la variation de température d'un système fermé en supposant que le calorimètre est adiabatique.
Calorimètre en mode dynamique	Les températures du système ou de son environnement sont modifiées au cours du temps selon un programme défini
Calorimètre « unique »	Un seul compartiment qui contient l'échantillon, la température est directement mesurée par un capteur (calorimètre à glace)
Calorimètre double/différentiel Cylindre ou disque de type C	Deux compartiments qui sont identiques dont un pour l'échantillon, l'autre pour la référence. (DSC evoIII microDSC)

Tableau 1 : Calorimètres [6] [7]

Ce type de calorimètre fonctionne en conditions quasi isothermes, avec un bruit thermique minimal et dispose de différents modes de fonctionnement. Grâce à sa conception modulaire, il offre une grande flexibilité expérimentale, tout en assurant une reproductibilité et une stabilité exceptionnelles.

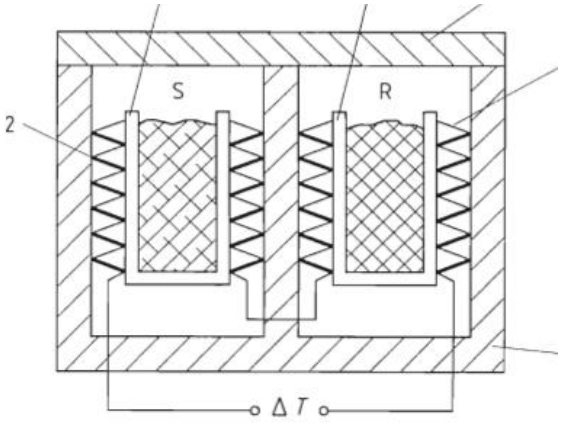


Figure 2 : Représentation schématique des cavités de type cylindrique (calorimètre type Tian Calvet)

Dans le cadre de cette thèse, les mesures de capacités calorifiques spécifiques ont été réalisées avec un microcalorimètre différentiel à balayage µDSC *evo* 3 de l'entreprise Setaram. Cet

appareil est basé sur le principe de Tian-Calvet et permet une mesure du flux thermique avec une très haute sensibilité. Il est équipé de capteurs thermopile 3D et d'un contrôle de température à élément Peltier permettant de détecter de faibles transferts thermiques. Les cellules de référence et de mesure sont insérées dans un bloc central thermiquement couplé au capteur. Celui-ci est entouré d'un thermostat à double chambre régulé par un circuit d'eau, qui assure une stabilité thermique accrue même aux températures extrêmes. Cet appareil DSC fonctionne sur une plage de températures allant de –20°C à 120°C, sans nécessiter de système de refroidissement externe et peut être utilisé en mode isotherme ou en mode de balayage thermique. Il est utilisé pour étudier des polymères, des liquides ioniques et d'autres composés chimiques pour déterminer leurs capacités calorifiques, leurs enthalpies et leurs transition de phases.

Selon le manuel fourni par l'entreprise, la calibration de base repose sur deux approches complémentaires :

- la calibration en température est effectuée par la détermination des points de fusion de substances de référence telles que l'eau ou le naphtalène. La détermination de ses points précis permet d'étalonner de la mesure de la température de l'ensemble de la plage de;
- la calibration énergétique du calorimètre n'est d'habitude réalisée qu'une seule fois par le fabricant. Elle est réalisée par application de l'effet Joule, à l'aide d'un dispositif externe connecté à l'appareil, permettant de générer une quantité de chaleur connue. Cette procédure permet d'étalonner la mesure de la chaleur échangée par le calorimètre.

L'incertitude selon les informations données par le fabricant est de ± 200 µW associé au flux thermique et de ± 0.2K pour la température ce qui a été confirmé par des travaux récents du laboratoire [9]. Dans cette étude, lors des mesures de la capacité calorifique, le butanol est utilisé comme substance de référence [9, 10], choisi pour ses propriétés thermiques relativement proches des liquides ioniques et de celles attendues pour le type de solvant mesuré.
Les mesures effectuées sont ensuite traitées par le logiciel Calisto qui permet de déterminer directement la capacité calorifique spécifique selon la formule suivante [7] :

$$C_{\mathrm{ps}} = \frac{Q_{\mathrm{s}} - Q_{\mathrm{blank}}}{\mathrm{Q}_{\mathrm{ref}} - Q_{\mathrm{blank}}} \times \frac{m_{\mathrm{ref}}}{m_{\mathrm{s}}} \times C_{\mathrm{ps,ref}} \qquad (13)$$

avec Q_s le flux de chaleur mesuré de l'échantillon, Q_{blank} le flux chaleur mesuré de la référence à vide (bruit de fond), Q_{ref} le flux de chaleur mesuré de la référence, m_{ref} la masse de la référence, m_s la masse de l'échantillon et $C_{ps,ref}$ la capacité calorifique de la référence.

III.2. Transitions de phase

Les calorimètres à balayage peuvent également être utilisés pour la détermination des transitions de phase, à une température et une pression caractéristiques. Thermodynamiquement, une transition de phase correspond au point où les deux phases

coexistent à l'équilibre et où l'énergie de Gibbs du système est minimisée. On parle alors de température de transition T_{trs}.

L'analyse thermique différentielle avec un calorimètre différentiel à balayage permet également de déterminer une transition de phase grâce à un pic endo/exothermique sur un thermogramme (voir Figure 3).

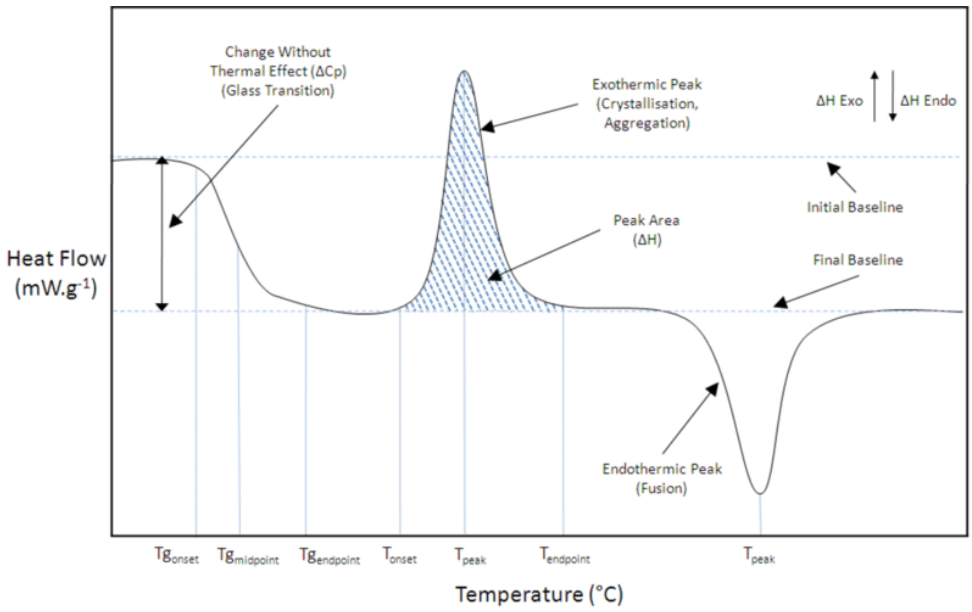


Figure 3 : Exemple de thermogramme DSC (flux thermique en fonction de la température) sur des protéines de lactosérum [11]

Les transitions de premier ordre comme la fusion et la cristallisation se manifestent par un pic net dans le signal DSC, correspondant à un changement d'enthalpie, qui est différent de zéro, ainsi qu'à un changement de volume. A l'inverse, les transitions dites de second ordre comme les transitions vitreuses ne présentent pas de variation d'enthalpie brutale, mais une variation continue de la capacité calorifique.

III.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps dans une atmosphère contrôlée [12]. Cette méthode est particulièrement utilisée et étudiée pour comprendre des phénomènes thermiques tels que la perte ou le gain de matière (déshydration, décomposition thermique, oxydation ou encore évaporation de solvants).

Le principe de l'ATG repose sur un dispositif comprenant une balance thermique de haute précision couplée à un four programmable. L'échantillon est placé dans un creuset et soumis à une rampe de température prédéfinie. Toute variation de masse est enregistrée en continu, ce qui permet d'obtenirune courbe de perte de masse en fonction de la température.

Nous avons ainsi pu déterminer la température de dégradation des échantillons, évaluer la stabilité thermique des liquides ioniques et en déterminer la teneur en eau.

III.2.2. Mesure de la densité

La densité est une propriété physique qui caractérise un fluide ou un matériau, reliant sa masse et le volume qu'elle occupe :

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad (14)$$

avec ρ la densité, m la masse et V le volume du corps.
La densité dépend de la température et de la pression. Elle peut être mesurée par diverses techniques expérimentales : par déplacement de fluide (poussée d'Archimède), par pycnométrie [13] ou encore par flottation magnétique ou gravimétrique [14]. Pour mesurer la densité des liquides, la densimétrie à tubes en U oscillants (ou vibrants) [15] peut être employée ; le principe de mesure repose sur la mise en place du liquide dans un tube en forme de U maintenu en vibration. La fréquence de vibration est alors reliée à la densité du liquide mesuré.
Les densimètres à tubes en U oscillants sont souvent couplés àdes cellules permettant de mesurer la vitesse du son par des méthodes acoustiques [16]. Les mesures de vitesse du son sont généralement réalisées à l'aide d'un dispositif ultrasonique, où des impulsions sont émises et la propagation du son dans le fluide est précisément déterminée. La vitesse du son est un paramètre thermophysique important car elle permet de caractériser la capacité d'un milieu à transmettre une perturbation mécanique. De ce fait, elle est directement liée à la densité du fluide et à sa compressibilité isentropique :

$$v = \sqrt{\frac{K_s}{\rho}} \qquad (15)$$

avec K_s le module de compressibilité isentropique, ρ la densité, v la vitesse du son dans le milieu.

Le module K_s exprime une résistance du fluide à une compression adiabatique c'est-à-dire sans échange de chaleur. Cette relation traduit le fait qu'un fluide dense et peu compressible transmet une onde plus rapidement qu'un fluide peu danse ou facilement compressible. La vitesse du son et la densité sont donc liées.

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé l'appareil DSA 5000 M (Anton Paar) pour mesurer la parallèlement la densité et la vitesse du son. L'appareil est composé de deux cellules de mesure distinctes, un tube en U oscillant pour la densité ainsi qu'une cellule ultrasonique pour la vitesse du son. Le tube et la cellule sont remplis de l'échantillon. L'excitation du tube à sa fréquence caractéristique fait osciller le tube qui va modifier la fréquence émise due à la masse volumique du fluide. L'opération est répétée plusieurs fois, le système utilisé est une mode d'excitation pulsée qui fait que le tube excité est laissé en oscillation libre, ce qui permet une meilleure stabilité et une réduction des erreurs dues à la viscosité [17].

La densité est obtenue à partir d'une formule qui relie la période d'oscillation du tube avec celle d'un oscillateur de référence, selon l'équation suivante [18] :

$$\rho = A \cdot PQ^2 \cdot f_1 - B \cdot f_2 \qquad (16)$$

avec ρ la densité mesurée, PQ la période d'oscillation du tube divisée par la période d'oscillation de l'oscillateur de référence, f_1 et f_2 le facteur de correction pour la température, la viscosité et la non-linéarité, A et B des constantes spécifiques de l'instrument.

La cellule de mesure de la vitesse du son est équipée d'un transmetteur ultrasonore et d'un récepteur. Une impulsion acoustique de fréquence connue est émise à travers l'échantillon, le temps de vol de l'onde permet de calculer la vitesse du son selon l'équation suivante [17] :

$$v = \frac{L_0 \cdot \left(1+1.6 \cdot 10^{-5}\right) \cdot \Delta T}{Tof - c} \qquad (17)$$

avec v la vitesse du son dans le milieu, L_0 la longueur du chemin du son mesuré, ΔT la déviation de température à partir de 20°C, *Tof* le temps de vol c'est-à-dire le temps de trajet de la pulsation et c un terme correctif pour les retards électroniques (dus à la température, à l'effet dispersif et à la diffraction).

L'appareil a été étalonné à l'aide d'eau distillée dégazée ainsi que de dodécane et de tétrathylène qui sont des standards dont les densités diffèrent pour couvrir une large gamme de valeurs jusqu'à une haute densité [17]. Ces standards sont fournis par H&D Fitzgerald Ltd [18]. Avant les mesures, l'eau distillée et désionisée a été dégazée par ébullition dans un Erlenmeyer, tandis que les autres échantillons et les standards ont été dégazés dans un bain à ultrasons. Des études antérieures menées par Kovács et Linek [19, 20] ont montré que 15 minutes suffisent généralement pour dégazer des liquides de faible viscosité. Pour une précision optimale des mesures, il est également recommandé de préchauffer les échantillons à une température légèrement supérieure à la température de mesure.

La densité peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\rho = A\tau^2 - B + \rho(\eta) \qquad (18)$$

avec τ la période mesurée, $\rho(\eta)$ la correction de viscosité appliquée uniquement pour les liquides ayant une viscosité significative et A et B les paramètres déterminés par l'étalonnage de l'instrument avec des liquides étalons de faible viscosité.

III.2.3. Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique, notée σ, est une propriété de transport qui définit la capacité d'un système à transporter une charge. Dans le cas des liquides ioniques, la conductivité est fortement influencée par la structure, la viscosité et les interactions ioniques présentes dans le liquide pur ou en solution diluée. Il est également possible d'obtenir des informations sur les interactions ion-ion entre l'anion et le cation.

Le comportement de la conductivité en fonction de la température suit généralement une évolution non linéaire avec la température, contrairement aux électrolytes classiques qui obéissent souvent au modèle d'Arrhénius exprimé par cette equation [21] :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \qquad (19)$$

avec σ la conductivité électrique, σ_0 le facteur pré-exponentiel, représentant la conductivité dans la limite où la température tend vers l'infini, E_a l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température.
Les liquides ioniques purs présentent une dépendance plus complexe qui peut être mieux décrite par le modèle de Vogel-Tamman-Fulcher [22] :

$$\sigma = A \cdot e^{\left(-\frac{B}{T-T_0}\right)} \qquad (20)$$

avec A une constante, B l'énergie d'activation apparente et T et T_0 les températures absolue et divergente. Bien que celui-ci est à l'origine dérivé pour décrire la viscosité des liquides non-Arrhéniens en fonction de la température, il peut être adapté pour représenter la conductivité ionique dans certains systèmes, en raison de l'analogie entre mobilité ionique et viscosité.Cette expression est typique des systèmes désordonnés et vitreux où la mobilité ionique est fortement couplée à la dynamique du réseau [22], cependant la température peut exercer une influence importante sur la conductivité tout comme l'eau en tant que co-solvant [22].

III.2.4. Mesure de la viscosité

La viscosité est une propriété de transport qui traduit la résistance d'un fluide à l'écoulement. Elle représente la capacité d'un liquide à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur lors d'une déformation. En régime laminaire, la viscosité dynamique notée η est reliée au gradient de vitesse et au stress de cisaillement selon la loi de Newton. Un fluide est dit newtonien si cette relation est linéaire, c'est-à-dire que si la viscosité dynamique est constante quel que soit le taux de cisaillement appliqué [23].

Les liquides ioniques présentent généralement un comportement newtonien même s'ils possèdent une viscosité plus élevée que les solvants classiques. Cette viscosité importante est due aux interactions ioniques telles que les liaisons hydrogènes, les interactions de Van der Waals ou les forces de Coulomb [23]. Certains liquides ioniques peuvent toutefois présenter un comportement non newtonien, notamment en cas de taux de cisaillement élevés ou de conditions expérimentales particulières [24]. Ceci peut être dû à un réarrangement interne ou à des phénomènes de friction entre les particules ou bien des transitions d'ordre interne.

D'un point de vue microscopique, des modèles comme celui de Stokes-Einstein relient la viscosité à la diffusion des espèces chargées [25] :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad (21)$$

avec D le coefficient de diffusion de la particule dans le fluide, k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique du fluide et r le rayon hydrodynamique de la particule.
Cette relation permet, dans le cas des ions en solutions diluées, de relier indirectement la conductivité électrique à la viscosité *via* l'équation de Nernst-Einstein [25].

$$\sigma = \frac{nq^2D}{k_BT} \qquad (22)$$

Par ailleurs, la vitesse moyenne v d'un porteur de charge soumis à une force F est donnée par :

$$v = \frac{DF}{k_BT} \qquad (23)$$

avec v la vitesse des porteurs de charge, D le coefficient de diffusion des porteurs de charge dans le milieu, la force F qui s'exerce sur les porteurs de charge, la particule dans le fluide, k_B la constante de Boltzmann et T la température, ce qui relie directement diffusion, mobilité et force appliquée

En conclusion, l'analyse des propriétés thermodynamiques et thermophysiques constitue une étape cruciale pour comprendre en profondeur le comportement des liquides ioniques en vue de leurs applications. En raison de leur structure unique et de la diversité des combinaisons cation/anion, ces composés présentent des comportements qui sont insuffisamment décrits dans la littérature. L'article qui suit décrit les principaux résultats physico-chimiques obtenus sur nos liquides ioniques dérivés de la choline avec notamment la capacité calorifique, la densité, la viscosité, la conductivité électrique et les transitions de phase.

Ces données expérimentales serviront de base à une analyse plus approfondie basée sur l'analyse de quantités molaires partielles et des propriétés d'excès qui permettent de quantifier l'écart au comportement idéal et de mieux comprendre l'influence de la structure moléculaire des liquides ioniques et l'effet du co-solvant eau. Toutes ces données pemettront également de modéliser d'autres propriétées de ces liquides ioniques dérivés de la choline et de comprendre les phénomènes facilitant la dissolution de la biomasse.

IV. Références

[1] A.V. Osipov, Applied Thermodynamics: Collection of Example Problems, Spinger-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, ISBN 978-3-642-01780-3.
[2] P. Aktins, J. de Paula, Physical Chemistry, 9th Edition, Published in Great Britain by Oxford University Press, 2010.
[3] M.S. Souvenir-Zafindrajaona, S. Nadir, J.-P. Mbakidi, V. Jandova, M-A Ndong, V. Lequart, P. Martin, M. Bendova, S. Bouquillon, J. Mol. Liq. 2025, 429, 127642.
[4] Z. Wagner, M. Bendova, J. Rotrekl, A. Sykorova, M. Canji, N. Parmar, J. Mol. Liq. 2021, 329, 115547.
[5] N. Parmar, M. Bendova, Z. Wagner, J. Jacquemin, Phys. Chem. Chem. Phys. 2022, 24, 22181.
[6] P. J. van Ekeren, chapter 2: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol1: Principles and Practice in M.E. Brown edition, Elsevier, 1998, 75.
[7] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimeter: An Introduction for Practitionners, Springer, 1996 ISBN 3.540-59012-9.
[8] E. Calvet, H. PratRecent progress in microcalorimetry. Elsevier, 2016.
[9] N. Parmar, M. Bendova, Z. Wagner, J. Therm. Anal. Calorim. 2025, 150, 313.
[10] M. Zabransky, Z. Kolska, V. Ruzicka, E.S. Domalski, J. Therm. Anal. Calorim. 2010, 150, 313.
[12] J. Rouquerol, I. Wadsô, T. J. Lever, P. J. Haines, chapiter 2: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol 5: Recent Advances, Techniques and Application in M.E. Brown edition, Elsevier, 2008, 75.
[11] S. Scussat, Simone Structural Impact of Pre-Heating Treatments on Whey Proteins: Biophysical Studies from Macroscopic to Molecular Scale. (Master's Thesis 2011), 10.13140/2.1.4018.4965.
[13] T. Tekac, V. Pusnik, D. Bohinec, Fluid Phases Equilib. 1985, 19, 33.
[14] V. Dohnal, K. Rehak, J. Chem. Thermodyn., 1997, 29, 1237.
[15] J.H Dymond, R. Malhotra, Int. J. Thermophys. 2004, 25, 1135.
[16] V.V. Melent'ev, M.F Bolotnikov, Y. A. Neruchev, J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 4, 1357.
[17] Z. Wagner, M. Bendova, J. Rotrekl, A. Sykorova, M. Canji, N. Parmar, J. Mol. Liq. 2021, 329, 115547.
[18] D. Fitzgerald, H. Fitzgerald, Technical Assesment of the Anton Paar DMA5000 Density Meter, 2000, https://www.density.co.uk/documents/review_of_5000.pdf.
[19] É. Kovács, J. Linek, Chem. Commun. 1999, 64 495.
[20] É. Kovács, K. Aim, J. Linek, J. Chem. Thermodyn. 2001, 33, 33.
[21] J. Vilaa, P. Ginés, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L. M. Varela, O. Cabeza, Fluid Phases Equilib. 2006, 242, 141.
[22] J. Vila, P. Ginés, E. Rilo, O. Cabeza, L.M. Varela, Fluid Phase Equilib. 2006, 247, 32.
[23] A. Shakeel, H. Mahmood, U. Farooq, Z. Ullah, S. Yasin, T. Iqbal, C. Chassagne, M. Moniruzzaman, ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 13586.
[24] A. Piednoir, A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, C. Catherine Barentin, J.Phys.Chem.B 2020, 124, 2685.
[25] B. S. Harrap, E. Heymann, Chem. Rev. 1951, 48, 45.

Résumé article
From experimental data to thermophysical insight: characterizing choline-based ionic liquids using advanced data analysis

Mahasoa-Salina Souvenir-Zafindrajaona, Jean-Pierre Mbakidi, Zdeněk Wagner, Sandrine Bouquillon, Magdalena Bendova

L'extraction de composés à haute valeur ajoutée à partir de la biomasse nécessite l'utilisation de procédés de dissolution efficaces, de préférence dans des conditions douces. Pour y parvenir, les composés utilisés comme solvants doivent, entre autres, être soigneusement caractérisés du point de vue de leurs propriétés physicochimiques et de leur comportement en présence des additifs et/ou impuretés.

Cette étude examine donc les propriétés thermophysiques des liquides ioniques à base de choline et l'impact de l'hydratation sur ces propriétés. Quatre liquides ioniques contenant des anions lactate et lévulinate synthétisés dans le cadre de travaux antérieurs (Souvenir-Zafindrajaona et al. J. Mol. Liq. 2025 Chapitre 1) se sont avérés efficaces pour dissoudre la lignine. Ce travail les caractérise en termes de densité et de capacité thermique isobare à différentes températures et différents niveaux d'hydratation. Effectivement, en raison de la nature hygroscopique de ces liquides ioniques, un contrôle minutieux de la teneur en eau et une extrapolation à une teneur en eau nulle se sont avérés nécessaire. L'eau ici est considérée comme une impureté, mais aussi comme un co-solvant dont la présence peut modifier les propriétés des liquides ioniques étudiés de manière favorable. Les propriétés thermophysiques étudiées dans les systèmes de liquides ioniques en présence de l'eau nous permettent aussi de comprendre l'interaction entre les ions et les molécules d'eau.

Dans cette étude, la densité des liquides ioniques à base de choline a été mesuré par la densimétrie à tube oscillant, tandis que la capacité calorifique a été mesuré par la calorimétrie à balayage. L'extrapolation, ainsi que l'incertitude de mesure et la détection des valeurs aberrantes, ont été réalisées à l'aide d'une approche non statistique robuste basée sur la gnostique mathématique et des polynômes de Lagrange.

L'interaction entre les ions ChIL et l'eau est ensuite discutée sur la base des propriétés molaires apparentes dérivées. Les volumes molaires apparents des lactate et lévulinate de cholinium indiquent une tendance forte vers la formation des liaisons hydrogène entre les anions et les molécules d'eau et le caractère cosmotropique de ces anions. Ce comportement est confirmé par les capacités calorifiques apparentes. Celles-ci ont pu être mesurées pour les esters de cholinium (Chol-C11) avec les anions lactate et levulinate. La différence entre l'influence de l'anion sur la structure de la solution a également pu être confirmée par toutes ces mesures, indiquant l'hydrophilie générale des structures étudiées. Néanmoins, l'anion lévulinate présente un caractère légèrement amphiphile. Ainsi, les liquides ioniques à base de lactate peuvent avoir tendance à renforcer les interactions locales entre les ions et l'eau, tandis que les liquides à base de lévulinate pourraient offrir des environnements solvants plus homogènes.

Cette étude présente ainsi une discussion du rapport entre la structure des liquides ioniques à base de choline et leur hydratation, ainsi qu'une approche nouvelle vers l'extrapolation des propriétés mesurées vers une teneur en eau nulle. Les résultats montrent que les liquides ioniques étudiés ici sont de bons accepteurs de liaisons hydrogène et seront en mesure de rivaliser efficacement avec les liaisons -OH···OH- dans la matière lignocellulosique. À faible teneur en eau, la dissolution ou le gonflement de la biomasse dans ces liquides ioniques peut ainsi être amélioré. Toutefois, à une concentration en eau plus élevée, l'eau dominera le réseau et les liquides ioniques perdront leur pouvoir de dissolution. La connaissance des propriétés des solutions aqueuses des liquides ioniques étudiées ici nous permettra donc de les modifier pour concevoir une dissolution de la lignine optimale.

FROM EXPERIMENTAL DATA TO THERMOPHYSICAL INSIGHT: CHARACTERIZING CHOLINE BASED IONIC LIQUIDS USING ADVANCED DATA ANALYSIS

Mahasoa-Salina Souvenir-Zafindrajaona,[abc] Jean-Pierre Mbakidi,[b] Zdeněk Wagner,[c] Sandrine Bouquillon [b] and Magdalena Bendová*[ac]

Received 15th October 2025 Accepted 13th January 2026 DOI: 10.1039/d5ra07884a rsc.li/rsc-advances

[a]Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6– Dejvice, Czech Republic. E-mail: bendovam@vscht. cz; Tel: +420 22044 4297

[b]Institut de Chimie Moléculaire de Reims UMR CNRS 7312, Université de Reims Champagne-Ardenne, Boîte n° 44, B.P. 1039, F-51687 Reims, France

[c] Institute of Chemical Process Fundamentals CAS, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Prague 6– Lysolaje, Czech Republic

Keywords

Ionic liquids, choline, ester, monocatenar, bolaform, hydroxy acid, keto acid, fatty acid, differential scanning calorimetry, heat capacity, biomass

Abstract

Extracting valuable compounds from biomass requires the use of efficient dissolution processes, preferably at mild conditions. In the present study we examine the impact of hydration on the thermophysical properties of four choline-based ionic liquids (CHILs) that were shown to dissolve lignin efficiently in our previous work. Density and isobaric heat capacity across various temperatures and levels of hydration was measured. Due to the hygroscopic nature of these ionic liquids, careful control of the water content and extrapolation to zero water content were performed to derive their pure-phase properties. The extrapolation as well as the measurement uncertainty and outlier detection was carried out by means of a robust non-statistical approach based on mathematical gnostics. Derived apparent molar properties reveal distinct ion–water interactions, underpinning the role of hydration in modulating CHIL performance. These insights advance the fundamental understanding of CHIL–water mixtures and support their development for sustainable biomass processing and other green chemical technologies.

1. Introduction

Choline-derived ionic liquids have been found to show a pronounced application potential, for example as solvents in one-pot saccharification process combining pretreatment and enzymatic hydrolysis of biomass, influencing the catalytic activity of cellulases,[1] tribology, gas sorption or CO_2 capture,[2,3] or drug delivery,[4,5] to name but a few. Choline acetate was found to be an efficient, inexpensive and bio-based organocatalyst for the hydroboration of several carbonyl compounds,[6] while poly-ionic liquids based on choline were found to significantly improve the performance of LiS battery systems, allowing for a better

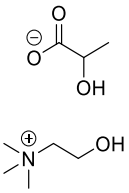
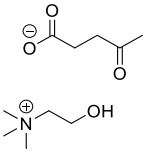
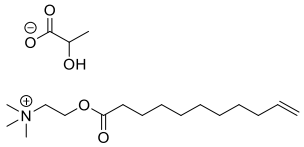
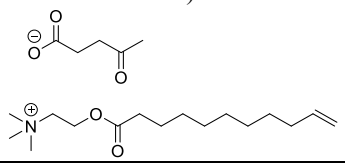
confinement of polysulfide species[7] within the cathodic compartment. In our recent publication,[8] we proposed a novel approach towards synthesis of choline based ionic liquids (CHILs) with lactate and levulinate anions, to facilitate their utilization in green processes, such as the treatment of lignocellulosic mass. We compared a classical cross-metathesis and a microwave-assisted cross metathesis of structures based on choline, monocatenar choline esters and bolaform esters to propose accessible and environ mentally friendly synthetic pathways to obtain these structures. To take the present work further and design a successful process for lignin dissolution, it is essential to understand the physicochemical properties of the studied ionic liquids. The proposed structures with lactate and levulinate anions are inherently hygroscopic. For this reason, it turned out to be necessary to study their mixtures with water. Indeed, as shown by Tanner et al.[9] for choline and geranic acid ionic liquids, water has a pronounced impact on the CHIL properties, ions undergoing reorganization in the presence of water molecules. This is particularly important for the design of processes utilizing ionic liquids in general, and CHILs in particular. For example, hydrated ionic liquids with the addition of salts have been shown to be suitable media for solubilizing and stabilizing proteins. For example, choline and amino acid based ionic liquids were studied by modelling to explore their hydration and specific interactions with NaCl by Kruchinin and Fedotova.[10] In the present work, we found that it was challenging to dry the ionic liquids sufficiently to reduce their water content and to characterize them as pure compounds, due to the presence of highly hygroscopic lactate and levulinate anions. However, measuring their thermodynamic and thermophysical properties as a function of water content enabled us to obtain the properties of pure and hydrated CHILs, covering a range of water concentration present in samples used in real applications, along with a fundamental insight into the interaction between CHIL ions and water molecules via derived apparent molar properties. Additionally, the uncertainty in the density and molar heat capacity values extrapolated to zero water content will be discussed in terms of the influence of property measurement uncertainty and uncertainty in composition determination.

2 Experimental

2.1 Materials and methods

Four choline-based ionic liquids (CHILs) with lactate and levulinate anions synthesized in our previous work[8] were studied and are listed in Table 1. A general synthesis procedure and characterization of the studied CHILs is provided in the Electronic Supporting Material. 1-butanol anhydrous (purity 99.8%, Sigma-Aldrich) was used as received without any additional purification as a calorimetric standard. Throughout the experiments the amount of water in 1-butanol was checked by means of the Karl-Fischer titration and kept lower than 0.075 wt%. In density measurements, tetrachlorethylene and dodecane (H&D Fitzgerald density standards) were used in calibration of the density meter.

Table 1 : Ionic liquids studied in this work

Ionic liquid	Molar mass ($g \cdot mol^{-1}$)	Purification method	Final purity
Choline Lactate (abbr. Cho Lac) 	193.24		> 95 %
Choline Levulinate (abbr.Chol Lev) 	219.28	Liquid/liquid extraction and drying under vacuum	> 95 %
Choline-C11 Lactate (abbr.Chol-C11 Lac) 	359.51		> 95 %
Choline-C11 Levulinate (abbr. Chol-C11 Lev) 	385.55		> 95 %

2.2 Isobaric heat capacity

The isobaric heat capacity as a function of temperature at 0.1 MPa was measured means of the differential scanning calorimetry. A Setaram mDSC 3 Evo microcalorimeter based on the Tian–Calvet principle using batch cells was used. The continuous method with the heating rate of 0.3 K min−1 was used in this work in the temperature range of 8 °C to 30 °C (281.15 K to 303.15 K): the initial and finnal temperatures of the scans being held constant for 20 min in the same way as in ref. 11. The calibration data of 1-butanol that was used as the calibration standard were taken from the monograph by Zábranský et al.[12] The heat capacity was then calculated by means of the Calisto software. The standard and samples of pure ionic liquids, respectively, were prepared into the measuring cell by weighing using a SCALTEC SBC 21 and KERN & Sohn GmbH balances with an accuracy of 1×10^{-5} g. The typical uncertainty of the experimental isobaric molar heat capacity was found in ref.11 to be 1.1 J K^{-1} mol^{-1}. In this work, measurement uncertainty was obtained on data analysis described in Section 3.

2.3 Density

The density as a function of temperature at 0.1 MPa was measured by means of an Anton Paar DSA5000 Density and Sound Velocity Analyzer within the temperature range from (288.15 to 343.15) K. The apparatus was calibrated using degassed redistilled water (r =

(0.997043 ± 0.00001) g cm−3 at T = 298.15 K),13 dodecane standard (r = (0.745566 ± 0.00001) g cm−3 at T = 298.15 K) and a high-density standard tetrachloroethylene (r = (1.61420 ± 0.00001) g cm−3 at T = 298.15 K), all supplied by H&D Fitzgerald Ltd. The apparatus is kept at the experimental temperature within 0.001 K by means of abuilt-in solid-state thermostat. The uncertainty of the device stated by the manufacturer is of 0.00001 g cm^{-3} which was confirmed in our previous work,[11,14] however, due to the large viscosity of the measured CHILs it may be as low as 0.0002 g cm^{-3} as shown in Section 3.

2.4 Sample preparation procedure for choline lactate and choline levulinate

After synthesis, the solvents used during synthesis were removed in vacuo and the purity of the studied ionic liquids was verified by ^{13}C and ^{1}H NMR, IR spectroscopy, and elemental analysis. An AC 250 Bruker and a Bruker Alpha-T FTIR spectrometer were used for 1H and IR spectra of liquid and solid compounds at room temperature, respectively. Elemental analyses (C, H and N) were carried out using a Perkin Elmer 2400 C, H, N, S element analyser. Details of this characterization are given in the SI. The water content was then determined using the Karl-Fischer titration. Usually, the water content after this initial drying ranged between 10 and 15% by mass.

Samples of ionic liquids were then dried under vacuum (*approx.* 2 mbar) to obtain samples with water contents ranging from <1 to 15% by mass. The water content was determined using the Karl Fischer titration after each drying. For samples in which water concentration was higher than 15% by mass, a known mass of water was added to the ionic liquids with a known water content, the mixture was homogenized by stirring, and the water content was then checked again by KF titration.

The studied choline ionic liquids show a large viscosity at room temperature—199 mPa s and 79 mPa s for choline lactate and levulinate, respectively—which made their sampling challenging. Therefore, they were degassed prior to sampling by an ultrasonic bath and heated at 50 °C for 30 minutes to 1 hour to decrease their viscosity. This allowed their efficient sampling for density and heat capacity measurements.

2.5 Sample preparation procedure for choline-C11 lactate and choline-C11 levulinate

For the choline ester based ILs, the above-described procedure had to be modified, due to their high viscosity. To determine the water content of Chol-C11 ionic liquids, a mixture of the ionic liquid with a solvent of known water content was prepared, with a known composition. The overall water content of the mixture was determined by KF titration, after which the water content of the ionic liquid was calculated.

The dry choline esters studied in this work have a viscous oil consistency and are even more viscous at room temperature than the simple choline ionic liquids studied in this work. For this reason, they were first heated for 15 minutes at 50 °C to liquefy them, after which samples with different water contents could be prepared. After that, a defined mass of water was added, and the mixture was heated to 40 °C for 15–30 minutes. The resulting mixture was homogenised by stirring at room temperature for 24 hours. In this work, the specific heat capacity of all the four studied ionic liquids was measured. However, density was only

measured for the Chol Lac and Chol Lev. Although homogenizing the choline ester samples by adding water at higher temperatures and feeding them into the oscillation tube was possible, preventing the formation of bubbles that interfered with the measurements was difficult. Moreover, the samples with higher water contents took on a waxy appearance on cooling to the room temperature. Due to this, it was only possible to prepare samples for heat capacity measurements into the standard batch cells, as the change in viscosity on temperature change appears to have little to no influence on the measurement uncertainty

3 Data analysis

Experimental data are traditionally analyzed by methods of mathematical statistics assuming normal distribution of errors. This assumption is either violated or there are not enough experimental data to either confirm or reject their normality. Our previous works demonstrated this, as illustrated by the analysis of heat capacity data.[15] In certain cases it is impossible to avoid outliers which make statistical data analysis even more difficult. Such data can be analyzed by methods of mathematical gnostics[11,15–17] where no prior assumption on the distribution of measurement errors are needed and the methods are robust, *i.e.* not sensitive to outliers. Marginal analysis of repeated measurements is thus used to detect and remove outliers and to obtain the most probable value of a given data set and to estimate the repeatability of the measurements. Then, to correlate the heat capacities and densities functions of temperature a robust linear regression along a gnostic influence function was used. This enabled us to obtain reliable regression parameters and to derive apparent molar properties discussed in this work. More details on the application of both methods can be found in the recent paper by Parmar *et al*. and references therein.[15] The choice of a polynomial as a regression model is based on an expansion to the Taylor series. There are two different strategies depending on the main purpose, smoothing for interpolation or for extrapolation. Each purpose requires a different strategy for choosing an appropriate polynomial order. If a polynomial is used for interpolation, the order is increased while it improves the residuals. A statistical goodness-of-fit test cannot be used because it assumes normal distribution of errors but the residuals show that this assumption is violated. We should not examine just the sum of squares of residuals as in the *F*-test of χ^2-test but compare individual residuals and *a posteriori* weight resulting from the robust regression. Simple achievement of lowest possible residuals is not the best strategy if stable extrapolation to zero is required. Polynomials are not orthogonal. This means that addition of another parameter changes the values of all parameters estimated by fitting the polynomial of a lower degree. In addition, if too many parameters are used, monotonicity of the dependence is lost and most often a local extremum between zero and the lowest measured concentration occurs. For this reason we stop increasing the polynomial order before the intercept starts changing significantly in which case the intercept would rather reflect the curvature caused by the scattered data. Water mass fraction was thus selected as a concentration unit; a linear model was used for regression of densities and a quadratic model for regression of specific heat capacities. In case of a statistical linear regression using an assumption of normally distributed errors with known variance, the uncertainty of the model parameters can be calculated. This is not that simple if mathematical gnostics is applied. A gnostic distribution function is a nonparametric kernel estimate transformed from the infinite data support to the

finite one. An equation for calculation of uncertainty of the parameters based on the distribution functions of the uncertain data thus cannot be derived. Gnostic distribution functions are available for heat capacities only, as we do not have repeated measurements of densities. Their uncertainties were estimated based on our previous work[18] where the repeatability and viscosity correction are expressed as Type B uncertainty approximated with the normal distribution. Even in this case the statistical formula cannot be used. Regression along an influence function is similar to the method of weighted least squares but the weights are not constant, they are iteratively reweighted. Although the model is linear in parameters, the optimization algorithm is nonlinear. The use of simulation, as outlined in the ref. 14, is necessary. We used 15 sets of pseudorandom data with the gnostic distribution for heat capacities and normal distribution of densities. Together with the original experimental data we obtained 16 sets of parameters. Their marginal analysis than gave their uncertainties. The extrapolated value is equal to the intercept, thus the correlation between the parameters is irrelevant. The total uncertainty budget consists of a random error and an unknown part of a systematic error, the known part of the systematic error was compensated by calibration of the instruments. The random error of the regression parameters were estimated by the above described simulation with the pseudo random sets. The systematic error caused by presence of impurities can be approximated by method suggested by Chirico *et al*.[19] The measured system is considered a pseudobinary mixture of the studied compound and the pseudocomponent consisting of all impurities. Any extensive quantity Z of such a mixture can be expressed as

$$Z = (1 - x)\,Z^* + x\,Z^*(1 \pm d) + Z^E \qquad (1)$$

where Z^* is the value related to the studied compound, δ is a relative deviation between the values for the studied compound and impurities and x is the mole fraction of the impurities. Assuming $Z^E = 0$ we can express the relative systematic error $u_r(Z^*)$ as

$$u_r(Z^*) = \frac{|Z - Z^*|}{Z^*} = x\delta \qquad (2)$$

Chirico *et al*.[19] suggest δ = 0.1 and in our case x ≤ 0.05 for all ILs studied. The relative systematic errors of both molar isobaric heat capacities and molar volumes is 0.005, *i.e.* 0.5%. The density is calculated as M/V_m and thus from application of the error propagation law we get the same relative systematic error for the density. The ± sign in eqn (1) means that we can approximate δ as an absolute value but do not know its sign. The sign is equal for all measure δ values because the error is systematic. If we expressed it as a Type B[20] uncertainty with normal distribution and combined it into all values of the pseudorandom sets, we would increase the spread of the data in an incorrect way. All data should be shifted in the same direction but we do not know whether to increase or decrease them. Regression of the shifted data will affect the intercept only and the intercept is the required value extrapolated to the zero content of water. The combined uncertainty[20] of the extrapolated value is thus obtained by application of the error propagation law. The random errors are independent of the systematic error caused by impurities which means that the covariance is zero. The relative

combined uncertainty is thus a square root of sum of squares of individual relative errors. The random error of the extrapolated density is 0.1%, the relative error of the extrapolated isobaric molar heat capacity is 0.5%. Combining them with the systematic error, 0.5% in both cases, we get 0.5% for r and 0.7% for Cp.

4 Results and discussion

4.1 Volumetric properties

The experimental density data as a function of water mole fraction for choline levulinate and choline lactate (Tables SI-1 and SI-2) were fitted with a linear equation for all the experimental temperatures. Density extrapolated to zero water content obtained from this fit is then listed as a function of temperature in Table 2 and represented in Fig. 1.

	Chol Lac	Chol Lev
T (K)	ρ (g cm^{-3})	ρ (g cm^{-3})
287.15	1.1594	1.1311
289.15	1.1581	1.1298
291.15	1.1568	1.1286
293.15	1.1555	1.1273
295.15	1.1542	1.1261
297.15	1.1529	1.1248
299.15	1.1516	1.1235
301.15	1.1503	1.1223
303.15	1.1490	1.1210
305.15	1.1478	1.1198
307.15	1.1465	1.1185
309.15	1.1452	1.1172
311.15	1.1439	1.1160
313.15	1.1426	1.1146

[a] $u(T) = 0.01$ K, $u(\rho) = 0.0002$ g cm^{-3}.

Table 2 Density of Cho Lac and Cho Lev as a function of temperarure. Values extrapolated to zero water content from measurements of density as a function of water mass fraction[a].

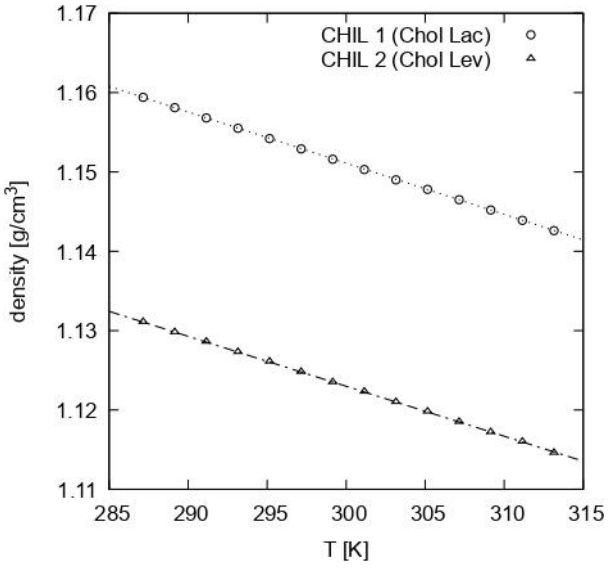


Figure 1 Density of Cho Lac and Cho Lev as a function of temperature. Dara extrapolated to zero water content. Lines representent the data fit with eqn (3).

It appears from the experimental data that the density of both choline-based ionic liquids at zero water content is a linear function of temperature:

$$\rho = A + B \cdot T \quad (3)$$

where parameters A and B were obtained by the robust linear regression along the gnostic influence function and are given for both choline-based ionic liquids in Table 3. The presence of the lactate anion has been demonstrated to result in a higher density of the studied choline-based ionic liquids in comparison to the levulinate anion. This phenomenon can be attributed to a more compact arrangement between the choline cation and a smaller lactate anion. On the other hand, the additional methylene group and the shift from a hydroxyl substituent to a γ-keto group on the levulinate anion seems to create a looser molecular arrangement due to steric effects.

Table 3: Parameters of Eq. 3 ($\rho = A + B \cdot T$)

Ionic liquid	A / g·cm^{-3}	B 10^4/ g·cm^{-3}·K^{-1}	SSE 10^5
Chol Lac	1.3446	−6.449	2.4373
Chol Lev	1.3118	−6.2937	3.9782

Apparent molar volumes of ionic liquids in water and water in ionic liquids are listed in Tables SI-7 to SI-11 and shown in Fig.2 and3 as a function of water mole fraction x_2. They were derived from the experimental density both for the ionic liquids and water in the mixture as

$$V_m^{\varphi}, i = \frac{M_i}{\rho} - \frac{M_s x_s (\rho - \rho_s)}{x_i \rho \rho_s} \quad (4)$$

Where $M_i$and M_s are the molar masses of the solute and solvent, respectively, ρ is the density of the measured solution, ρ_s is the density of the pure solvent, and x_i and x_sa re the mole fractions of the solute and solvent, respectively.

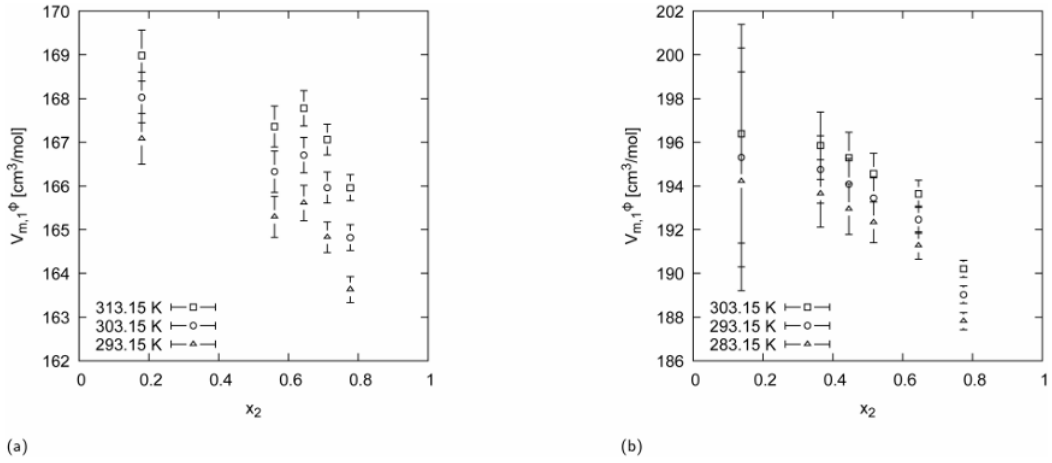


Figure 2 Apparent molar volume of Chol Lac in water (a) and Chol Lev in water (b) as a function of water mole fraction x_2 at different temperatures. Error bars are uncertainties calculated from the combined uncertainty of the measured density extrapolated to zero water content using the law of the propagation of errors.

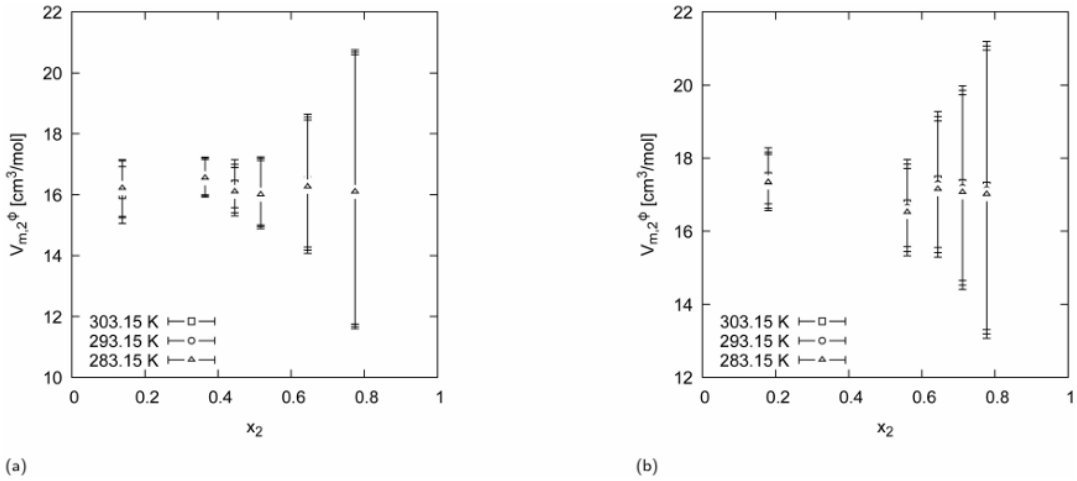


Figure 3 Apparent molar volume of water in Chol Lac (a) and water in Chol Lev (b) as a function of water mole fraction x_2 at different temperatures. Error bars are uncertainties calculated from the combined uncertainty of the measured density extrapolated to zero water content using the law of the propagation of errors.

For the sake of clarity, index "1" will systematically be used for the studied ionic liquids and "2" for water in this work, as they will be inter changeably considered as solute and solvent in the discussion of the experimental data. The apparent molar volume, $V^{\varphi}_{m,1}$ of both Chol Lac (Fig.2a) and Chol Lev (Fig.2b) appears to be slightly lower than their corresponding molar volume and a decreasing function of water mole fraction and temperature. The apparent molar volume of water, $V^{\varphi}_{m,2}$, in choline lactate (Fig.3a) and in Chol Lev (Fig.3b) appears to be a relatively constant function of water content with in the uncertainty of the measurements. Outliers were detected in density datasets for both ionic liquids. Tables SI-1, SI-2 and SI-7 to SI-11 contain all of the measured and derived data, whereas Fig.1 and 2 show datasets with removed outliers. Apparent molar properties are sensitive to both density measurement uncertainty and uncertainty in composition. The uncertainty of the mass fraction of water in the samples was mostly determined by the uncertainty of KF titration measurements and was found to be 0.05 wt.% which translates to approx. 0.015 mole fraction units. The resulting median uncertainty in apparent molar volume of ionic liquids in water was then obtained from the error propagation law as 0.44 mol cm^{-3} and 1.04 mol cm^{-3} for choline lactate and choline levulinate, respectively. However, unknown sample preparation errors may be also reflected in the measurements. For instance, a change in the uncertainty in water content determination by KF titration from 0.05 to 0.1wt% increases the resulting uncertainty in apparent molar volume by approx. 50%. Measurements carried out with great care are therefore required and outliers should be removed from the datasets before obtaining the derived volumetric properties. In addition, the measurement uncertainty in derived properties is also influenced by the presence of impurities as discussed in Section 3. Outliers detected in original datasets on the extrapolation of the data to zero water content were thus removed from the derived data to avoid misinterpretation of the discussed properties. Apparent molar properties in general provide useful insight into solvation of the studied structures in solution. Specifically, the apparent molar volume is a difference between the total volume of the solution and the hypothetical volume the solvent, if it were not affected by the presence of the salt, both per mol of the salt present, and is thus the intrinsic volume of the solvated molecule.[21] The trends

in the measured $V^{\varphi}_{m,1}$, *i.e.* the fact that they are lower than the corresponding molar volume of the pure CHILs and a decreasing function of water content for both CHILs, indicate a shift towards tighter hydration and dense water.[22] The dependence of the apparent molar volume of CHILs on water molality further appears to be linear, indicating an overlapping of hydration shells around the ions resulting in a stronger electrostrictive effect on water molecules per ion.[23]

Indeed, charged groups strongly attract neighbouring water molecules, leading to an increase in local density and smaller partial molar volume of the studied CHILs.[24] Comparing the effect of the anions on the studied apparent molar volume it appears that $V^{\varphi}_{m,1}$ of lactate is larger than that of levulinate. This is in good agreement with the expectation that a smaller anion would have a smaller effective charge density.[21,25,26]

To further quantify these effects and to provide a mechanistic insight into the interaction of the studied CHILs with water, the apparent molar volume for both CHILs in water was then correlated with the Redlich–Rosenfeld–Mayer equation:[27]

$$V_{m,1}^{\varphi} = V_{m,1}^{\varphi\infty} + S_V^{DH}\sqrt{\underline{m_1}} + b_V\underline{m_1} \quad (5)$$

where $\underline{m_1}$ is the molality of the ionic liquid in mol kg^{-1}, $V_{m,1}^{\varphi\infty}$ is the apparent molar volume of the CHIL at infinite dilution, S_V^{DH} is the Debye–Hückel term, and b_V represents the deviation from the Debye–Hückel limiting law. This semitheoretical equation was derived by applying the interionic attraction theory of Debye and Hückel to the concentration dependence of the apparent molar volumes of electrolytes in solution.[28–30]

The theoretical limiting slope S_V^{DH} is a characteristic of the specific solvent for a given electrolyte charge type if the Debye–Hückel theory is obeyed. Thus, for 1:1 electrolytes, the limiting slope for water is 1.85 cm^3 kg$^{1/2}$ mol$^{-3/2}$. However, this equation is also a limiting law, therefore, for the parameters to have the theoretical meaning, the concentrations of the solute should not be higher than 1 mol kg^{-1}.[30] Because the range of molalities of the studied CHILs in this work (15 to 300 mol kg $^{-1}$) cannot be considered as even close to infinite dilution, we decided to consider the parameters of eqn (5) as phenomenological and to optimize all of them. Indeed, as shown by Vosburgh *et al.*,[31] different limiting slopes might be obtained for the electrolytes of the same valency in the same solvent at moderately high concentrations, due to the departure from the Debye–Hückel limiting law. In our case, the effect of relatively large ions and possibly weak electrolytes should also be taken into account. However, approximates of the limiting apparent molar volumes that are equal to partial molar volumes at infinite dilution, and a tentative insight into the interactions between the ions and water molecules may still be obtained using Redlich–Rosenfeld Mayer equation, especially considering that the parameters of the equation were obtained by the robust regression along the gnostic influence function which provides reliable fits for a number of different datasets and regression conditions.

Table 4 : Parameters of the Redlich–Rosenfeld–Mayer equation

T (K)	$V_{m,1}^{\varphi,\infty}$ (mol cm^{-3})	S_V^{DH} (cm^3 kg$^{1/2}$ mol$^{-3/2}$)	b_V (kg cm^3 mol^{-2})
Chol Lac			
313.15	159.301	2.037	−0.090
311.15	159.052	2.045	−0.090
309.15	158.782	2.058	−0.091
307.15	158.501	2.073	−0.091
305.15	158.225	2.087	−0.092
303.15	157.940	2.103	−0.092
301.15	157.648	2.121	−0.093
299.15	157.351	2.139	−0.094
297.15	157.047	2.159	−0.095
295.15	156.733	2.181	−0.096
293.15	156.412	2.204	−0.097
291.15	156.085	2.229	−0.098
289.15	155.748	2.256	−0.099
287.15	155.400	2.285	−0.100
Chol Lev			
313.15	189.993	0.835	−0.026
311.15	189.736	0.840	−0.027
309.15	189.469	0.846	−0.027
307.15	189.201	0.854	−0.027
305.15	188.921	0.863	−0.027
303.15	188.635	0.874	−0.028
301.15	188.340	0.887	−0.028
299.15	188.042	0.901	−0.029
297.15	187.743	0.914	−0.029
295.15	187.439	0.928	−0.030
293.15	187.130	0.943	−0.030
291.15	186.819	0.959	−0.031
289.15	186.509	0.974	−0.031
287.15	186.192	0.990	−0.032

The parameters of the Redlich–Rosenfeld–Mayer equation (eqn(5)) are then summarized for all the measured temperatures in Table 4. The limiting apparent molar volumes range between 155 and 159 cm ^{3} mol^{-1} and 186 and 190 cm^3 mol^{-1} for choline lactate and choline levulinate, respectively. This is in agreement with the finding that the apparent molar volumes of the studied CHILs are lower than their respective pure molar volumes. Apparent densities of both ILs can then be approximated from these values *e.g.* at 293.15 K as $M_1/ V^{\varphi}_{m,1}{}^{\infty}$ to be ≈1.24g cm^{-3} and ≈1.17gcm^{-3} for the choline lactate and choline levulinate, respectively, pointing towards a better and tighter hydration of the choline lactate, *i.e.* the CHIL with a smaller and more hydrophilic anion. The limiting Debye–Hückel slopes range between 2.04 and 2.29 m^3 kg$^{1/2}$ mol$^{-3/2}$ and 0.84 and 0.99 m^3 kg$^{1/2}$ mol$^{-3/2}$ for choline lactate and choline levulinate, respectively. Based on those values, it could be hypothesized that choline levulinate presents a less ideal behaviour than lactate and weaker long-range interactions between the ions and water molecules. This is somewhat supported by the obtained values b_V parameter, representing the deviation from the Debye–Hückel law ·that then appear to show weakly negative values, approx. three times more negative for choline lactate. Strongly negative values of b_V being tied to hydrophobic electrolytes [32] and to mutual salting out of the ions,[33] the present values seem to corroborate the observed weakly hydrophilic behaviour of the studied CHILs, choline levulinate showing a slightly more amphiphilic character. Further refinement of the understanding of hydration of the studied CHILs is brought by the apparent molar volume of water, $V^{\varphi}_{m,2.}$ In both Chol Lac and Chol Lev, the apparent molar volume

appears to take on a relatively constant value within the measurement uncertainty (1–1.5cm^3 mol^{-1}, median), pointing towards an amphiphilic (or weakly hydrophilic) character of both anions. The added water thus behaves like bulk solvent, producing little net change in per-mole contributions. The local packing environment thus seems to stabilize quickly; the electrostriction effect being already saturated at very low water mole fraction. Considering these observations, both anions thus exhibit weakly hydrophilic characteristics and structure making behaviour, with Chol Lev showing slightly more amphiphilic character. Such differences have clear implications for solvent performance in biomass-processing applications: lactate-based CHILs may tend towards stronger local ion–water interactions, while levulinate-based CHILs could afford more homogeneous solvent environments. Indeed, as discussed by Reynolds,[34] the apparentmolarvolumevaluescanbelinkedtoLewisacidity/basicity inthesolution, structure making ions being considered as stronger Lewis acids than the water molecules that they are displacing. Consequently, they are good hydrogen bond acceptors and will be able to compete effectively with –OH··· OH– bonds in lignocellulose. At small water content, dissolution or swelling of biomass in CHILs may be improved, however at higher water concentration, water will dominate the network and CHILs will lose their dissolution power.

4.2 Isobaric heat capacity

The experimental isobaric molar heat capacity for Chol Lac, Chol Lev, Chol-C11Lac, and Chol-C11Lev as a function of water mass fraction x_2 (Tables SI-3 to SI-6) were fitted with a quadratic equation (Table 5) for all the experimental temperatures (see Data analysis section for more details). As the primary out put of the heat capacity measurements is the specific heat capacity, extrapolation to zero water content was obtained by fitting the specific heat capacity, rather than the molar heat capacity, as a function of the water mass fraction. The calculated molar heat capacity at zero water content is then listed as a function of temperature in Table 6 for Chol Lac, Chol Lev, Chol-C11 Lac and Chol-C11 Lev and represented in Fig. 4. Molar heat capacity as a function of temperature and water content is then listed for all the studied CHILs in Tables SI-3 to SI-6. The extrapolated heat capacity data were then fitted with a linear equation

$$C_{pm} = a + b \cdot T \qquad (6)$$

except for Chol-C11 lactate for which a fit with a polynomial of the third order was found to provide the best fit

$$C_{pm} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (7)$$

Table 5 : Parameters of eqn (6) and (7)

CHIIL	a (J K^{-1} mol^{-1})	b (J K^{-1} mol^{-1} K^{-1})	c (J K^{-1} mol^{-1} K^{-2})	d (J K^{-1} mol^{-1} K^{-3})	SSE
Chol Lac	314.750	0.324			8.11 × 10−7
Chol Lev	318.692	0.437			2.20 × 10−5
Chol-C11 Lac	0.101	9.815	−0.050	0.000086	1.50 × 10−4
Chol-C11 Lev	6.879	2.6429			2.67 × 10−6

Table 6 : Heat capacity of Chol Lac and Chol Lev as a function of temperature. Values extrapolated to zero water content from measurements of heat capacity as a function of water mass fraction[a]

	Chol Lac	Chol Lev	Chol-C11 Lac	Chol-C11 Lev
T (K)	C_{pm} (J K^{-1} mol^{-1})	C_{pm} (J K^{-1} mol^{-1})	C_{pm} (J K^{-1} mol^{-1})	C_{pm} (J K^{-1} mol^{-1})
283.15		441.52	730.85	755.53
284.15		442.86	737.75	758.35
285.15	407.08	443.23	742.71	760.47
286.15	407.49	443.60	745.30	762.89
287.15	407.74	444.02	748.07	764.63
288.15	408.06	444.66	751.27	765.98
289.15	408.35	445.05	754.54	771.45
290.15	408.78	445.53	758.24	771.37
291.15	409.11	444.66	760.00	773.87
292.15	409.42	446.13	760.15	778.15
293.15	409.73	446.63	762.48	780.54
294.15	410.89	447.55	764.97	784.93
295.15	411.10	447.88	768.13	786.66
296.15	411.42	448.30	770.97	789.52
297.15	411.75	448.62	774.28	792.06
298.15	412.13	449.02	776.72	795.06
299.15	412.43	449.44	780.46	798.15
300.15	412.70	449.72	785.10	800.19
301.15	413.04	450.27	791.17	803.66
302.15	413.36	450.47	799.01	804.89
303.15	413.66	451.02	809.08	809.82

[a] $u(T) = 0.01$ K, $u(C_{pm}) = 0.1$ J K^{-1} mol^{-1}.

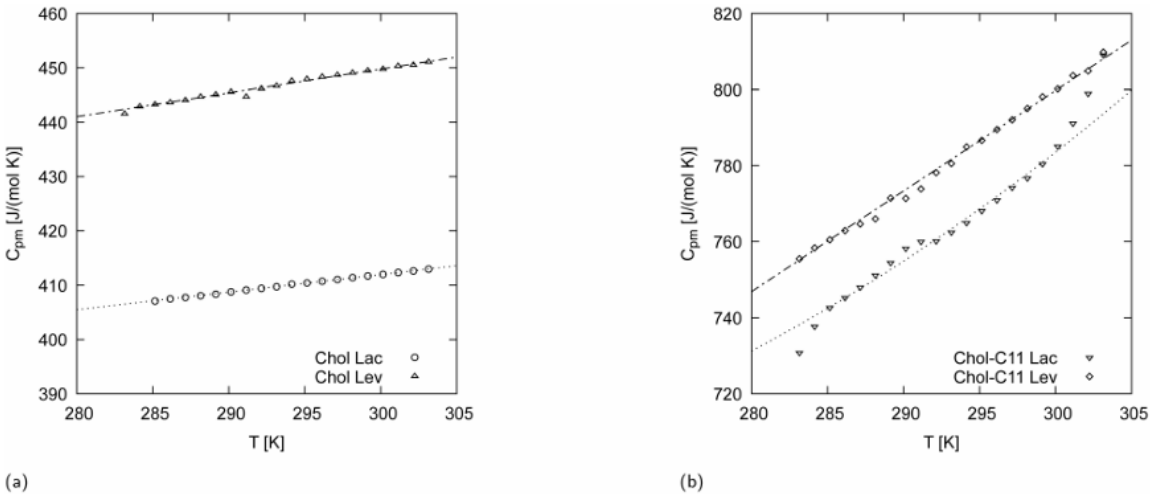


Figure 4 Heat capacity of Chol Lac and Chol Lev (a), and Chol-C11 Lac and Chol-C11 Lev (b) as a function of temperature. Data extrapolated to zero water mass fraction. Lines represent the data fit with eqn (6) and (7)

Although the cubic equation does not seem to describe the hea tcapacity of Chol-C11 lactate accurately, higher-order polynomials did not provide an overall better fit. A polynomial of the sixth order was found to provide a seemingly more accurate description of the data using a regression along the gnostic influence function, however, extrapolation to higher and lower temperatures outside the experimentally studied range does not appear to be thermodynamically sound. Indeed, as stated by Zábranský *et al*.,[12] third-order polynomials are usually sufficient to describe heat capacity as a function of temperature and it is preferable to sacrifice some of the fit accuracy for the sake of a meaning ful extrapolation. The equation parameters were again optimized using the robust regression a long a gnostic influence function, providing us with a reliable fit. Apparent molar heat capacity listed in Tables SI-13 to SI-18 and shown in Fig.5 and 6 was then derived from the experimental data for the ionic liquids and water as

$$C_{pm,i}{}^{\varphi} = \frac{C_{pm} - x_i C_{pm,s}}{1 - x_i} \qquad (8)$$

Where C_{pm} is the molar heat capacity of the studied mixture, x_i is the molar fraction of the solute, $C_{pm,s}$ is the molar heat capacity of the pure solvent. The same convention as for the apparent molar volumes in denoting CHILs with the index "1" and water with index "2" was used for apparent heat capacities. It should be noted that heat capacities do not reflect interaction energies between the solute and solvent molecules in themselves, but rather the temperature derivatives of these quantities.

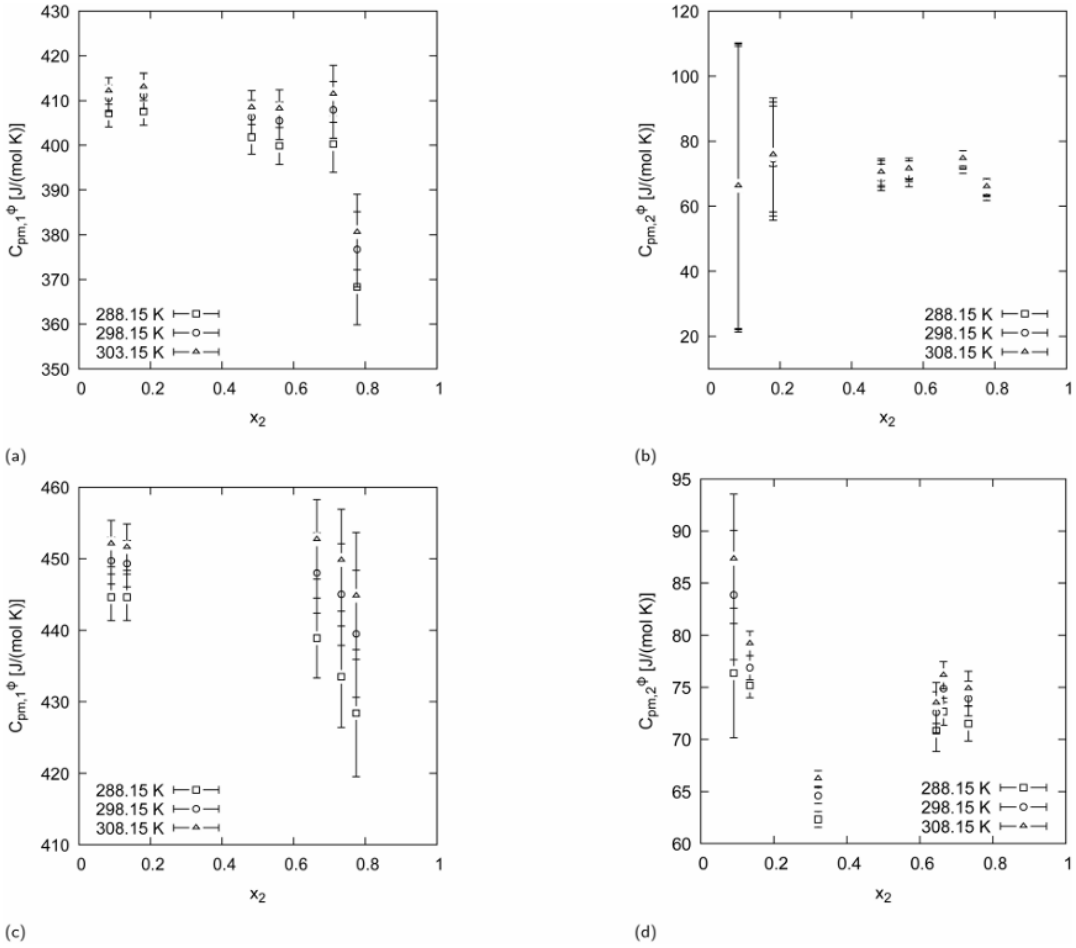


Figure 5 Apparent molar heat capacity of Chol Lac in water (a), water in Chol Lac (b), Chol Lev in water (c), and water in Chol Lev (d) at several temperatures and as a function of water mole fraction x_2.

It appears from the present data that the derived $C_{pm,1}{}^{\varphi}$ show large positive values close to the corresponding molar heat capacity of the pure CHIL and a relatively constant function over a large range of the water content for Chol Lac and Chol Lev (Fig. 5a and c, respectively), Chol Lev being a slowly decreasing function of water content. This corroborates our finding that both choline ionic liquids are hydrophilic,[22] indicating strong ion–water interactions that suppress fluctuations in the hydration shell. This lowers the system's ability to absorb heat at constant pressure and is characteristic of "constraining" hydration, where solvent molecules lose configurational freedom. The increasingly tighter hydration (especially at low water mole fractions) thus reduces the incremental heat capacity. To estimate the derivative $C_{pm,1}{}^{\varphi}$ with

respect to temperature, the apparent molar heat capacities were then fitted with a linear equation

$$C_{pm,i}{}^{\varphi} = i + s \cdot T \quad (9)$$

where the parameters i and s take on a purely empirical meaning, the latter being equal to $\left(\frac{\partial C_{pm}{}^{\varphi}}{\partial T}\right)_P$ and are summarized in Table SI-19 of. It appears that $C_{pm,1}{}^{\varphi}$ is an increasing function of temperature for all the four CHILs studied in the present work. Matakhadze *et al.*[35] discuss the apparent molar heat capacity derivatives with respect to temperature in terms of solute hydrophobicity or hydrophilicity, linking positive $\left(\frac{\partial C_{pm}{}^{\varphi}}{\partial T}\right)_P$ to hydrophilic solutes. $C_{pm,1}{}^{\varphi}$ of choline levulinate then appears to be a more quickly increasing function of temperature than that of choline lactate, which is in agreement with its slightly amphiphilic character. The apparent heat capacity of water, $C_{pm,2}{}^{\varphi}$, in choline lactate is then a slowly decreasing function of water content (Fig. 5b), whereas for choline levulinate, $C_{pm,2}{}^{\varphi}$ appears to take on an almost constant value (Fig. 5d). In both cases the values are close to the molar heat capacity of pure water. This reflects the behaviour observed in apparent molar volumes, confirming the hydrophilic nature of both anions, with levulinate showing a more amphiphilic character.

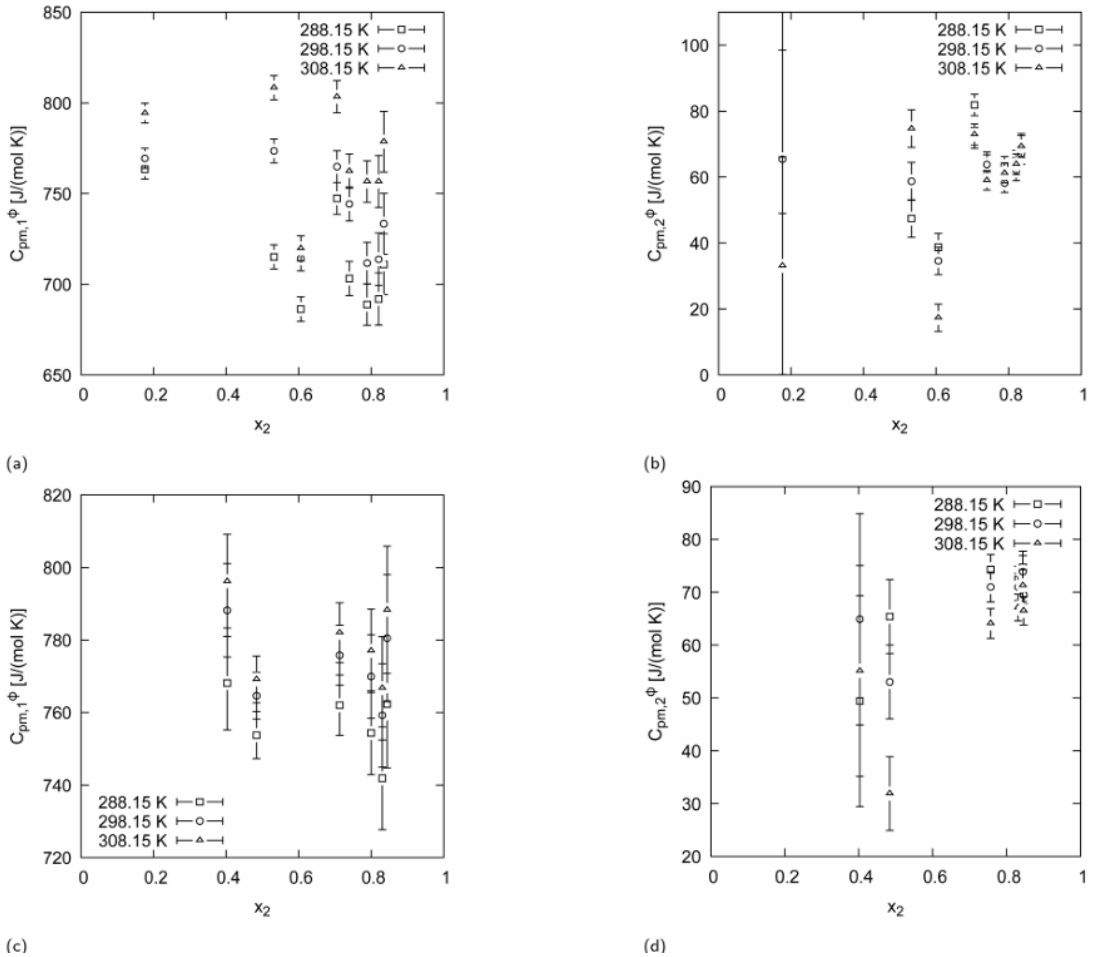


Figure 6 Apparent molar heat capacity of Chol-C11 Lac in water (a), water in Chol-C11 Lac (b), Chol-C11 Lev in water (c), and water in Chol-C11 Lev (d) at several temperatures and as a function of water mole fraction x_2.

The situation appears to be more complex in Chol-C11 CHILs (Fig. 6). Similarly to choline levulinate and choline lactate, $C_{pm,1}{}^{\varphi}$appears to show large positive values that are higher than the corresponding "dry" ionic liquid molar heat capacity, a weak dependence on the water content, and a posi tive derivative of the apparent molar heat capacity with respect to temperature (Fig. 6a and c, respectively, and Table SI-19). At the same time, the apparent molar heat capacity of water, $C_{pm,2}{}^{\varphi}$, in both Chol-C11 CHILs appears to show a very weak concentration dependence within the measured concentration range (Fig. 6b and d). This points to a more rigid arrangement on the molecular level. The bulky Chol-C11 cation shows an amphiphilic character, with a localized headgroup that strongly interacts with water, through electrostatic forces and hydrogen bonding via ether/ester groups. The hydrophobic long alkyl chain is hydrophobic then excludes water, forcing structuring around it through low configurational entropy. Water molecules near the charged head are tightly bound, while around the alkyl chain, water is structured into "clathrate-like" cages, which reduces the number of accessible microstates.[36] Considering the influence of the anion on the solution molecular structure it appears that the combination of the slightly amphiphilic levulinate with the amphiphilic cation is reflected in the stronger concentration dependence of $C_{pm,1}{}^{\varphi}$than for in the Chol-C11 Lac, indicating a more homogeneous solution structure. It should be noted that because of the large difference between the heat capacity of the pure CHILs and water, the uncertainty of the apparent molar heat capacity shows a strong dependence on the water content, ranging between 5 and 9 J K^{-1} mol^{-1} for Chol Lac and Chol Lev, respectively, and 5 and 17 J K^{-1} mol^{-1}, respectively, for Chol C11 Lac and Chol-C11 Lev. The sensitivity to the uncertainty in water content determination is then similarly pronounced as in apparent molar volumes discussed above. This means a discussion of the influence of the water content on the hydration properties of the studied mixtures using heat capacity data from this work may be considered as purely tentative.

5 Conclusions

An analysis of the volumetric and thermal properties of four choline-based ionic liquids that differ in structure and level of hydration is provided in the present work. Estimates of the density and molar heat capacity of the studied CHILs were obtained using advanced data analysis by extrapolation from hydrated samples. The data analysis applied in this work shows the importance of a careful determination of the uncertainty budget in determining of derived thermophysical properties, such as apparent molar properties. This is especially important for hygroscopic and viscous compounds such as the CHILs studied in this work, that present additional difficulties on sample preparation. The importance of a judicious choice of the extrapolation methods, extrapolating functions, and concentration units is also discussed. Indeed, the curvature of the function from which the extrapolated values should be obtained must be taken into account to obtain reliable and physically meaningful extrapolated values. The obtained results show and quantify the significant impact of water on the thermophysical behaviour of CHILs. The apparent molar volumes derived from the measured densities of Chol Lev and Chol Lac CHILs show a pronounced hygroscopicity, pointing towards an amphiphilic behaviour of the levulinate CHIL. The apparent molar heat capacities then bring and additional possible interpretation of the hydration of the studied CHILs,

although it must be noted that the uncertainty of the measurements allow only for a tentative discussion of the present systems. The present results then open further avenues for the application of the studied CHILs in environmentally friendly processes, especially in biomass treatment. The insights gained here enhance our fundamental understanding of CHIL–water interactions deserve to be explored in future works, especially as to the transport properties of the present CHILs. A broader application of CHILs in sustainable chemical technologies may then be possibly developed. The present study will therefore be further developed in a subsequent article in which the relationship between the CHIL structure and hydration will be discussed in the light of acoustic and transport properties with the support of molecular simulations.

Author contributions

Magdalena Bendová (conceptualisation, project funding, supervision, data analysis, draft writing and editing), Zdeněk Wagner (data analysis), Sandrine Bouquillon (conceptualisation, supervision, project funding, draft writing and editing), Mahasoa-Salina Souvenir-Zafindrajaona (synthesis of the compounds, data acquisition), Jean-Pierre Mbakidi (supervision, synthesis).

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Data availability

Due to the large amount of raw data it is impossible to include all the experimental data in the manuscript. These data will be made available on demand. The robust non-statistical data analysis by means of mathematical gnostics was carried out by in-house Octave codes that may also be provided on demand, as well as the entirety of the extrapolation results. Supplementary information: Tables SI1–SI19 as an Excel □le and details of synthesis of the studied ionic liquids. See DOI: https://doi.org/10.1039/d5ra07884a.

Acknowledgements

This work was supported by the URCA and the Barrande Fellowship of the French Government (PhD of M. S. S. Z.), and the FEDER for material funds. M. B. gratefully acknowledges funding from the Czech Ministry of Education, Youth and Sports Mobility project no. 8J21FR0027.

References

1. K.K. Chan, K.J. Yong, Y.K. Ho, T.Y. Wu an dC. W. Ooi, Int. J. Biol. Macromol., 2025, 307, 141697.
2. A.R. Shaikh, A. Grillo, M.C. D'Alterio, J.J. Pajski, S.I. Amran, H. Karim, M. Chawla, G. Talarico, A. Poater and L. Cavallo, J. Mol. Liq., 2025, 424, 127084.
3. B. L. Gadilohar and G. S. Shankarling, J. Mol. Liq., 2017, 227, 234–261.

4. Z. Dong, L. Zhang, G. Li, Y. Li, H. He, Y. Lu, W. Wu and J. Qi, J. Controlled Release, 2024, 375, 812–828.
5. X. Li, N. Ma, L. Zhang, G. Ling and P. Zhang, Int. J. Pharm., 2022, 612, 121366.
6. B. Krupa, M. Nowicki, P. Huninik, J. Szyling and J. Walkowiak, ChemRxiv, 2024, DOI: 10.26434/chemrxiv 2024-z8lqq.
7. A. Hern´ andez-S´anchez, J. J. Alcaraz-Espinoza, C. S. Thomas, E. Jim´ enez-Regalado, A. Mayr´ en, I. Gonz´ alez and G. R. S´ anchez, J. Energy Storage, 2025, 106, 114746.
8. M.-S. Souvenir-Za□ndrajaona, S. Nadir, J.-P. Mbakidi, V. Jandov´a, M.-A. Ndong, V. Lequart, P. Martin, M. Bendova and S. Bouquillon, J. Mol. Liq., 2025, 429, 127642.
9. E. E. L. Tanner, K. M. Piston, H. Ma, K. N. Ibsen, S. Nangia and S. Mitragotri, ACS Biomater. Sci. Eng., 2019, 5, 3645 3653.
10. S. E. Kruchinin and M. V. Fedotova, J. Mol. Liq., 2025, 428, 127532.
11. A. Andresov´a, M. Bendov´ a, J. Schwarz, Z. Wagner and J. Feder-Kubis, J. Mol. Liq., 2017, 242, 336–348.
12. M. Zábranský, Z. Kolská, V. Růžička and E. S. Domalski, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2010, 39(1), 013103.
13. F. Spieweck and H. Bettin, Tech. Mess., 1992, 59, 285–292.
14. Z. Wagner, M.Bendová, J. Rotrekl, A. Sýkorová, M. Čanji and N. Parmar, J. Mol. Liq., 2021, 329, 115547.
15. N. Parmar, M. Bendová and Z. Wagner, J. Therm. Anal. Calorim., 2024, 150, 313–325
16. P. Kovanic, Mathematical Gnostics: Advanced Data Analysis for Research and Engineering Practice, CRC Press, 2023.
17. P. Kovanic and M. B. Humber, The Economics of Information (Mathematical Gnostics for Data Analysis), 2015, https:// www.math-gnostics.eu/books/.
18. Z. Wagner, M.Bendová, J. Rotrekl, A. Sýkorová, M. Čanji and N. Parmar, J. Mol. Liq., 2021, 329, 115547.
19. R. D. Chirico, M. Frenkel, J. W. Magee, V. Diky, C. D. Muzny, A. F. Kazakov, K. Kroenlein, I. Abdulagatov, G. R. Hardin, W. E. Acree, J. F. Brenneke, P. L. Brown, P. T. Cummings, T. W. de Loos, D. G. Friend, A. R. H. Goodwin, L. D. Hansen, W. M. Haynes, N. Koga, A. Mandelis, K. N. Marsh, P. M. Mathias, C. McCabe, J. P. O'Connell, A. Pádua, V. Rives, C. Schick, J. P. M. Trusler, S. Vyazovkin, R. D. Weir and J. Wu, J. Chem. Eng. Data, 2013, 58, 2699 2716.
20. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), International Vocabulary of Metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edn, 2008, version with minor corrections, JCGM 200:2012, Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), S´ evres, 2012 https://www.bipm.org/documents/20126/41373499/JCGM_200_2012.pdf/f0e1ad45-d337-bbeb-53a6 15fe649d0ff1, (accessed January 15 2026).
21. Y. Marcus, Biophys. Chem., 2006, 124, 200–207.

22. C. De Visser, W. J. M. Heuvelsland, L. A. Dunn and G. Somsen, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Cond. Phases, 1978, 74, 1159.
23. C. Tondre and R. Zana, J. Phys. Chem., 1972, 76, 3451–3459.
24. M. Lukšič and B. Hribar-Lee, J. Mol. Liq., 2017, 228, 126–132.
25. A. Y. Payumo, R. M. Huijon, D. D. Mansfield, L. M. Belk, A. K. Bui, A. E. Knight and D. K. Eggers, J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 14784–14788.
26. Y. Marcus, Chem. Rev., 2009, 109, 1346–1370.
27. O. Redlich and D. M. Meyer, Chem. Rev., 1964, 64, 221–227.
28. O. Redlich, J. Phys. Chem., 1940, 44, 619–629.
29. O. Redlich and P. Rosenfeld, Z. Elektrochem., 1931, 37, 705 711.
30. F. J. Millero, Chem. Rev., 1971, 71, 147–176.
31. W. C. Vosburgh, L. C. Connell and J. A. V. Butler, J. Chem. Soc., 1933, 933–942.
32. D. Warmińska and M. Śmiechowski, J. Mol. Liq., 2022, 354, 118876.
33. J. Desnoyers and M. Arel, Can. J. Chem., 1967, 45, 359–366.
34. J. G. Reynolds, J. Mol. Liq., 2024, 395, 123824.
35. G. Makhatadze, S. Gill and P. Privalov, Biophys. Chem., 1990, 38,33–37.
36. J. E. Desnoyers, Pure Appl. Chem., 1982, 54, 1469–1478.

CHAPITRE 3

Dissolution de la lignine dans les liquides ioniques biosourcés

I. Introduction

Après avoir conçu une série de liquides ioniques (Chapitre 1) dérivée de la choline et analysé en détails leurs propriétés physicochimiques et thermodynamiques (Chapitre 2), il est désormais essentiel d'évaluer la capacité des liquides ioniques à dissoudre des biopolymères comme la lignine. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la capacité des liquides ioniques à dissoudre la lignine afin d'établir un lien concret entre leur structure moléculaire, leurs propriétés physicochimiques et leur performance de dissolution. Il s'agira également de vérifier si ces performances expérimentales sont cohérentes avec les tendances prédites théoriquement à partir des données obtenues dans les chapitres précédents.

La lignine, ce biopolymère issu de la biomasse lignocellulosique représente un défi en raison de sa structure complexe. L'objectif de ce chapitre est d'examiner la capacité des liquides ioniques à dissoudre la lignine afin d'établir un lien concret entre leur structure moléculaire, leurs propriétés et les performances mais aussi de voir s'il y a une corrélation avec les estimations faites théoriquement.

Pour mieux comprendre les mécanismes de dissolution de la lignine, il est d'abord nécessaire de revenir sur son origine, sa composition chimique et sa structure tridimensionnelle qui sera discutée dans la première partie de ce chapitre. La lignine provient principalement du bois, ce qui lui confère sa rigidité, souvent très présente dans l'écorce du bois [1]. La lignine est le second biopolymère le plus abondant [2] et constitue l'un des trois principaux composants de la biomasse lignocellulosique aux côtés de la cellulose et de l'hémicellulose [2] ; elle est encore largement perçue comme un sous-produit indésirable dans des nombreuses filières industrielles notamment dans l'industrie papetière. Dans ce secteur industriel, l'objectif principal du procédé de pulpage est de récupérer les fractions polysaccharidiques (cellulose et hémicellulose), destinées à la fabrication de papier, en séparant et en éliminant la lignine [3].

La deuxième partie de ce chapitre sera donc consacrée aux différentes formes de lignine issues de divers procédés d'extraction. Parmi les principales lignines obtenues, on retrouve la lignine Kraft, la lignosulfonate, la lignine Organosolv et la lignine alcaline qui seront détaillées ainsi que les méthodes de prétraitement du bois décrites dans la littérature, en particulier avec des liquides ioniques. Une attention particulière sera portée à la façon dont ces solvants interagissent avec les composantes de la lignine pour faciliter la solubilisation de la lignine. La compréhension de ces différentes lignines est en effet essentielle pour envisager leur dissolution et leur transformation chimique. Le choix du type de lignine impacte directement les performances des solvants utilisés notamment des liquides ioniques, pour la production de matériaux, biocarburants ou de molécules. La valorisation de la lignine reste

toutefois un véritable défi en grande partie à cause de sa structure complexe, hétérogène et peu réactive.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre sera dédiée aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'utilisation des liquides ioniques biosourcés préalablement synthétisés pour la dissolution de la lignine Kraft et du bois de Douglas ; nous tenterons de dégager des relations structures/activité.

II. La lignine : Origine et structure

II.1. Origine biologique et rôle dans la plante

II.1.1. Origine biologique

La lignine est un polymère phénolique complexe, produit par les plantes vasculaires (angiospermes et gymnospermes) dans les parois secondaires de leur cellule [2]. Elle résulte de la polymérisation oxydante de trois principaux monomères appelés monolignols [2,4], l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [4]. Ces monomères donnent respectivement naissance aux groupes hydrophényle noté H, guaiacyle noté G et synringyle noté S dans la structure polymérique de la lignine [2,4]. Leur proportion varie selon l'espèce végétale, les gymnospermes contiennent essentiellement des groupes G alors que les angiospermes contiennent à la fois les groupes G et S [4].

La biosynthèse des monolignols s'inscrit dans la voie métabolique des phénylpropanoïdes, dérivés de la phénylalanine, un acide aminé aromatique issu de la voie du shikimate, une voie métabolique clé des végétaux pour la formation des composés aromatiques [2]. Cette voie est catalysée par une série d'enzymes bien caractérisée [2,4], notamment la phénylalanine ammonia-lyase (PAL) qui convertit l'acide aminé en acide cinnamique par une réaction de désamination. L'acide cinnamique est ensuite hydroxylé en acide *p*-coumarique par la cinnamate-4-hydroxylase (C4H) qui est une enzyme à cytochrome P_{450}. Cette molécule est activée sous forme de *p*-coumaroyl-CoA par la 4-coumarate-CoA ligase (4CL). A partir de cette étape, une série de modification enzymatique telle que des réactions d'hydroxylation, de méthylation et de réduction ont lieu, *via* :

- la cofféoyl-CoA O-methyltransferase (CCoAOMT) et férulate 5-hydroxylase (F5H), pour les réactions de méthylation et d'hydroxylation [2,4]
- la cinnamoyl-CoA réductase (CRR) pour réduire les acyl-coA en aldéhyde 4, [2,4],
- la cynnamyl-alcohol déshydrogénase (CAD) qui convertit les aldéhydes en alcools finaux [2,4].

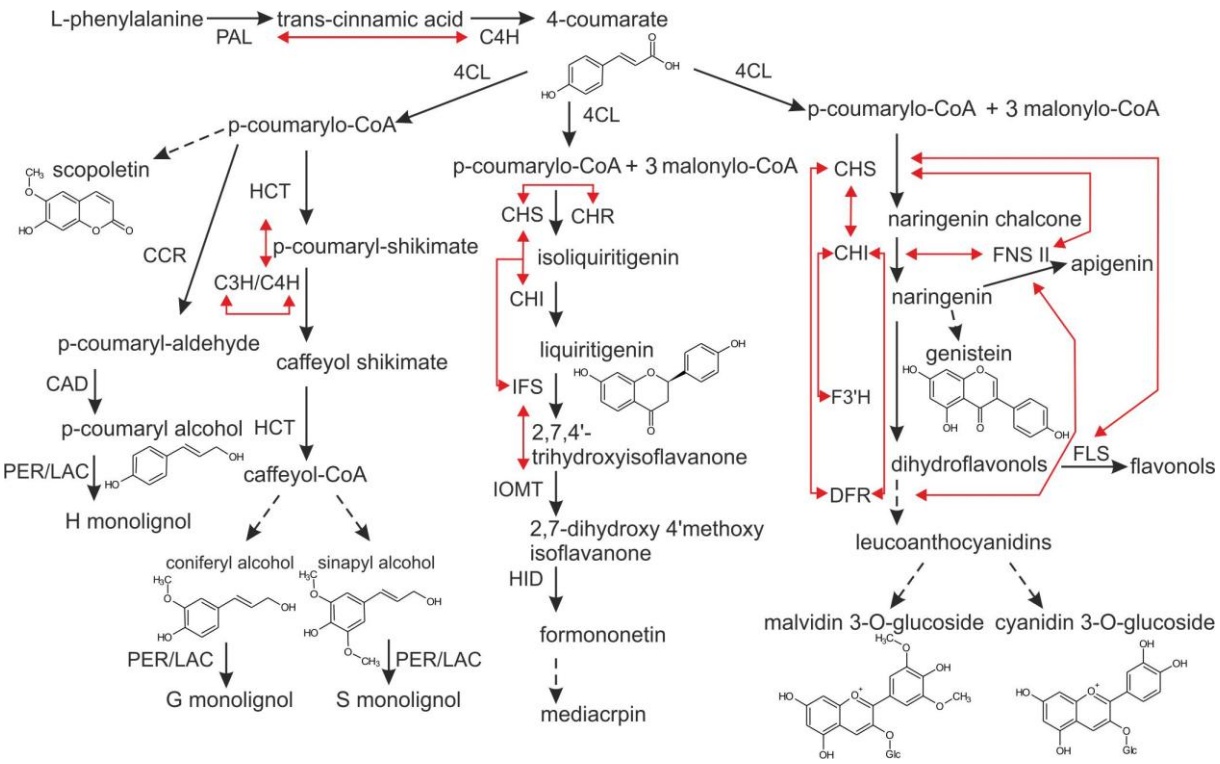


Schéma 1 : Représentation simplifiée de la voie des phénylpropanoïdes menant à la formation des 3 monolignols H, G et S [5]

Cette voie est finement régulée par des facteurs de transcription de la famille de myéloblastose (MYB) [2], et elle varie selon les espèces, les tissus et les conditions de développement ou de stress.

Ces monolignols sont ensuite transportés à travers la membrane plasmique, selon des mécanismes encore partiellement élucidés. Ils peuvent être transformés sous forme libre par diffusion ou sous forme conjuguée glucoside *via* des transporteurs membranaires. Une fois dans la paroi, ils sont oxydés par des peroxydases et des laccases [2], générant des radicaux phénoxyles capables de s'associer de manière aléatoire, ce qui explique la complexité de ce polymère. Cette polymérisation radicalaire donne naissance à une structure tridimensionnelle, amorphe et fortement réticulée propre à la lignine native et résistante aux dégradations.

II.1.2. Localisation dans la plante

La lignine est localisée principalement dans la paroi secondaire des cellules végétales [6], structure rigide et dense qui se forme après l'arrêt de la croissance cellulaire. Cette paroi secondaire est typiquement présente dans les cellules spécialisées du xylème, telles que les trachéides, les vaisseaux conducteurs et les fibres de soutien [7]. On la retrouve aussi dans certaines cellules de l'écorce et du périderme [7].

La distribution de la lignine dans la plante n'est pas uniforme, elle est plus présente dans les tissus matures et lignifiés comme le bois et les tiges dans les ligneuses et pratiquement absente chez les jeunes tissus ou herbacées [2]. Sa présence dans les tissus varie aussi selon l'âge de la plante. Cette localisation est fonctionnelle car elle permet le transport d'eau ou un soutien mécanique [2]. Le processus de lignification peut aussi être déclenché

localement en réponses à des stress biotiques, une attaque de pathogène, une blessure ou un stress aussi abiotique [2] ce qui témoigne d'une plasticité adaptative dans la localisation de la lignine. Cette distribution spatiale de la lignine dans la plante peut être mieux comprise en s'appuyant sur une représentation structurelle et cellulaire. Sur la Figure 1 sont représentées l'organisation générale d'une cellule végétale avec la composition de la paroi cellulaire lignifiée mettant en évidence l'intégration de la lignine aux cotés de la cellulose et de l'hémicellulose au sein des faisceaux de microfibrilles. Dans la partie a) on distingue la structure d'une cellule végétale typique, où la paroi secondaire s'intercale entre la paroi primaire et la lamelle moyenne. C'est dans cette couche secondaire que la lignine confère aux cellules une rigidité accrue. Dans la partie b) du schéma est illustrée plus précisément la paroi pectocellulosique, avec des microfibrilles de celluloses organisées en faisceaux, autour desquelles se répartissent les chaînes d'hémicelluloses et la lignine. Cette dernière joue un rôle de matrice tridimensionnelle en s'insérant entre les fibrilles et en limitant leur mobilité. Cette organisation explique en grande partie la résistance mécanique, la cohésion du réseau de polymères mais aussi la difficulté à dégrader la lignine de manière chimique ou enzymatique.

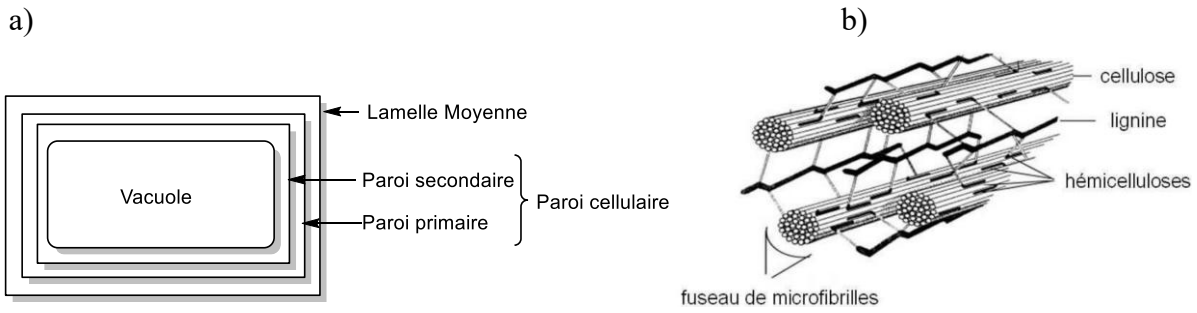


Figure 1 : a) Organisation cellulaire d'une cellule végétale avec ces différentes couches (paroi primaire, secondaire et lamelle moyenne) b) Composition structurelle paroi pectocellulosique lignifiée [8].

II.1.3. Fonction biologique au niveau de la plante

La lignine joue plusieurs rôles physiologiques essentiels dans la plante, le soutien mécanique [2] et le transport de nutriments [2] dans la plante par le xylème. En effet, elle rend les parois cellulaires hydrophobes, ce qui permet une conduction efficace de la sève brute dans le xylème sans perte par capillarité et elle joue aussi un rôle de barrière de défense ou d'adaptation [2] contre les attaques d'enzymes fongique ou bactérienne.

III. Structure chimique de la lignine

Comme nous l'avons déjà précisé, la lignine intégrée à la paroi secondaire des cellules végétales aux cotés de la cellulose et de l'hémicellulose (Figures 1 & 2), joue un rôle fondamental dans la rigidité, la résistance et la protection des tissus lignifiés.

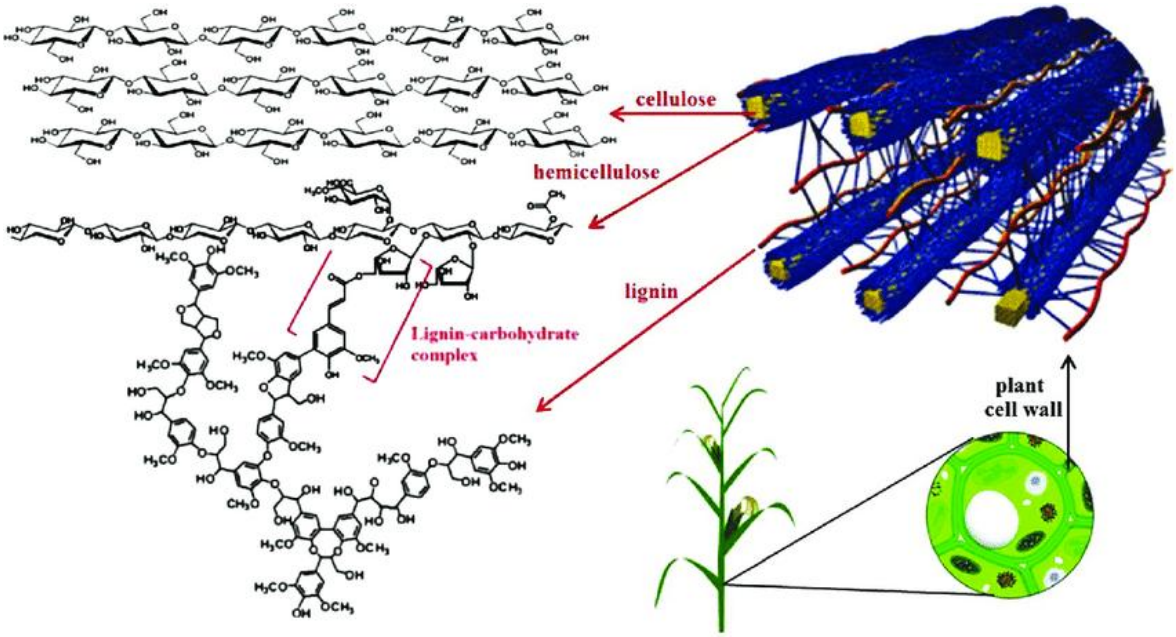


Figure 2: Biomasse lignocellulosique : hémicellulose, cellulose et lignine [9]

Sur le plan moléculaire, la lignine résulte d'une polymérisation radicalaire aléatoire de monolignols, les alcools *p*-coumarylique, conifèrylique et synapylique [2]. Ces alcools diffèrent par le nombre de groupes méthoxyles portés sur le noyau aromatique (Figure 3).

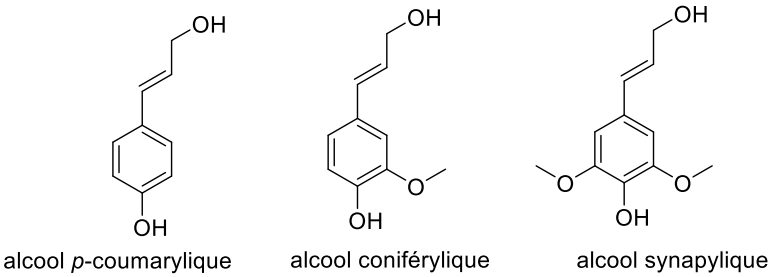


Figure 3 : Monolignols constituant la lignine

III.1. Architecture de la lignine

Ces monolignols sont oxydés dans la paroi cellulaire par des enzymes comme les peroxydases et les laccases ; les radicaux phénoxyles générés réagissent de manière aléatoire pour former un réseau polymérique tridimensionnel. La proportion de H, G et S varie selon les espèces végétales [4,10-12]. Les gymnospermes aussi connues comme étant des conifères sont riches en unité G tandis que les angiospermes dicotylédones contiennent principalement les unités G et S contrairement aux monocotylédones qui renferment les 3 unités avec les unités H plus abondantes par comparaison aux autres lignées [11]. La polymérisation des monolignols génèrent une grande diversité de liaisons inter-unités (Figure 4) mais les liaisons β-O-4, β-5, 5-5 ou encore β-β demeurent les plus fréquemment rencontrées [9].

La liaison inter-unité la plus courante est la liaison β-O-4 qui représente 50-60% des liaisons dans la lignine native [2,4,13] (Figure 4). Elle relie la position β d'une unité monolignol à la position 4-OH de l'hydroxyle phénolique d'une autre unité *via* une liaison éther. Cette liaison est assez labile et joue un rôle central dans la solubilité et la dépolymérisation de la lignine.

La liaison β-5 [2,4,13] est une liaison carbone-carbone entre la position β d'une unité et la position 5 du noyau aromatique d'une autre unité ce qui génère une structure cyclique de type phénylcoumarane très présente dans les lignines riches en unité G (Figure 4).

La liaison β-β [2,4,13] provient d'un couplage entre deux positions β de deux unités, formant une structure dimérique cyclique appelé pinoresinol. Cette liaison est moins représentée dans la lignine mais est la raison de sa réticulation tridimensionnelle.

Enfin, la liaison 4-O-5 [2,4,13] (liaison éther entre la position 4-OH et la position 5 d'une autre unité) est très peu présente dans la lignine et participe à la variabilité structurelle du polymère.

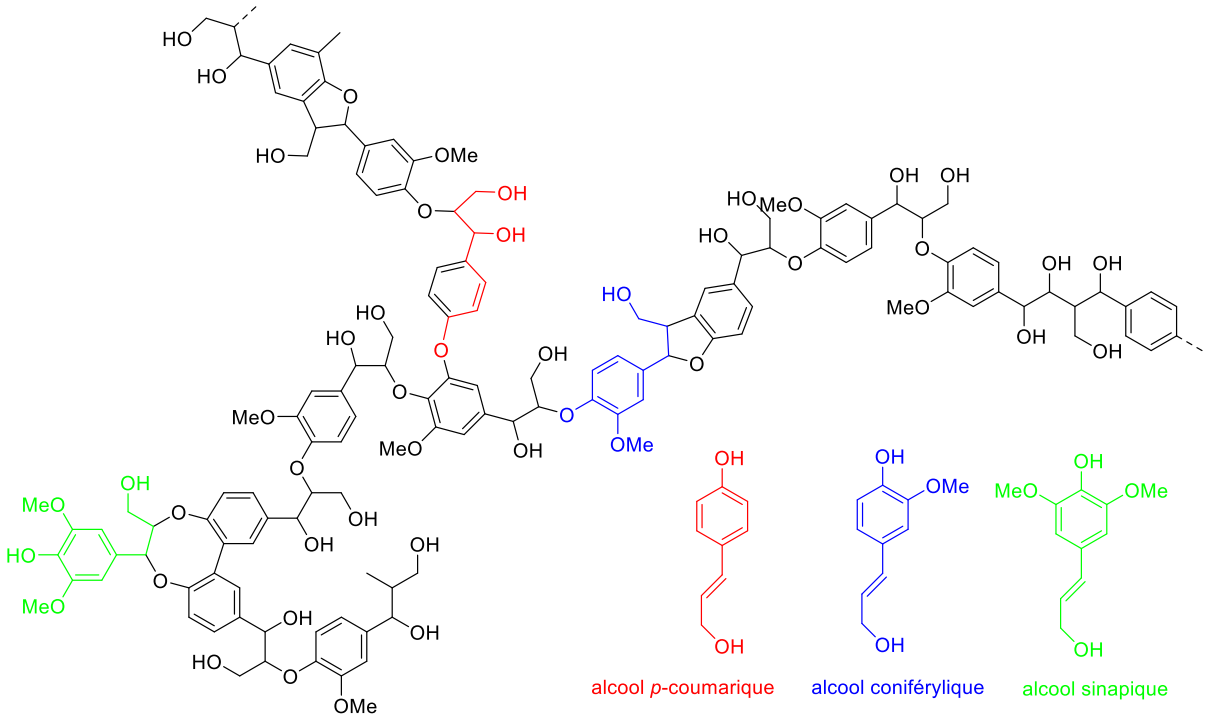


Figure 4 : Liaisons rencontrées dans la lignine [14]

III.1.1. Variation selon l'origine

La structure chimique de la lignine varie considérablement selon l'origine botanique de la plante, la nature du tissu considéré ainsi que les conditions de croissance ou le stress environnant [2]. Cette variation influence non seulement la proportion des unités H, G et S mais aussi la densité de réticulation, le degré de condensation et la réactivité chimique des polymères (Tableau 1). Chez les gymnospermes [11], la lignine est presque composée principalement d'unité G, chez les angiospermes dicotylédones, principalement d'unités G et S ce qui la rend plus accessible aux traitements chimiques.

Les monocotylédones [11] quant à eux possèdent une lignine plus complexe contenant les trois unités H, S et G associées à d'autres composés phénoliques telle que l'acide férulique et l'acide *p*-coumarylique eux-mêmes estérifiés à l'hémicellulose. Ces liaisons croisées rendent la fonctionnalité chimique compliquée ce qui rend la valorisation de la lignine issues des graminées particulièrement difficiles à modéliser et à mettre en œuvre.

Origine végétale	Unité H	Unité G	Unité S	Caractéristique structurales
Gymnospermes	<5	90-95	~0	Riche en liaison C-C ; lignine dense, difficilement valorisable
Angiospermes Dicotylédones	<5	25-50	50-75	Riche en liaison 4-O-5 ; moins dense, plus facilement valorisable
Angiospermes Monocotylédone	5-10	40-60	30-50	Lignine hétérogène, difficilement valorisable

Tableau 1 : Répartition des unités H, G et S selon l'origine botanique de la lignine

La lignine est rarement utilisée sous sa forme native. Elle est extraite à partir de la biomasse par différents procédés de traitements chimiques que nous allons détailler ci-dessous [11].

IV. Traitement de la lignine

Bien qu'elle représente environ 15-30% de la masse sèche du bois [11], la lignine est encore largement sous-exploitée. Dans les industries papetières et de la pâte, la lignine a longtemps été perçue comme un sous-produit indésirable. Plusieurs procédés avec entre autres les procédés Kraft, alcalin ou Organosolv, sont connus pour obtenir de la lignine [11,15].
Ces procédés induisent des modifications chimiques importantes, aboutissant à des lignines souvent hétérogènes, condensées, ou altérées structurellement, ce qui limite leurs réutilisations comme matières premières pour des transformations chimiques ou des matériaux [15]. Pourtant, la lignine est un polymère aromatique complexe, riche en motifs phénoliques, ce qui lui confère un potentiel unique pour la production de composés aromatiques biosourcés [4,11,15].

IV.1. La lignine Kraft

La lignine Kraft [11,15] est la plus produite à l'échelle industrielle. Elle est obtenue à partir de la pulpe du bois traitée en milieu fortement alcalin *via* l'utilisation de NaOH avec du sulfure de sodium. Ce procédé vise principalement à solubiliser de la lignine extraite de la cellulose. Il en résulte une lignine soufrée, partiellement dégradée, présentant une forte condensation et une masse molaire relativement faible. Très résistante à la valorisation chimique, la majorité de cette lignine est brûlée sur site pour la cogénération énergétique.

IV.2. La lignine lignosulfonée ou bisulfite

Issue du procédé au bisulfite, cette lignine est obtenue par traitement du bois en présence d'un agent sulfonant acide comme le $CaHSO_3$ souvent en milieu acidifié au dioxyde de carbone CO_2 [11,15].

Elle est majoritairement hydrosoluble en raison de la présence de groupes sulfonates, ce qui la rend plus facilement utilisable dans des applications telles que les dispersants, les additifs pour les bétons ou les agents tensio-actifs. Cependant, sa fonctionnalisation soufrée peut être un obstacle pour certaines valorisations dans la chimie. En effet, ces fonctions augmentent fortement l'hydrophilie et limite la compatibilité avec des matrices hydrophobes, réduisant ainsi son incorporation dans certains polymères. De plus, la présence de composés soufrés peut entrainer la libération de composé corrosif ou l'empoisonnement de catalyseurs lors de procédés thermochimiques ou catalytiques ce qui demande des étapes supplémentaires de purification et de traitement des effluents.

IV.3. La Lignine alcaline

La lignine alcaline [11,15] est obtenue par extraction en milieu alcalin simple (NaOH) sans agent soufré comme pour l'obtention de la lignine Kraft. Elle est surtout utilisée pour l'utilisation de résidus agricoles ou non ligneux. Ce type de lignine est moins condensé que la lignine Kraft, elle présente une meilleure réactivité chimique pour des valorisations plus variées. Ce type de lignine est souvent utilisé dans des études de recherches sur les modifications fonctionnelles ou la synthèse de matériaux biosourcés.

IV.4. Lignine Organosolv

La lignine Organosolv [11,15] est extraite à l'aide de solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou l'acétate d'éthyle, parfois associés à des acides organiques dans des conditions contrôlées de pression et de température. Elle ne contient pas de sulfure ; elle est moins modifiée que la lignine Kraft et conserve une structure plus proche de la lignine native. Elle est particulièrement recherchée pour ses propriétés chimiques favorables à la formulation de résines, matériaux ou arômes biosourcés.

IV.5. La lignine enzymatique ou hydrolytique

La lignine enzymatique ou hydrolytique [11,15] est un résidu de la biomasse après hydrolyse enzymatique ou acide de la biomasse. Elle est peu modifiée, et conserve une partie de sa structure native. Elle est souvent utilisée dans les études de polymérisation douce ou pour des applications en chimie verte.

IV.6. La lignine pyrolytique ou hydrothermale

Cette lignine pyrolytique ou hydrothermale [11,15] est produite lors de traitements thermochimiques sévères telles que la pyrolyse ou la liquéfaction hydrothermale. Cette lignine fortement condensée et partiellement dégradée, contient également de nombreux dérivés comme des phénols ou des acides aromatiques ou du charbon. Son utilisation est plutôt orientée vers des usages énergétiques, du charbon actif, des biohuiles ou des précurseurs de matériaux carbonés.

Type de lignine	*Solubilité*	*Structure*	*Type de valorisation*
Kraft	Faible dans les solvants organiques	Dénaturé, présence de soufre	Résines, énergétique
Lignosulfonate	Hydrosoluble	Présence de soufre	Adjuvant, matériaux
Lignine alcaline	Variable selon le pH	Dénaturé, condensé	Polymères, film, énergétique
Lignine Organosolv	Modéré dans les solvants organiques	Proche de la lignine native, sans soufre	Résines, biomatériaux
Lignine enzymatique	Modérés dans l'eau	Proche de la lignine native	Polymères
Lignine hydrolytique	Modéré dans l'eau	Proche de la lignine native	Bioplastiques, additifs chimiques

Tableau 2 : Caractéristiques comparée des différents types de lignine

IV.7. Solvants alternatifs comme solvants de la lignine

La structure hétérogène et son association avec la cellulose et l'hémicellulose rend la lignine difficilement isolable et valorisable à cause de ces liaisons covalentes [16,17]. Les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds se sont donc imposés comme des alternatives prometteuses comparées aux procédés classiques comme les procédés Kraft, Organosolv [16,17] pour dissoudre et extraire sélectivement la lignine grâce leur capacité à rompre ces interactions dans des conditions douces [18].

IV.7.1. Dissolution de la lignine par les liquides ioniques

De très nombreuses publications traitent de la dissolution de lignines ou de matières lignocellulosiques avec des liquides ioniques [19]. Nous avons essayé de résumer de façon synthétique la plupart des informations disponibles dans la littérature.

Déjà, la solubilité de la lignine dans les liquides ioniques (LIs) représente un facteur clé pour concevoir des procédés de bioraffinerie basés sur ces solvants [20]. Cette solubilité est généralement évaluée sur des lignines commerciales (Kraft, alcaline, Organosolv) utilisées comme modèles [21], mais cela ne reflète pas tout à fait la diversité structurale de la lignine issue de différentes biomasses [22].

La dissolution de la lignine a été étudiée dans de nombreux LIs aprotiques et protiques, particulièrement les LIs à base d'imidazolium. Pu et al. [23] ont utilisé ces LIs pour dissoudre la lignine Kraft issue de de pin. Certains ILs, comme [Mmim][$MeSO_4$] et [Bmim][$MeSO_4$], dissolvent déjà une quantité significative de lignine à température ambiante ; en effet, à 50 °C, la solubilité dépasse 300 g/L. L'anion joue un rôle déterminant dans cette solubilisation puisqu'avec le cation $[Bmim]^+$, l'ordre de solubilité suit cet ordre $[MeSO_4]^- > Cl^- \approx Br^- \gg [PF_6]^-$. Par contre, les anions non-coordonnants comme $[BF_4]^-$ et $[PF_6]^-$ sont eux peu efficaces. Lee et al. [24] ont atteint des solubilités encore plus élevées

(> 500 g/kg) avec [Mmim][$MeSO_4$] et [Bmim][CF_3SO_3], après agitation à 90 °C pendant 24 h. Néanmoins, certains LIs présentent des limites, comme une faible stabilité chimique en milieu fortement alcalin ou en présence d'ozone, ce qui restreint leur utilisation [25]. Glas et al. [25] ont pour leur part étudié des LIs à base d'ammonium, de phosphonium et de pyrrolidinium. Contrairement aux imidazoliums, les phosphoniums offrent une stabilité thermique supérieure : par exemple, [P_{4441}][$MeSO_4$], [P_{44416}][Cl] et [P_{66614}][$N(CN)_2$] dissolvent entre 270 et 460 g/kg de lignine à 90 °C, le meilleur rendement étant obtenu avec l'anion [$MeSO_4$]$^-$, confirmant son rôle clé déjà observé avec les LIs à base d'imidazolium [23,24].
Pour confirmer l'importance de la nature de l'anion, il est important de noter que le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium dicyanamide ([BMPyr][$N(CN)_2$]) et le N-butyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BMPyr][TF_2N]) présentent des comportements très différents vis-à-vis de la dissolution de la lignine : en effet, on relève environ 390 g/kg pour le premier contre < 1 g/kg pour le second. Le groupement cyanamide interagit efficacement avec les groupes hydroxyles (–OH) de la lignine *via* des liaisons de van der Waals, tandis que l'anion volumineux et peu coordonnant [TF_2N]$^-$ ne favorise pas ces interactions [26]. Fu et al. ont également montré que, pour les liquides ioniques à base de N,N-diméthyléthanolammonium ([DMEA]$^+$), la solubilité variait fortement avec l'anion (i.e. formiate (280 g/kg) > acétate (190 g/kg) > glycolate (170 g/kg) > succinate (100 g/kg) [27]).
Enfin, les liquides ioniques protiques, formés par transfert de proton d'un acide de Brønsted vers une base de Brønsted, sont aussi de bons solvants de lignine. Par exemple, les pyridiniums protiques [Py][For], [Py][Ac] et [Py][Pro] présentent des solubilités de lignine allant jusqu'à 696 g/kg en 1 h à 75 °C ([Py][For]) [20], et d'autres systèmes comme [Py][Ac], [Mim][Ac] et [Pyrr][Ac] atteignent systématiquement plus de 500 g/kg à 90 °C [21]. Dans ces cas-là aussi, la nature de l'anion demeure le facteur clé de la solubilité.

Comme la lignine est souvent associée à d'autres biopolymères (cellulose, hémicellulose, xylane, …), la sélectivité de solubilisation est importante. Sur ce point, Achinivu et al. ont rapporté que [Py][Ac] pouvait dissoudre sélectivement la lignine à 75 °C mais non la cellulose, tandis que [Mim][Ac] (1-méthylimidazolium acétate) et [Pyrr][Ac] (pyrrolidinium acétate) dissolvent la lignine et le xylane, sans affecter la cellulose [28]. Les liquides ioniques [Mmim][$MeSO_4$] et [Bmim][CF_3SO_3] peuvent dissoudre plus de 50% de lignine à basse température, mais restent inefficaces pour la cellulose, même à température élevée [23,29].

D'autres familles de liquides ioniques fonctionnalisés, comme les ASF-ILs (amine-sulfonate ILs), permettent aussi de dissoudre efficacement la lignine Kraft et la lignosulfonate à 373 K, mais restent inefficaces pour la cellulose et le xylane (solubilité < 0,5 %) [30].

Des mélanges LIs/solvants peuvent aussi être employés pour solubiliser la lignine Kraft : par exemple, un mélange à base de γ-valérolactone (GVL)/[Bmim][Ac] (30:70) [31] et le mélange eau/EmimAc (30:70) qui permettent respectivement la dissolution jusqu'à 28 % et 45% à 60°C [32]. La lignine est donc plus tolérante à l'eau que la cellulose puisque l'ajout modéré d'eau peut améliorer la solubilité de la lignine, tout en réduisant fortement celle de la cellulose. L'effet est attribué à une augmentation des interactions entre lignine et ions libres, dont la mobilité est accrue par l'eau.

D'autres mélanges de solvants ont été testés. Sun et al. [33] ont extrait et séparé la lignine à partir d'un mélange de liquides ioniques (LIs) à base d'imidazolium et de solvant organique ; dans un mélange IL/toluène par exemple, l'efficacité d'extraction atteint 15,4 % en masse, avec un taux de recyclage du liquide ionique pouvant atteindre 94,6 %.

Outre la nature du solvant ou du mélange de solvants, il a également été montré que l'activation par les micro-ondes pouvait permettre de réduire le temps d'extraction et d'augmenter le rendement en cycles aromatiques [34]. De plus, les analyses IR, RMN ^{1}H et ^{13}C montrent que la lignine extraite avec EmimAc [35] et EmimCl [36] sous micro-ondes conserve la même structure que la lignine brute. Cependant, les données GPC indiquent une augmentation relative de la fraction G-lignine ce qui confirme le fait que plusieurs analyses doivent être réalisées pour analyser très finement la structure de la lignine résultante. Le procédé micro-ondes a été étendu à l'extraction de l'hémicellulose et de la lignine du chêne avec succès en conditions douces, en utilisant MimCl comme catalyseur et extractant après dissolution dans EmimAc [37].

Cependant, lors de ces dissolutions, une dégradation partielle de la lignine est observée : les groupes méthoxy diminuent de 45 % avec EmimOAc [38]. En effet, les LIs acides ayant une acidité de Hammett comprise entre 1,48 et 2,08 tels que MimCl, MimBr, $BmimHSO_4$, $MimHSO_4$ et $MimBF_4$ catalysent fortement la dégradation de la lignine. L'anion joue aussi là encore un rôle déterminant puisqu'à cation constant, on observe une dégradation plus importante avec les sulfates, qu'avec les lactates, les acétates, les chlorures puis les phosphates. Ce comportement est attribué à la rupture des liaisons hydrogène entre les macromolécules de lignine et/ou à l'attaque nucléophile des liaisons β-O-4. Selon la nature de l'anion, différents types de liaisons de la lignine peuvent effectivement être rompus [39,40]. Enfin, Casas et al. [41] ont montré, *via* la modélisation COSMO-RS, que les liaisons hydrogène sont le facteur clé de la dissolution de la cellulose et de la lignine dans les LIs, tandis que les forces de van der Waals ont un effet négligeable, ce qui confirme également les conclusions de Cox et al. [42].

IV.7.2. Dissolution de la lignine par les solvants eutectiques profonds (DES)

Récemment, les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents, DESs) [43] ont émergé comme une alternative "verte" aux liquides ioniques (LIs) puisqu'ils présentent des propriétés similaires (notamment en termes de pouvoir solubilisant et de biodégradabilité) en évitant la plupart des inconvénients associés aux LIs traditionnels (toxicité, viscosité, coût entre autres) [44-46]. Les DESs sont obtenus par le mélange d'un accepteur et d'un donneur de liaisons hydrogène, généralement sous forme de composés solides. Dans des conditions appropriées, ces mélanges peuvent former un système eutectique dont le point de fusion est inférieur à celui des composants individuels [47,48].

On relève de très nombreuses études dans la littérature pour la dissolution de la lignine dans des DESs et nous ne présenterons que quelques aspects de cette recherche essentiellement sur la lignine Kraft. Francisco et al. ont étudié une large gamme de DESs pour dissoudre la lignine Kraft faiblement sulfonée [49] en testant des combinaisons d'acides

lactique, malique et oxalique (donneurs de liaisons hydrogène) avec des composés tels que l'alanine, la bétaïne, le chlorure de choline, la glycine, l'histidine, la proline et l'acide nicotinique (accepteurs de liaisons hydrogène).

Certaines combinaisons, comme l'acide malique avec l'histidine ou l'acide nicotinique, et l'acide oxalique avec ces mêmes accepteurs, ont montré une faible capacité à dissoudre la lignine. Parmi les systèmes contenant de l'acide lactique, le mélange acide lactique : bétaïne (2:1) permet de dissoudre jusqu'à 120 g/kg de lignine. Dans le système acide lactique : chlorure de choline, la solubilité peut être modulée par la proportion d'acide, variant de 45 à 120 g/kg. Pour le système acide malique : proline, l'augmentation de la proportion d'acide réduit la solubilité de la lignine. Le mélange acide malique : proline (1:3) présente quant à lui la solubilité la plus élevée de cette série, atteignant près de 150 g/kg. En revanche, la lignine est peu soluble dans les DESs contenant l'oxalate dihydraté, et complètement insoluble dans les systèmes à base d'oxalate anhydre.
D'autres études, comme celles de Lynam et al., ont confirmé que certains DESs, telles que les combinaisons acide lactique : bétaïne et acide lactique : proline, ainsi que le chlorure de choline associé à l'acide formique, lactique ou acétique, peuvent dissoudre la lignine Kraft entre 90 et 140 g/kg à 60 °C après 3 à 5 h d'agitation, le système acide formique : chlorure de choline (2:1) étant le plus performant [50].

Un des DESs les plus efficaces rapportés pour la dissolution de la lignine Kraft est le système acide propionique : urée (2:1), capable de dissoudre environ 227 g/kg à 40 °C [51]. Contrairement aux LIs classiques, l'augmentation de la température réduit la quantité de lignine dissoute. De plus, certains DESs permettent l'incorporation d'eau sans affecter le taux de dissolution : par exemple, un système contenant 50 % en masse d'acide propionique : urée (2:1) et 50 % d'eau peut solubiliser jusqu'à 746 g/kg de lignine à 40 °C, ce qui constitue un des résultats les plus importants décrits dans la littérature.

Tout comme avec les liquides ioniques, la lignine peut être récupérée à partir de DESs. Par exemple, elle peut être précipitée à partir d'un mélange de chlorure de choline et d'acide lactique par ajout d'éthanol anhydre, puis lavée à l'eau et à l'éthanol [52]. L'analyse par FTIR a montré que dans ce cas-là, le squelette benzénique de la lignine restait intact après dissolution et précipitation, suggérant une faible dégradation de la structure chimique. Rashid et al. quant à eux ont récupéré la lignine dissoute dans l'acide formique par addition d'eau [53] ; ils ont observé que le traitement thermique de la lignine avec l'acide formique réduisait l'absorbance des bandes O–H. En revanche, l'augmentation des groupes phénoliques O–H dans la lignine thermiquement traitée avec l'acide formique augmentait sa réactivité vis-à-vis d'autres réactions chimiques.

V. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous allons décrire les résultats obtenus pour la dissolution de la lignine Kraft avec quatre liquides ioniques (**1**, **2**, **5** et **6**) préparés dans le chapitre 1 (Figure 5).

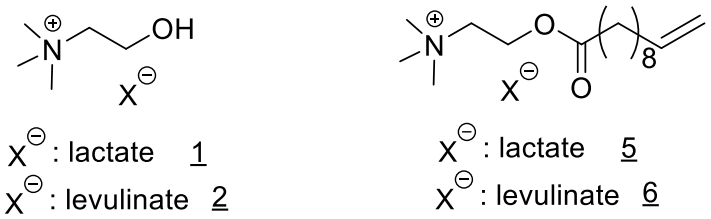


Figure 5 : Liquides ioniques utilisés pour la dissolution de la lignine Kraft

V.1. Traitement de la lignine kraft avec les liquides ioniques 1, 2, 5 et 6

Pour évaluer la capacité des liquides ioniques **1**, **2**, **5** et **6** à dissoudre la lignine, nous avons choisi comme modèle de la lignine Kraft. En effet, comme précédemment évoqué, la lignine Kraft est la lignine la plus produite industriellement mais elle demeure peu exploitée en raison de sa faible solubilité. Dans cette étude nous avons fait varier la nature du cation ou de l'anion pour évaluer l'influence des caractères basiques de l'anion et hydrophobe/hydrophile du cation de façon à essayer d'établir une relation entre la structure chimique du liquide ionique et sa capacité à dissoudre de la lignine.

Le processus de traitement de la lignine kraft avec les liquides ioniques **1**, **2**, **5** et **6** s'est déroulé en deux étapes (Schéma 2) :

- la première étape consiste à dissoudre le polymère dans les liquides ioniques,
- la seconde étape consiste à régénérer la lignine en la précipitant après l'addition d'une grande quantité d'eau. Cette étape permet à la fois le recyclage du liquide ionique mais aussi l'analyse des propriétés ou de la structure chimique de la lignine Kraft récupérée.

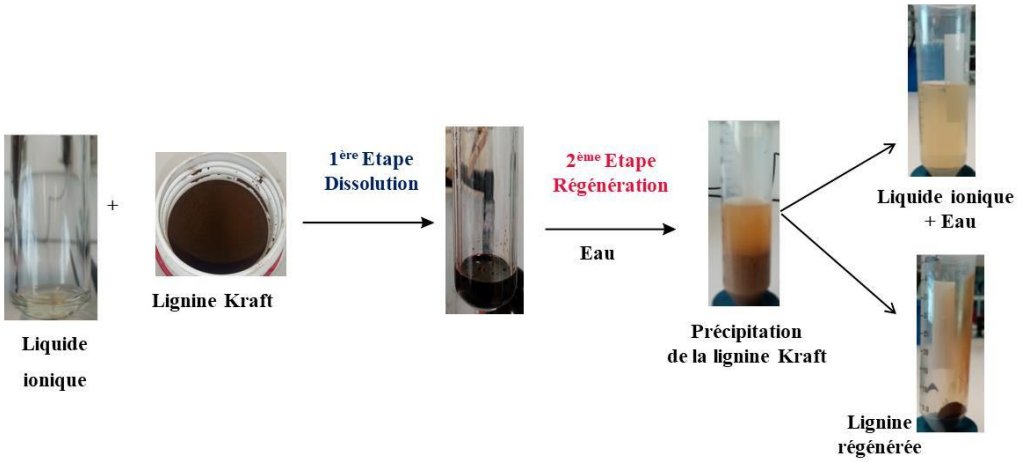


Schéma 2 : Traitement de la lignine Kraft avec les liquides ioniques 1, 2, 5 et 6

V.1.1. Dissolution dans les liquides ioniques (LIs) 1 et 2

Comme décrit dans la partie expérimentale, la lignine Kraft et les LIs **1** et **2** ont été mélangés avec deux quantités d'eau (15 et 30% massique) (la lignine est ajoutée progressivement jusqu'à saturation). Le mélange a été ensuite chauffé à 80 °C pendant 1 h et les pourcentages de dissolution sont donnés dans le Tableau 3.

Liquide Ionique (LI)	Pourcentage massique d'eau (%)	Pourcentage (w/w) lignine dissoute (%)
1	15	45
1	30	25
2	15	30
2	30	30

*Tableau 3 : Pourcentage des lignines Kraft dissoutes dans LIs **1** et **2** (80°C, 1h)*

En présence de 15% d'eau, les LIs **1** et **2** solubilisent la lignine Kraft respectivement avec des pourcentages massiques de 45% et 30 %. En présence de 30% d'eau, nous observons une diminution plus importante pour le LI comportant l'anion lactate que pour l'analogue lévulinate. L'interaction entre le lactate et les groupes fonctionnels de la lignine est donc perturbée par des molécules d'eau alors que l'interaction avec le lévulinate n'est pas réellement affectée. Ceci est probablement dû au fait que le lévulinate avec un carbonyle en plus par rapport au lactate présente une interaction plus forte avec les groupes fonctionnels de la lignine. En outre, comme nous avons observé dans l'étude de la densité des ChILs Chol Lac (**1**) et Chol Lev (**2**), les deux anions présentent des caractéristiques hydrophiles et un comportement structurant, le Chol Lev affichant un caractère plus amphiphile. Ces différences sont bien reflétées dans la dissolution de la lignine : les ChILs à base de lactate peuvent avoir tendance à favoriser des interactions ion-eau locales plus fortes, tandis que les ChILs à base de lévulinate pourraient offrir des environnements solvants plus homogènes. En effet, comme l'explique Reynolds [54], les valeurs apparentes du volume molaire étudiées au Chapitre 2 peuvent être liées à l'acidité/basicité de Lewis dans la solution, les ions structurants étant considérés comme des acides de Lewis plus forts que les molécules d'eau qu'ils déplacent. Par conséquent, ils sont de bons accepteurs de liaisons hydrogène et seront capables de rivaliser efficacement avec les liaisons -OH···OH- dans la lignocellulose. Lorsque la teneur en eau est faible, la dissolution ou le gonflement de la biomasse dans les CHILs peut être amélioré, mais à une concentration en eau plus élevée, l'eau dominera le réseau et les CHILs perdront leur pouvoir de dissolution.

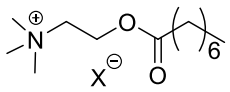
La dissolution avec 15% d'eau demeure néanmoins plus importante avec le LI comportant l'anion lactate (qui présente un caractère basique plus fort (pKa = 10,2)) qu'avec le LI comportant l'anion lévulinate (pKa = 9,3) ; le pH est donc une caractéristique importante pour la dissolution de cette lignine.

Nous remarquons que **1** et **2** dissolvent la lignine Kraft comme les mélanges γ-valérolactone/DMSO ou γ-valérolactone/DMF, avec lesquels le taux de dissolution peut atteindre 30 % [55]. Par contre, **1** et **2** restent moins efficaces par rapport à d'autres liquides ioniques couramment utilisés dans la dissolution de cette lignine comme le [Mmim][$MeSO_4$] ou [Bmim][CF_3SO_3] (non biosourcés) pour lesquels 50 % de dissolution peuvent être atteints [24]. Les liquides ioniques [Bmim][$MeSO_4$] et [Bmim][CF_3SO_3] sont plus performants à cause des interactions π-π entre le cation imidazolium et les phénols de la lignine et aux liaisons hydrogènes apportés par l'anion. Dans ces liquides ioniques le cation et l'anion interagissent avec le polymère alors que dans notre cas, pour **1** et **2** seul l'anion interagit avec les groupes fonctionnels de la lignine. Ainsi, pour essayer d'améliorer la dissolution de la

lignine avec des liquides ioniques biosourcés, nous avons modifié le cation (cholinium) en le rendant plus hydrophobe et l'enrichissant en électrons π.

V.1.2. Dissolution dans les liquides ioniques (LIs) 5 et 6

Les LIs **5** et **6** ont été employés dans les mêmes conditions que celles utilisées avec les choliniums « simples » mais avec un pourcentage d'eau n'excédant pas les 15% car ils sont plus hydrophobes que **1** et **2** et nous voulions surtout conserver un mélange homogène. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

Liquide Ionique (LI)	Pourcentage (w/w) lignine dissoute (%)
5[a]	54
6 [a]	62
[a]  $X^{\ominus}$: levulinate	65 [55]

[a] : Pourcentage en eau 15 wt.%

*Tableau 4 : Pourcentage de lignine Kraft dissoute dans les LIs **5** et **6** (80°C, 1h)*

L'introduction d'une chaine $C_{11insat}$ sur le cation améliore nettement les résultats de dissolution de la lignine Kraft indépendamment de l'anion avec une réelle augmentation observée avec le LI contenant l'anion lévulinate avec lequel la valeur atteint 62 %. Ces observations peuvent être interprétées à la lumière des résultats obtenus au Chapitre 2 concernant les capacités calorifiques apparentes. Elles suggèrent que la combinaison du lévulinate, légèrement amphiphile, avec le cation amphiphile conduit à une structure de solution aqueuse plus homogène que celle observée avec le cation lactate. La dissolution de la lignine en présence de **5** et **6** est légèrement plus importante qu'avec les liquides ioniques [Bmim][$MeSO_4$] et [Bmim][CF_3SO_3], qui sont actuellement parmi les plus efficaces pour la dissolution de la lignine Kraft. Nous avions déjà observé ce phénomène au laboratoire avec un ester de cholinium comportant une chaine en C8 saturée [56] ; non seulement la longueur de chaîne est importante mais l'insaturation peut également perturber les interactions hydrophobes et le réseau des liaisons hydrogènes du biopolymère.
Pour corroborer cette observation, il faudrait hydrogéner **6** et tester la dissolution de la lignine cette fois avec un ester de cholinium possédant une chaîne C_{11} saturée.

V.1.3. Régénération et analyse physico-chimique de la lignine Kraft précipitée

La régénération de la lignine Kraft traitée avec les différents liquides a été réalisée en la faisant précipiter dans une grande quantité d'eau après l'étape de dissolution (20 % en masse, 80 °C, 1 h). Les rendements de régénération, calculé par le rapport entre la masse de lignine précipitée sur la masse de lignine introduite en début d'expérience, sont résumés dans le tableau 5 ci-dessous. Les résultats montrent que la lignine Kraft traitée avec les liquides ioniques **1** et **2** se régénère complètement ; cependant avec les liquides ioniques **5** et **6**, le taux

de récupération de lignine est respectivement 64 % et 58 %. Deux hypothèses pourraient expliquer ces résultats : la première serait une plus grande dégradation de la lignine lorsqu'elle est traitée avec **5** et **6** et la seconde serait liée au fait qu'une partie de la lignine Kraft resterait encore soluble dans le mélange liquide ionique/eau lors du traitement.

Liquides ioniques	Rendement en lignine Kaft **précipitée** (% massique)
1	Quantitatif
2	Quantitatif
5	64
6	58

Tableau 5: Rendements massiques en lignine précipitée après traitement avec 1, 2, 5 et 6

Le caractère tensioactif des esters de cholinium **5** et **6** joue probablement aussi un rôle important pour cette dissolution et il serait donc intéressant de faire une étude de tensiométrie permettant de déterminer leur CMC et leur tension de surface.

Par la suite, nous avons analysé les différentes lignines Kraft précipitées avec les techniques IR, RMN et ATG. Ces analyses ont été réalisées en comparaison avec la lignine Kraft de référence.

- Spectroscopie infrarouge (ATR et FT IR)

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels de la lignine et les modifications chimiques de sa structure après dissolution. Les résultats en IR montrent que les spectres des deux lignines (Kraft originale et précipitée) sont proches (Figure 6), ce qui peut révéler que la lignine n'aurait probablement pas été beaucoup modifiée par nos liquides ioniques.

- Spectroscopie RMN

L'analyse RMN a été réalisée sur tous les échantillons à une concentration de 8.10^{-2} g/ml pour une meilleure comparaison des résultats.
Les spectres RMN ^{1}H (Figure 7) et 2D HSQC (Figure 8) de la lignine Kraft de départ mettent en évidence la présence des unités syringyle (S), guaiacyle (G) et hydrophényle (H) avec prépondérance en unités G observée pour cette lignine (Figure 8).

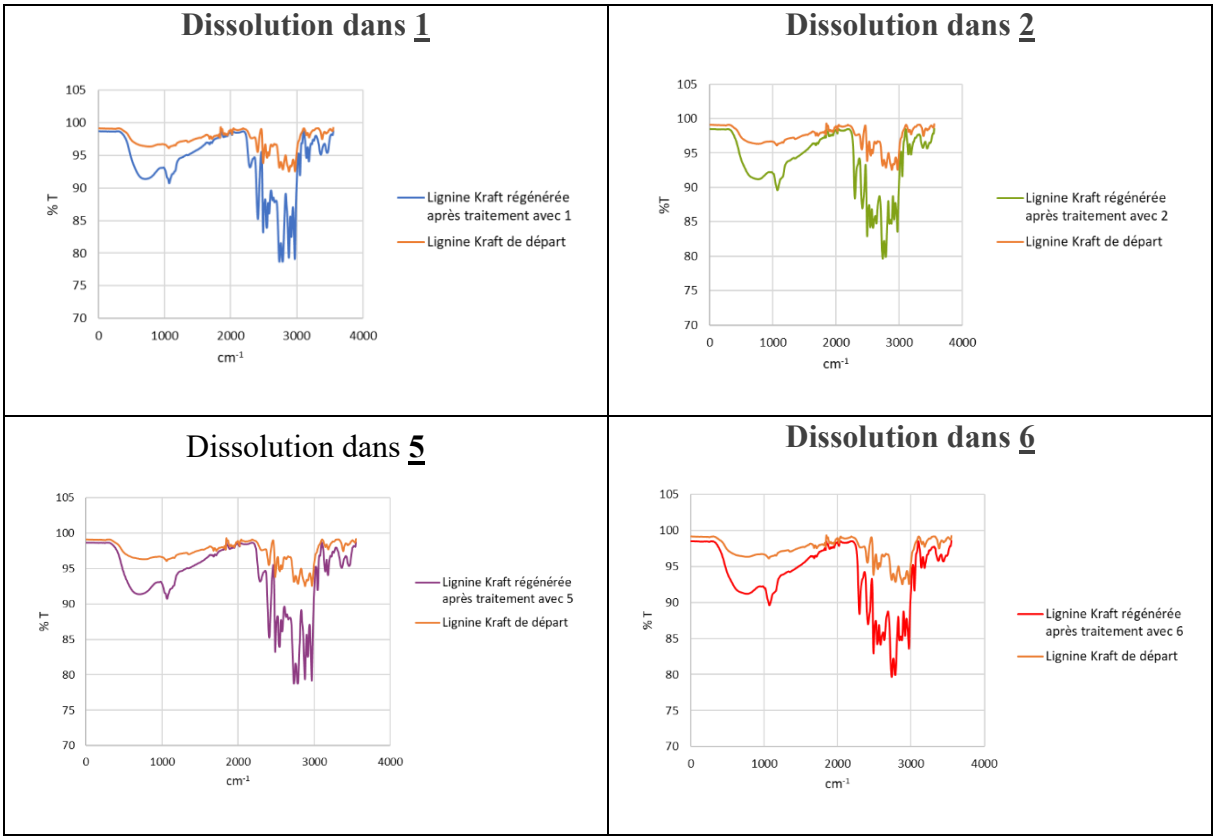


*Figure 6: Spectres IR des lignines Kraft native et précipitée après traitement avec les liquides ioniques **1**, **2**, **5** et **6***

Le traitement avec les liquides ioniques n'induit pas l'altération complète de ces unités aromatiques, cependant la composition des unités aromatiques des lignines kraft précipitées après traitement est différente de celle de la lignine Kraft de départ. En analysant les spectres 2D HSQC des lignines traitées avec les liquides ioniques **1** et **2**, nous constatons sur ces spectres la perte des petites molécules présentes sur la lignine Kraft de départ, comme la vanilline dont les signaux résonnent autour de 124 ppm, 4 ppm et 9 ppm. Nous remarquons également une importante diminution des fonctions méthoxy (56 ppm) apportées généralement par les groupes syringyle et coumarylique. Le traitement avec les liquides ioniques **1** et **2** donne une lignine moins riche en aromatiques particulièrement en motifs syringyle (123 ppm) et coumaryle (115 ppm). Seuls les motifs guaiacyle (entre 80 - 60 ppm et 113 ppm) restent identifiables sur les lignines Kraft précipitées après traitement ce qui suggère une fragmentation partielle de la lignine Kraft de départ.

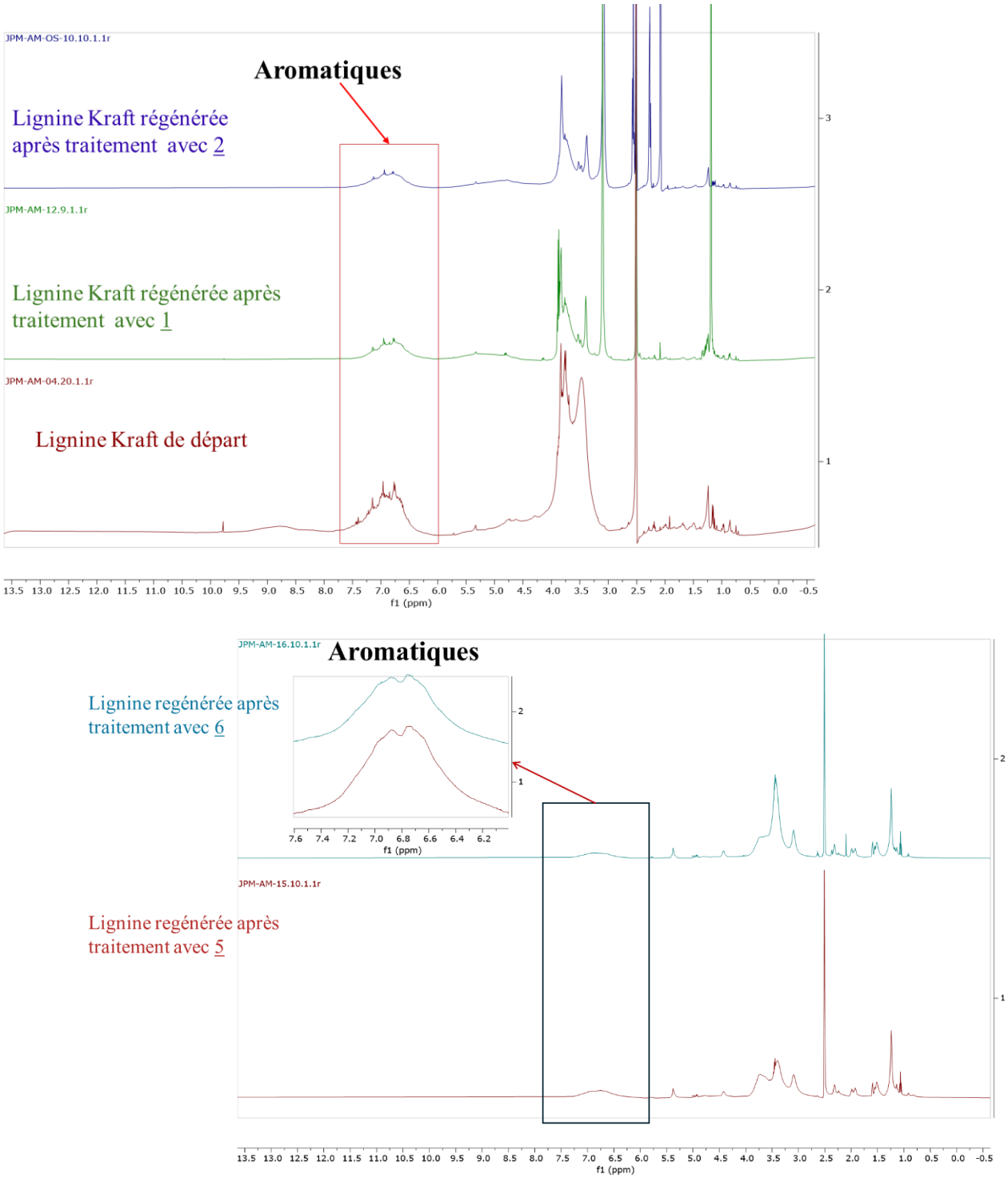


Figure 7: Spectres RMN ^{1}H de la lignine Kraft de départ et des lignines Kraft précipitées

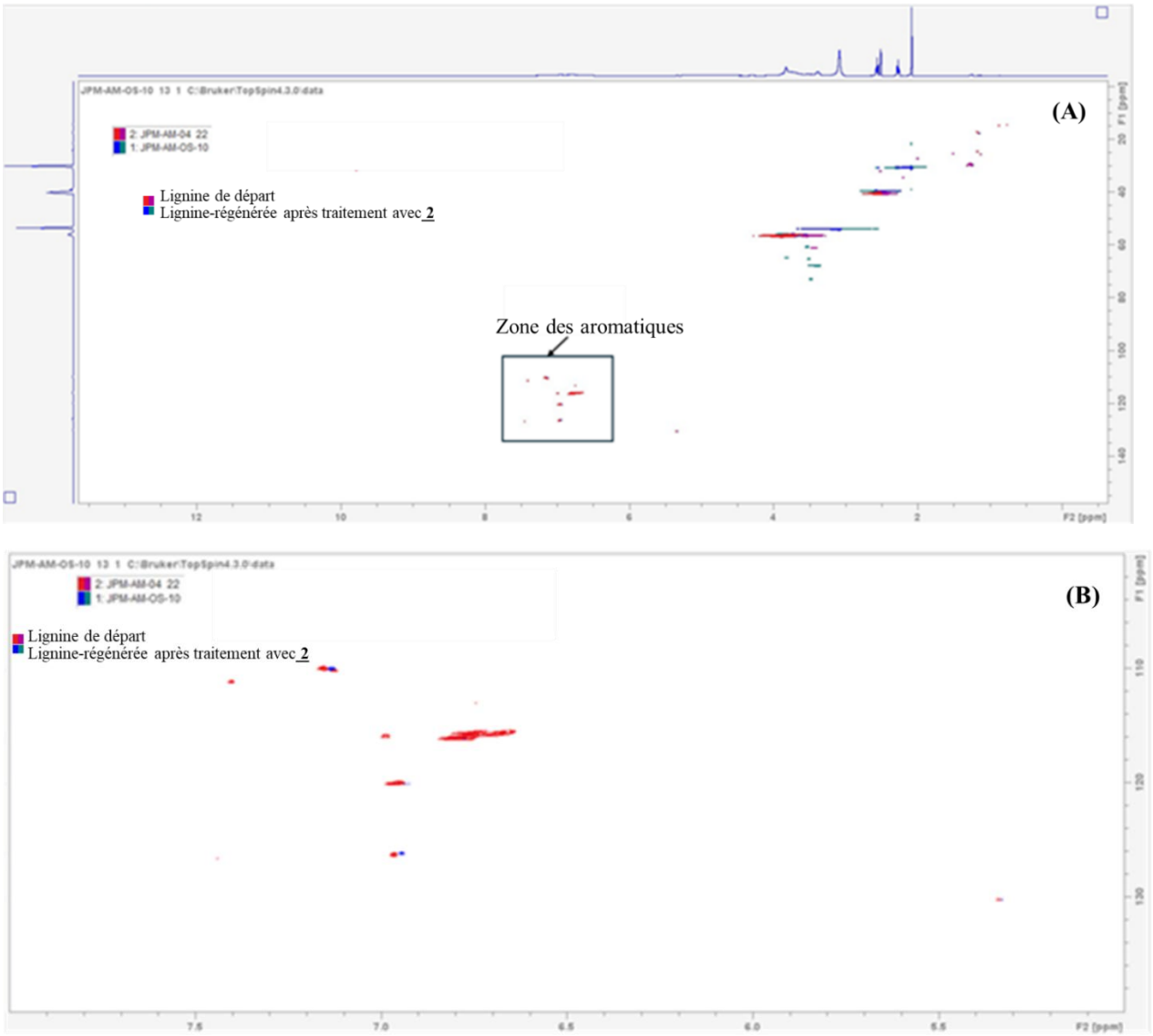


*Figure 8 : Spectres RMN 2D HSQC de la lignine Kraft de départ et de la lignine précipitée après traitement avec le liquide ionique **2***

Après le traitement avec les liquides ioniques **5** et **6**, les lignines précipitées sont également appauvries en unités syringyle (S) et hydrophényle (H) ; cependant, nous avons observé la présence de liquides ioniques **5** et **6** résiduels sur les spectres même après plusieurs lavages ce qui nous conforte dans l'idée de la forte affinité de **5** et **6** avec la lignine.

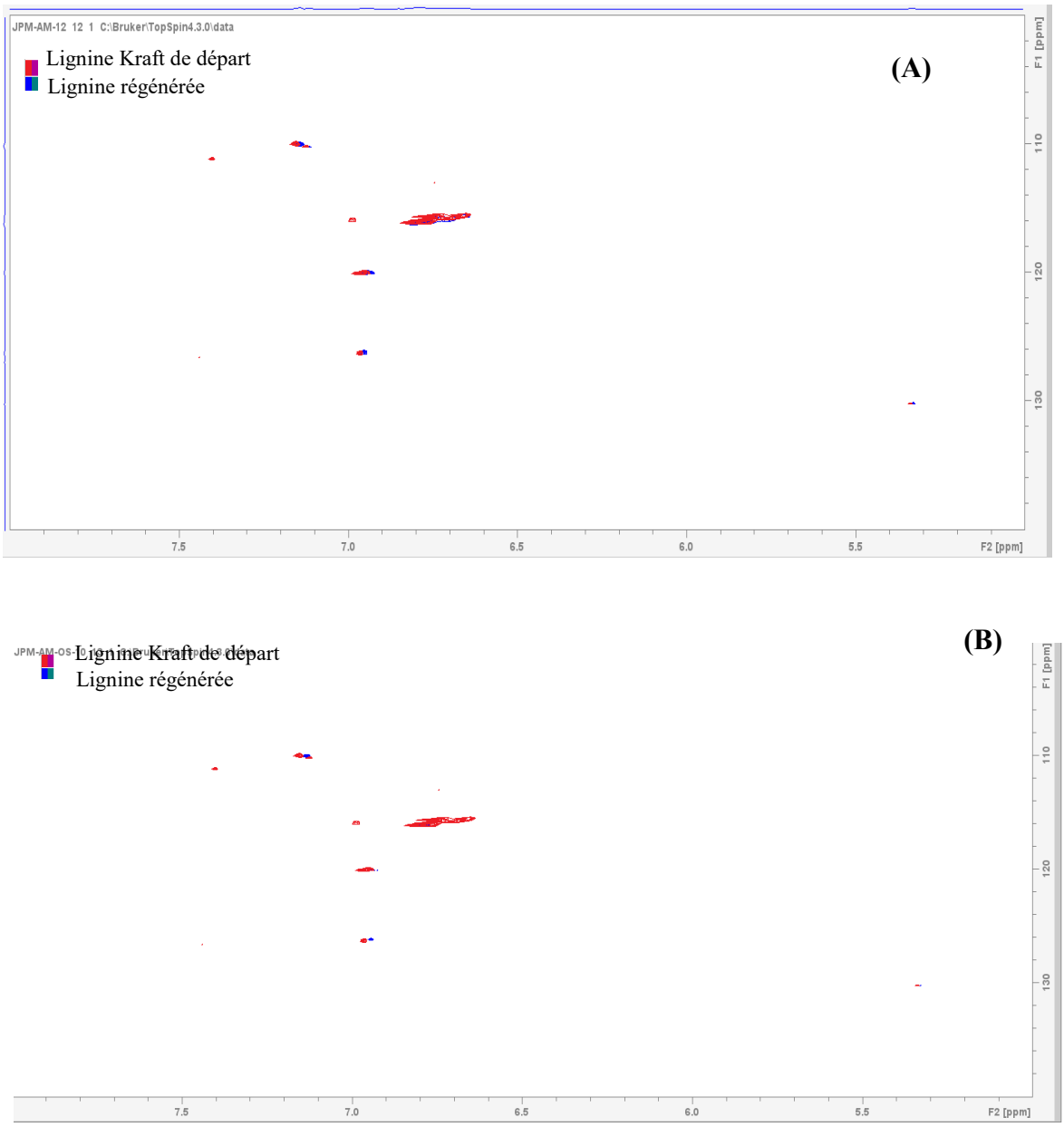


*Figure **9** : Spectres RMN 2D HSQC de la lignine Kraft de départ et des lignines précipitées après traitement avec **1** (A) et **2** (B) : en rouge/violet les signaux de la lignine de départ et bleu/vert les signaux des lignines précipitées*

Cette étude RMN est une étude préliminaire. Nous sommes actuellement en train de monter une collaboration pour réaliser des études plus fines faisant notamment intervenir la RMN ^{31}P qui permettra de quantifier les phénols.

- Spectrométrie ATG

L'analyse des thermogrammes des lignines de départ ou précipitées a montré qu'elles se dégradent graduellement entre 185°C et 600°C (Figure 10). Ce comportement est conforme aux données de la littérature [57]. La première perte de masse avant 185°C est due à la présence d'eau et du liquide ionique résiduel (notamment pour le traitement avec **5** et **6**).

La seconde perte de masse observée après 185°C est due à une condensation des groupes fonctionnels de la lignine et la dégradation à 390°C à la rupture des liaisons inter-monomériques labiles β-O-4 alkyl/aryl éther et des liaisons carbone-carbone (C-C).

D'une manière générale, nous avons une perte de stabilité thermique de la lignine après le traitement avec les différents liquides ioniques. On pourrait supposer que la lignine précipitée contient plus d'oligomères que de polymères (réduction de la taille du biopolymère) par rapport à la lignine de départ. Nous constatons que les lignines Kraft traitées avec les liquides ioniques **1** et **5** contenants l'anion lactate sont thermiquement plus stables que celles traitées avec les liquides ioniques **2** et **6** (anion lévulinate). Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'anion lévulinate peut interagir avec la lignine avec à la fois les groupes OH et C=O ce qui conduirait à une réduction plus importante de la taille du biopolymère. Pour confirmer cette approche, des analyses supplémentaires en GPC et DSC devront être réalisées.

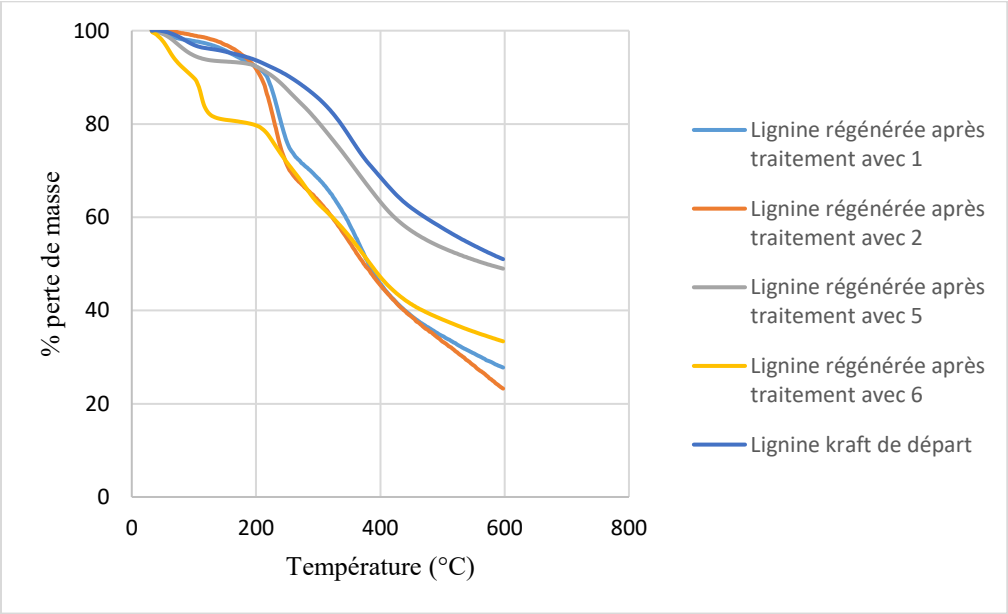


*Figure 10 : courbes d'ATG des lignines Kraft de départ et précipitées après traitement avec les LIs **1**, **2**, **5** et **6***

V.2. Traitement du bois de Douglas avec les liquides ioniques 1 et 2

Dans une seconde partie, nous avons cherché à extraire de la lignine directement de l'écorce du bois de Douglas. Le bois de Douglas est une gymnosperme (plante à graines nues) contenant environ 25 % en masse de lignines. Nous avons réalisé l'extraction avec les liquides ioniques **1** et **2** suivant le schéma ci-dessous.

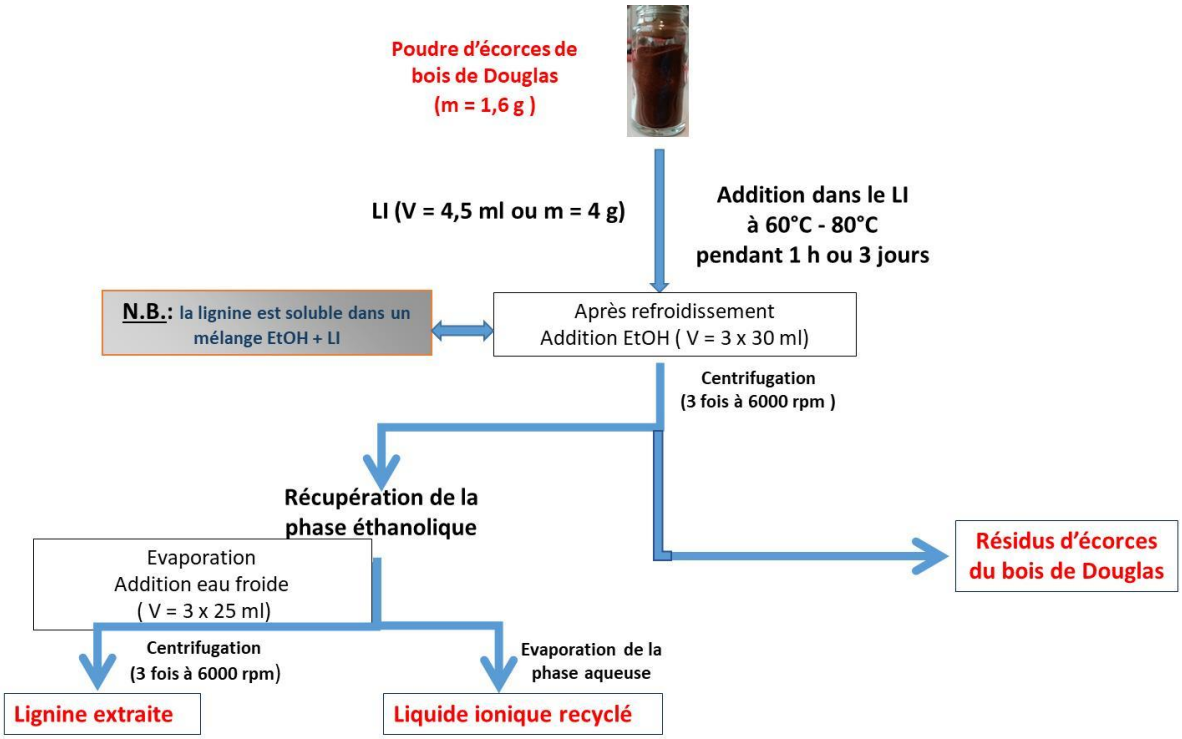


*Schéma 3 : Traitement d'écorces de Douglas avec les liquides ioniques **1** et **2***

Les résidus d'écorces du bois de Douglas ont été analysés dans un premier temps en IR ; le spectre obtenu a été comparé au spectre IR de l'écorce de départ. Nous constatons que globalement les profils des spectres IR sont proches (Figure 11). Pour émettre l'hypothèse de l'absence de modification majeure, il nous faudra encore réaliser d'autres analyses de type MEB ou Raman par exemple.

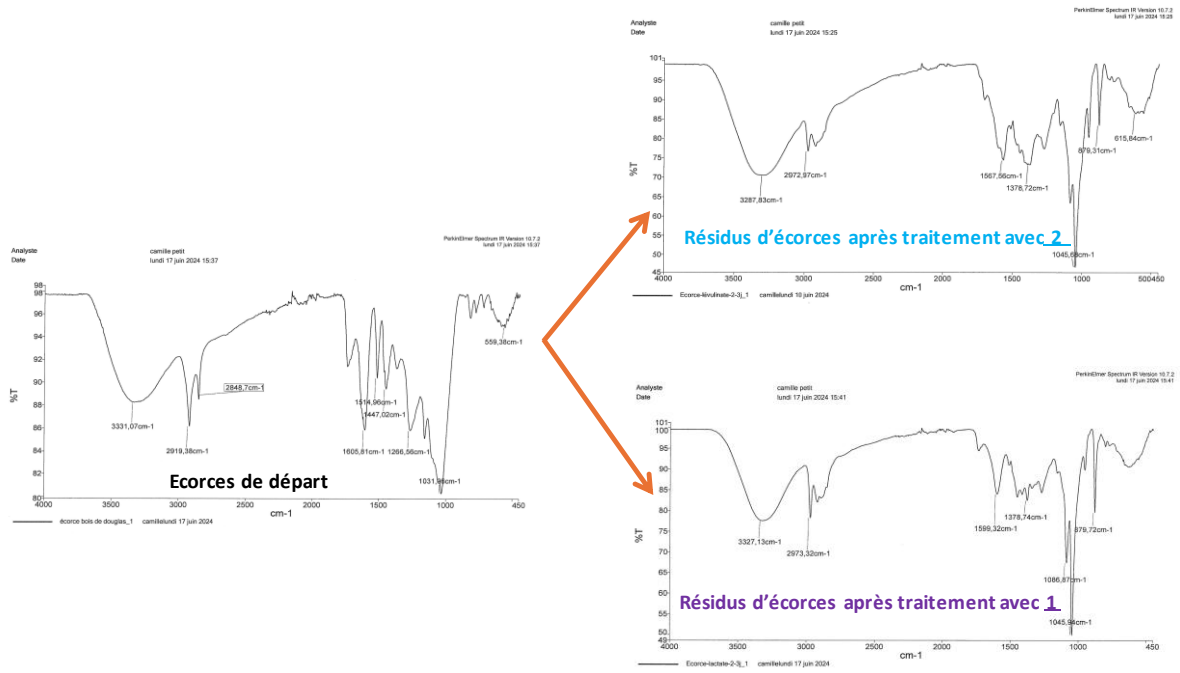


Figure 8 : IR de l'écorce de Douglas et des résidus d'écorce

L'isolement de la lignine extraite du liquide ionique a été relativement difficile ; plusieurs lavages avec de l'eau froide (3 lavages) ont été nécessaires pour bien séparer le liquide ionique avec l'extrait de lignine. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un chauffage de trois jours à 60°C. 16 et 11% en masse de lignine ont pu être récupérés respectivement avec les LIs **2** et **1** (Tableau 6). Ces valeurs certes encore faibles restent comparables à celles obtenus par Sun et al. qui avait obtenu 15% en masse de lignine à partir d'eucalyptus en présence de [Bmim][OAc] [33].

LIs	Masse de lignine extraite 60°C - 1 h	Masse de lignine extraite 80°C - 1 h	Masse de lignine extraite 60°C - 3 jours
1	32,5 mg **(2 %)**	138,62 mg **(9 %)**	172,5 mg **(11 %)**
2	29,61 mg **(2 %)**	60,6 mg **(4 %)**	251,3 mg (**16 %)**

*Tableau 6 : Extraction de lignine à partir de bois de Douglas en présence des LIs **1** et **2***

Le spectre des écorces a aussi été comparé aux spectres IR des lignines extraites par les LIs **1** et **2** et des groupements fonctionnels de la lignine peuvent être détectés.

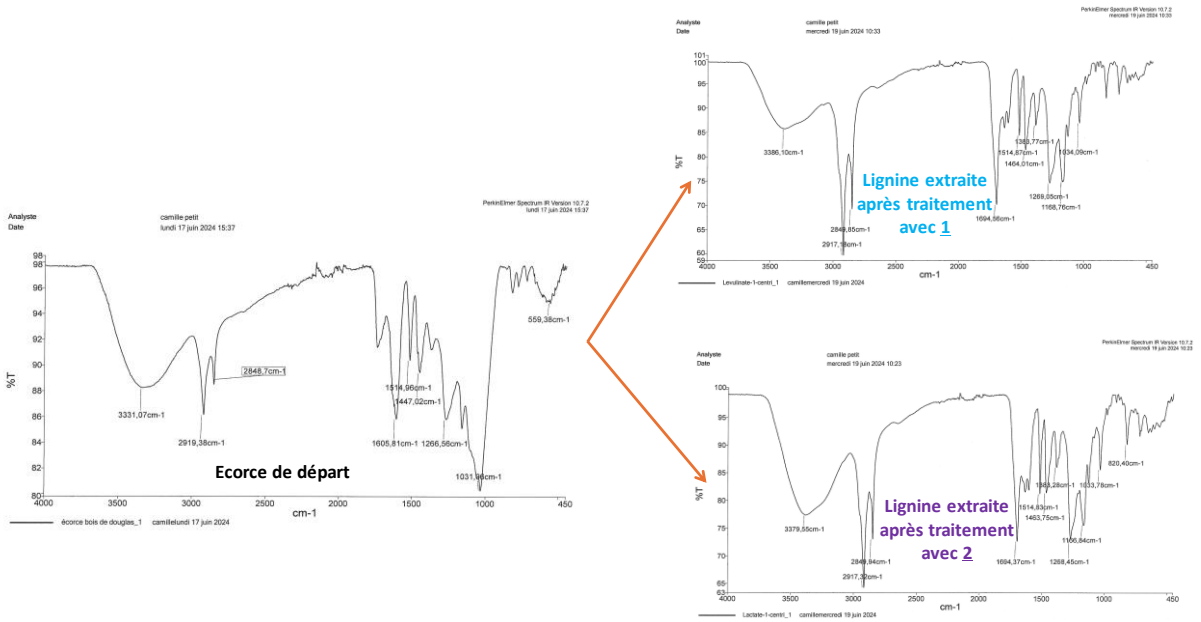


Figure 9 : IR de l'écorce de Douglas et des lignines extraites

Etant donné la faible concentration de nos extraits, une étude RMN n'a pas pu être possible. Cette étude est bien évidemment préliminaire et des analyses complémentaires (notamment RMN ^{31}P) sont nécessaires pour affiner les conclusions.

VI. Partie expérimentale

Les spectres IR des composés liquides et solides ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Alpha-T FTIR à température ambiante. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Bruker AC 500 (500 MHz pour 1H, 126 MHz pour 13C). Les déplacements chimiques (en ppm) pour les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été référencés aux pics de solvant protique résiduel (DMSO-d_6).

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur l'appareil NETZSCH TG 209F3. Les mesures débutent à une température initiale de 30°C et se terminent à une température de 600°C, avec une vitesse de chauffe de 10 K/min. Les pastilles NETZSCH (25 µL) utilisées sont en aluminium et résistent jusqu'à une température maximale de 600°C.

VI.1. Procédure générale de dissolution de la lignine kraft avec un liquide ionique

Dans des piluliers de 25 ml sont préparées des solutions de liquides ioniques biosourcés (**1**, **2**, **5** ou **6**) à différents pourcentages en eau (10 %, 20 %, 25 %, 30 % et 40 %). Ensuite dans chaque pilulier sont ajoutées des quantités croissantes de lignine Kraft jusqu'à saturation de la solution, saturation qui permettra d'indiquer la quantité maximale de dissolution. Notons qu'à chaque ajout, le mélange est chauffé à 80 °C pendant 1 h avant toute nouvelle addition de lignine.

VI.2. Procédure générale de régénération de la lignine Kraft avec un liquide ionique

Dans un ballon de 50 mL sont mélangés 400 mg de lignine Kraft avec 2 g de liquide ionique biosourcé (**1**, **2**, **5** ou **6**). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 1 h. La solution obtenue est refroidie jusqu'à température ambiante et 25 mL d'eau distillée froide sont ajoutés pour faire précipiter la lignine. L'ensemble obtenu est centrifugé à 6000 rpm pendant 20 min ; cette expérience est répétée trois fois. Le solide et la phase aqueuse sont séparés puis séchés. Nous récupérons une première masse de lignine précipitée. Dans un second temps après évaporation de la phase aqueuse, 25 mL d'eau froide sont de nouveau ajoutés et après centrifugation à 6000 rpm pendant 20 min, deux phases sont obtenues (liquide et solide (Lignine)). L'opération peut être répétée encore deux fois.
Les solides obtenus sont rassemblés et séchés pour fournir la masse finale de lignine précipitée.

VI.3. Procédure générale pour le traitement du bois de Douglas avec un liquide ionique

Dans un ballon de 50 mL sont introduits 4 g de LI (**1** ou **2**) et 1,6 g de la poudre d'écorce de bois de Douglass préalablement séchée (1,6 g). Le mélange est chauffé pendant 1 h ou 3 jours à 60°C ou 80°C). A l'issu du chauffage, le mélange est refroidi à température ambiante et l'éthanol absolu (30 mL) est ajouté. Le mélange résultant est centrifugé pendant 20 min à 600 rpm pour séparer les résidus d'écorce de bois de Douglass non dissous. Cette expérience est répétée trois fois avec le même volume d'éthanol absolu. Après évaporation de la solution éthanolique, 25 mL d'eau froide sont ajoutés ce qui favorise la précipitation d'un solide.

Après une deuxième centrifugation dans les mêmes conditions, un second précipité est récolté. Les solides sont rassemblés, séchés et pesés avant analyse.

VII. Conclusions

Au cours de cette étude préliminaire, nous avons étudié la dissolution de la lignine Kraft avec 4 liquides ioniques dérivés de la choline, les cholinium lactate et lévulinate (**1** et **2**) et les esters à chaine insaturée en C11 correspondants (**5** et **6**). **1** et **2** dissolvent la lignine Kraft avec des rendements comparables à ceux obtenus dans la littérature avec des mélanges ϒ-valérolactone/DMSO ou DMF (de l'ordre de 30%) mais plus petits que ceux obtenus avec des liquides ioniques à cation imidazolium (respectivement 50%). En revanche, avec les liquides ioniques **5** et **6** la dissolution est légèrement plus importante qu'avec les liquides ioniques à cation imidazolium. La régénération des lignines est possible avec une perte de masse notamment avec les esters à chaine insaturée en C11 alors qu'avec les cholinium lactate et lévulinate, elle est quantitative. Par contre, la nature des lignines précipitées n'est pas complètement élucidée et devra être confirmée par des analyses RMN ou GPC complémentaires.

L'extension de l'étude au bois de Douglas semble également prometteuse avec l'emploi des cholinium lactate et lévulinate (**1** et **2**) avec la possibilité d'extraire des lignines à partir d'écorces. Là aussi, le procédé mériterait d'être optimisé en termes de temps, chauffage et quantité obtenue.

VIII. Références

[1] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, Plant Physiol., 2010, 153, 895–905.
[2] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, Annu. Rev. Plant Biol., 2003, 54, 519–546.
[3] O. Y. Abdelaziz, D. P. Brink, J. Prothmann, K. Ravi, M. Sun, J. García-Hidalgo, M. Sandahl, C. P. Hulteberg, C. Turner, G. Lidén, M. F. Gorwa-Grauslund, Biotechnol. Adv., 2016, 34, 1318–1346.
[4] A. M. Anterola, J. H. Jeon, L. B. Davin, N. G. Lewis, J. Biol. Chem., 2002, 277, 18272–18280.
[5] W. Biała, M. Jasiński, Front. Plant Sci., 2018, 9, 1610.
[6] E. Miedes, R. Vanholme, W. Boerjan, A. Molina, Front. Plant Sci., 2014, 5, 358.
[7] A. Lourenço, J. Rencoret, C. Chemetova, J. Gominho, A. Gutiérrez, J. C. del Río, H. Pereira, Front. Plant Sci., 2016, 7, 1612.
[8] Q. Bellouard, Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domita, 2017. ⟨tel-01657430⟩
[9] B. Volynets, F. Ein-Mozaffari, Y. Dahman. Geen Process. Synth. 2007, 1, 1.
[10] W. Ji, Z. Ding, J. Liu, Q. Song, X. Xia, H. Gao, H., W. Gu, Energy Fuels, 2012, 26, 6396.
[11] ValBiom, Valorisation de la lignine, 2015.
[12] W. Biała, M. Jasiński, Front. Plant Sci., 2018, 9, 1610.
[13] E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-Sederoff, R. Sederoff, Plant Physiol., 2010, 154, 555.
[14] Futura Sciences, "Lignine," https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/botanique-lignine-4161/.
[15] A. Rakotovelo, F. Peruch, S. Grelier, Tech. Ing., Bois et papiers, 2019, Article IN235, DOI: 10.51257/a-v1-in235.
[16] J.C. Parajó, H. Domínguez, J.M. Domínguez, Bioresour. Technol., 2015, 196, 720.
[17] P. Domínguez de María, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2013, 88, 24.
[18] M. M. Hossain and L. Aldous, Aust. J. Chem. 2012, 65, 1465.
[19] E. Melro, L. Alves, F.E. Antunes, B. Medronho J. Mol. Liq. 2018, 265, 578.
[20] T. Rashid, C.F. Kait, I. Regupathi, T. Murugesan, Ind. Crops Prod. 2016, 84, 284.
[21] Y. Pu, N. Jiang, A.J. Ragauskas, J. Wood. Chem. Technol. 2007, 27, 22.
[22] A. Brandt, J. Gräsvik, J.P. Hallett, T. Welton, Green Chem. 2013, 15, 550.
[23] Y. Pu, N. Jiang, A.J. Ragauskas, J. Wood Chem. Technol. 2007, 27, 23.
[24] S.H. Lee, T.V. Doherty, R.J. Linhardt, J.S. Dordick, Biotechnol. Bioeng. 2009, 102, 1368.
[25] D. Glas, C. Van Doorslaer, D. Depuydt, F. Liebner, T. Rosenau, K. Binnemans, D.E. De Vos, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015, 90, 1821.
[26] H. Lateef, S. Grimes, P. Kewcharoenwong, B. Feinberg, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2009, 84, 1818.
[27] D. Fu, G. Mazza, Y. Tamaki, J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 2915.
[28] E. C. Achinivu, R. M. Howard, G. Li, H. Gracz and W. A. Henderson, Green Chem. 2014, 16, 1114.
[29] A. Casas, S. Omar, J. Palomar, M. Oliet, M.V. Alonso, F. Rodriguez, RSC Adv. 2013, 3, 3453.
[30] P. Yan, Z. Xu, C. Zhang, X. Liu, W. Xu, Z.C. Zhang, Green Chem. 2015, 17, 4913.
[31] D.T. Allen, B.-J. Hwang, P. Licence, T. Pradeep, B. Sels, B. Subramaniam, M.K.C. Tam, R.M. Williams, ACS Sustain. Chem. Eng. 2016, 4, 7, 3597.
[32] Y. Wang, L. Wei, K. Li, Y. Ma, N. Ma, S. Ding, L. Wang, D. Zhao, B. Yan, W. Wan, Q. Zhang, X. Wang, J. Wang, H. Li, Bioresour. Technol. 2014, 170, 499.
[33] Y.-C. Sun, J.-K. Xu, F. Xu, R.-C. Sun, Ind. Crop. Prod. 2013, 47, 277.
[34] A. Casas, M. Oliet, M.V. Alonso, F. Rodríguez, Sep. Purif. Technol. 2012, 97, 115.
[35] J.-Y. Kim, E.-J. Shin, I.-Y. Eom, K. Won, Y.H. Kim, D. Choi, I.-G. Choi, J.W. Choi, Bioresour. Technol. 2011, 102, 9020.
[36] D. Yang, L.-X. Zhong, T.-Q. Yuan, X.-W. Peng, R.-C. Sun, Ind. Crop. Prod. 2013, 43, 141.
[37] B.J. Cox, J.G. Ekerdt, Bioresour. Technol. 2012, 118, 584.

[38] Y. Qu, H. Luo, H. Li, J. Xu, Biotechnol. Rep. 2015, 6, 1.
[39] B.J. Cox, S. Jia, Z.C. Zhang, J.G. Ekerdt, Polym. Degrad. Stab. 2011, 96, 426.
[40] A. George, K. Tran, T.J. Morgan, P.I. Benke, C. Berrueco, E. Lorente, B.C. Wu, J.D. Keasling, B.A. Simmons, B.M. Holmes, Green Chem. 2011, 13, 3375.
[41] A. Casas, J. Palomar, M.V. Alonso, M. Oliet, S. Omar, F. Rodriguez, Ind. Crop. Prod. 2012, 37, 155.
[42] B.J. Cox, S. Jia, Z.C. Zhang, J.G. Ekerdt, Polym. Degrad. Stab. 2011, 96, 426.
[43] D. Glas, C. Van Doorslaer, D. Depuydt, F. Liebner, T. Rosenau, K. Binnemans, D.E. De Vos, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015, 90, 1821.
[44] S. Khandelwal, Y.K. Tailor, M. Kumar, J. Mol. Liq. 2016, 215, 345.
[45] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, ACS Sustain. Chem. Eng. 2014, 2, 1063.
[46] K. Kuroda, New J. Chem. 2022, 46, 20047.
[47] F. Pena-Pereira, J. Namieśnik, ChemSusChem 2014, 7, 1784.
[48] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, Y.H. Choi, J. Nat. Prod. 2013, 76, 2162.
[49] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M.C. Kroon, Green Chem. 2012, 14, 2153.
[50] J.G. Lynam, N. Kumar, M.J. Wong, Bioresour. Technol. 2017, 238, 684.
[51] B.Soares, D.J. Tavares, J.L. Amaral, A.J. Silvestre, C.S. Freire, J.A. Coutinho, ACS Sustain. Chem. Eng. 2017, 5, 4056.
[52] T. Li, G. Lyu, Y. Liu, R.Lou, L. Lucia, G. Yang, J. Chen, H. Saeed, Int. J. Mol. Sci. 2017, 18, 2266.
[53] T. Rashid, C.F. Kait, T. Murugesan, Procedia Eng. 2016, 148, 1312.
[54] J. G. Reynolds, J.Mol. Liq. 2024, 395, 123824.
[55] Z. Xue, X. Zhao, R.-C. Sun, T. Mu, ACS Sustain. Chem. Eng.2016, 4, 3864.
[56] J.-P. Mbakidi, A. Kerkache, F. Lazer, S. Bouquillon, J. Solut. Chem., 2022, 51, 345.
[57] D.J. Gardner, T.P. Schulz, J. Wood Chem. Technol. 1985, 5(1), 85.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, neuf structures de liquides ioniques cholinium (ChILs) ont été synthétisées, dont sept nouvelles. Parmi celles-ci, deux reposent sur des cations cholinium classiques, trois sur des esters de cholinium, et quatre sur des esters bolaformes. Pour ces derniers, deux approches de synthèse ont été explorées : (i) une voie classique par métathèse croisée d'esters insaturés de cholinium, qui a donné des résultats satisfaisants, et (ii) une voie alternative par estérification d'un acide bolaforme obtenu par métathèse croisés assistée par micro-ondes. Cette dernière a montré sa faisabilité, bien que des problèmes de solubilité lors de l'étape de métathèse anionique aient limité les rendements, en particulier pour les dérivés lévulinates. De plus, il a été possible d'obtenir un liquide ionique bolaforme mixte, comportant des anions chlorure et perchlorate, en ajustant les ratios de réactifs lors de la métathèse anionique et en utilisant un excès d'acide méthanesulfonique. Ce bolaforme mixte peut ouvrir la voie vers des liquides ioniques bolaformes possédant deux anions différents, ce qui pourrait conférer à ces solvants des propriétés toutes particulières.
Ces travaux ouvrent ainsi plusieurs perspectives : l'optimisation des procédés de synthèse, en particulier pour les dérivés lévulinates, la compréhension de l'influence de l'anion et de la teneur en eau sur les propriétés des ChILs, et enfin l'évaluation de leur potentiel comme solvants verts pour la valorisation de biopolymères. La détermination de leurs cyto- & écotoxicité est également essentielle pour pérenniser l'utilisation de ces solvants dans des applications « vertes » (catalyse, dissolution de biopolymères et extractions).

Dans un second temps, une analyse des propriétés thermodynamiques et thermo-physiques de quatre liquides ioniques (lactate et lévulinate de cholinium et leurs analogues ester en C11) a été réalisée en mettant l'accent sur l'influence de l'eau. Les densités et capacités calorifiques molaires de ces composés ont été estimées par extrapolation à partir d'échantillons hydratés, grâce à une analyse de données avancée. Les résultats obtenus mettent en évidence et quantifient l'impact déterminant de l'eau sur le comportement thermophysique des ChILs, renforçant ainsi la compréhension fondamentale de leurs interactions avec l'eau. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives d'application de ces solvants dans des procédés respectueux de l'environnement et favorisent leur intégration dans le cadre plus large des technologies chimiques durables.

Enfin, l'efficacité de plusieurs ChILs pour la dissolution de la lignine Kraft a été évaluée. Les cholinium lactate et lévulinate se sont révélés comparables à des solvants classiques tels que la γ-valérolactone/DMSO ou le DMF, tandis que leurs esters insaturés en C11 ont montré des performances supérieures à celles des liquides ioniques à cation imidazolium. La régénération des lignines s'est avérée quantitative avec les cholinium lactate et lévulinate, mais partielle avec les esters insaturés. La structure des lignines précipitées reste toutefois à élucider par des analyses complémentaires (RMN ^{31}P, GPC), afin de mieux comprendre l'impact des solvants sur leur intégrité.

Par ailleurs, l'application de ces solvants au bois de Douglas, notamment pour l'extraction de lignines issues d'écorces, constitue une piste prometteuse. Toutefois, une optimisation des

conditions expérimentales (température, durée, rendement) apparaît nécessaire afin de rendre le procédé plus efficace et reproductible.
Au-delà de ces résultats, plusieurs perspectives se dessinent : d'une part, l'approfondissement de la caractérisation des lignines précipitées et l'extension de l'étude à d'autres types de biomasse ; d'autre part, l'exploration des applications possibles des lignines obtenues dans la valorisation des matériaux biosourcés.

Enfin, l'évaluation des impacts environnementaux et économiques de ces solvants dérivés de la choline, plus respectueux que les imidazoliums, constitue un enjeu majeur pour envisager une intégration à plus grande échelle dans des procédés de chimie verte.

Solutions aqueuses de liquides ioniques biosourcés : Propriétés thermodynamiques et applications pour le traitement de la biomasse (SOLEAULIB)

Les liquides ioniques (LIs) suscitent un intérêt croissant comme solvants alternatifs durables pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique. La lignine, polymère aromatique abondant, présente un fort potentiel de valorisation, mais sa structure complexe et sa faible solubilité limitent son exploitation. Cette thèse vise à développer de nouveaux LIs biosourcés dérivés de choline et à étudier leurs propriétés physicochimiques ainsi que leur aptitude à dissoudre la lignine.

Les LIs synthétisés lors de ce travail (esters de cholinium associés à des anions biosourcés) diffèrent par la longueur des chaînes carbonées des esters et par la nature des anions ; leur synthèse a été effectuée en respectant au mieux des principes de chimie verte. Les procédés de synthèse ont été optimisés afin d'obtenir des bons rendements tout en réduisant l'impact environnemental.

Les propriétés thermodynamiques (densité, viscosité, capacité calorifique, vitesse du son) des LIs ont été déterminées en fonction de leur teneur en eau, permettant ainsi de mettre en évidence l'effet de l'eau comme co-solvant et d'extrapoler les données aux LIs purs.

Les premières études de dissolution révèlent pour certains LIs l'importance de la nature des structures qui présentent des interactions spécifiques avec les composants principaux de la lignine, d'où la notion essentielle des relations structure-propriétés dans la conception rationnelle de solvant plus efficace.

Ce travail contribue ainsi au développement de systèmes innovants et respectueux de l'environnement, ouvrant de nouvelles perspectives pour le fractionnement et la valorisation durable de la biomasse.

Mots-clés: Liquide ionique, biomasse, synthèse organique, propriétés thermodynamiques et thermophysiques, lignine, dissolution

Bio-based ionic liquid aqueous solutions: Thermodynamic properties and applications for biomass processing

Ionic liquids (ILs) are attracting growing interest as sustainable alternative solvents for the recovery of lignocellulosic biomass. Lignin, an abundant aromatic polymer, has great potential for recovery, but its complex structure and low solubility limit its exploitation. This thesis aims to develop new bio-based ILs derived from choline and to study their physicochemical properties and ability to dissolve lignin.

The ILs synthesized during this work (cholinium esters associated with bio-based anions) differ in the length of the carbon chains of the esters and in the nature of the anions; their synthesis was carried out in accordance with principles of green chemistry. The synthesis processes were optimized to obtain good yields while reducing environmental impact.

The thermodynamic properties (density, viscosity, heat capacity, speed of sound) of the ILs were determined as a function of their water content, thus highlighting the effect of water as a co-solvent and allowing the data to be extrapolated to pure ILs.

Initial dissolution studies reveal, for certain ILs, the importance of the nature of the structures that interact specifically with the main components of lignin, hence the essential concept of structure-property relationships in the rational design of more effective solvents.

This work thus contributes to the development of innovative and environmentally friendly systems, opening new prospects for the fractionation and sustainable use of biomass.

Keywords: Ionic liquid, biomass, organic synthesis, thermodynamic and thermophysical properties, lignin, dissolution

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Université de Reims Champagne-Ardenne

ICMR - UMR CNRS 7312