

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : AOUINE Fatima

M^{elle} : BELKHIR Chohra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

Caractérisation d'un nanobiocapteur à base d'un liquide ionique

Soutenu le : 07 juin 2015

Devant le jury:

- | | | |
|-------------------------|-----|-----------|
| • M.BELARBI El-habib | Pr | Président |
| • M.MOUMENE Taqiyeddine | MAB | Examineur |
| • M.DEBDAB Mansour | MCA | Encadreur |

Remerciements

En premier lieu, nous tenions à remercier notre **Dieu**, qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur, **Mr DEBDAB Mansour** d'avoir dirigé tout au long de ce travail, et pour ses explications, remarques judicieuses et conseils qui ont été précieux pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions très vivement Monsieur **H. BELARBI** professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions très vivement Monsieur **T.MOUMENE** docteur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret d'être un membre de jury de ce mémoire.

Nos derniers remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Liste des abréviations

- [EtNH₃][NO₃]** : Nitrate d'ammonium d'éthyle
- [bmim]** : Butylméthyle imidazolium
- [bm₂im]** : 1- butyl-2,3-diméthyleimidazolium
- [bmpy]** : 1- butyl-1-méthylepyrrolidinium
- [NTf₂]** : Bis ((trifluorométhyl) sulfonez imide
- [Ms₂N]** : Bis (méthylsulfony) imide
- [N(CN)₂]** : Dicyanamide
- [emim][BF₄]** : Tétrfluoroborate d'éthyl méthylimidazolium
- [emim][I]** : Iodure d'éthyl méthylimidazolium
- [bmim][PF₆]** : Hexafluorophosphate de butylméthyle imidazolium
- [bmim][BF₄]** : Tétrfluoroborate de butylméthyle imidazolium
- [bdmim][PF₆]** : Hexafluorophosphate de butyl dimethyl imidazolium
- [hmim][PF₆]** : Hexafluorophosphate de hexylméthyl imidazolium
- [emim][Cl]** : Chlorure d'éthyl méthylimidazolium
- [SWNTCs]** : Nanotubes de carbone,mono-parois
- [MWNTCs]** : Nanotubes de carbone,multi-parois
- [SBET]**:Surface spécifique Brunauer Emmet Teller
- [CR]**:carbone roulés
- [CR composite]**: Nanotubes de carbone composite

Liste des figures**Chapitre I : les liquides ioniques**

Figure .I .1. Nombre de publications et de brevets sur les liquides ioniques.	3
Figure.I.2. Structures des cations les plus utilisés.	5
Figure.I.3. Influence du cation dans le cas d'une réaction de nitration aromatique.	6
Figure.I.4. Structures des anions les plus utilisés.	7
Figure.I.5. Synthèse des liquides ioniques	8
Figure.I.6. Hydrophobicité des cations et des anions	13
Figure.I.7. La réaction de substitution nucléophile du carboxylate de potassium 16 sur l' α -tosyloxyacétone 15	16
Figure.I.8. La réaction de condensation	16
Figure.I.9. La réaction de condensation comme la glycine catalyseur	16
Figure.I.10.La réaction électrophiles	17
Figure. I.11. Le rapporté une étude du couplage de Suzuki dans le [bmim] [PF6]	18

Chapitre II : Nanotubes de carbone associés aux liquides ioniques

Figure.II.1. Représentation schématique des principales formes de nanotube de carbone A MWNTCs (multi-parois), B SWNTCs (mono-paroi)	21
Figure.II.2. Contrainte mécanique qui induit une flexion dans un nanotube de carbone	23
Figure.II.3. Structure de 1-butyl 3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulphonyl) imide (BMIM)	25
Figure.II.4. Préparation de nano composite	26
Figure.II.5.Spectres de Raman du MWCNTs modifié	28
Figure .II.6. Arrangement général pour les réactions de synthèse des liquides ioniques	29
Figure .II.7.Spectres RMN 1H de [Me-C15 - Im]	30

Figure.II.8. Spectres RMN ^{13}C de [Me-C15 - Im]	30
Figure .II.9. Éventails d'UV/vis les liquides ioniques [M-e-c13 - Im] I, [M-e-c15 - Im] I, [M-e-c17 - Im] I à 10 millimètres et à suspensions de DWCNT avec liquides ioniques [M-e-c13 - Im] I, [M-e-c15 - Im] I, [m-e-c17 - Im] I et eau seulement (juste après la préparation).	

Chapitre III: Techniques de caractérisations

Figure. III.1. Schéma de principe d'un spectromètre Raman	37
Figure. III.2. Informations qualitatives et quantitatives fournies Par une raie Raman	38
Figure.III.3. Loi de Beer-Lambert.	39
Figure.III.4. Domaine de la lumière Infrarouge.	42
Figure.III.5. Onde sinusoïdale d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ	44
Figure.III.6. Les vibrations de valence symétriques et antisymétriques	44
Figure.III.7. Les vibrations de déformation	45

Chapitre IV : Partie expérimentale

Figure.IV.1. Quaternisation d'amine	50
Figure.IV.2. (C) Métathèse anionique. (D) Évaporateur rotatif	51
Figure.IV.3: La spectroscopie de RMN ^1H	52
Figure.IV.4: La spectroscopie de RMN ^{13}C	52
Figure.IV.5. Spectre FT-RAMAN ((Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium)	53
Figure.IV.6. Spectre FT-RAMAN dans la zone spectrale $900\text{-}30\text{cm}^{-1}$	53
Figure.IV.7. Spectre FT-RAMAN dans la zone spectrale $1700\text{-}900\text{cm}^{-1}$	54
Figure.IV.8. Spectre FT-RAMAN dans la zone spectrale $4000\text{-}1700\text{cm}^{-1}$	54
Figure.IV.9. Spectre FTIR-ATR (Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium)	56
Figure .IV.10. Spectre FTIR-ATR dans la zone spectrale $900\text{-}500\text{cm}^{-1}$	57
Figure.IV.11. Spectre FTIR-ATR dans la zone spectrale $1700\text{-}900\text{cm}^{-1}$	57
Figure.IV.12. Spectre FTIR-ATR dans la zone spectrale $4000\text{-}1700\text{cm}^{-1}$	58
Figure.IV.13. Spectromètre SHIMADZU 1650 PC	60

Figure.VI.14. Spectre d'absorption de liquide ionique (Acide phosphorique de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, [PEG₁mim] [H₂PO₄])

60

Liste des tableaux

Chapitre I : les liquides ioniques

Tableau.I.1. Les différences de réactivité et de sélectivité sont constatées en fonction du cation utilisé	6
Tableau.I.2. Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim] [X]	11
Tableau.I.3. Densité et viscosité de [bmim] ⁺	12

Chapitre II : Nanotubes de carbone associés aux liquides ioniques

Tableau.II.1. Propriétés physiques des nanotubes de carbone	22
Tableau.II.2. Caractéristiques et fourniture des matériaux	26
Tableau.II.3. Information sur la convention de nomination des échantillons	27
Tableau.II.4. Bandes caractéristiques de MWCNTs et de MWCNTs modifié	28

Chapitre IV: Partie expérimentale

Tableau.IV.1. Bandes observées de FT-RAMAN et leur attribution de Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium. (ν = Str = stretch; δ = déformation; Bend = bending déformation; ω = Wagging; ρ = rocking; s = symétrique; as = antisymétrique).	55
Tableau .IV. 2. Bandes observées de FTIR/ATR et leur attribution de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium. (ν = Str = stretch; δ = déformation; Bend = bending déformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).	57

Table des Matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Les liquides ioniques

I.1. Introduction	3
I.2. Historique	4
I.3. Définition	4
I.4. Structure des liquides ioniques	5
I.4.1. Cations	5
I.4.2. Anions	7
I.5. Synthèse des liquides ioniques	8
I.6. Propriétés générales des liquides ioniques	10
I.6.1. Propriétés physicochimiques	10
I.6.2. Viscosité, Densité et Température de fusion	11
I.6.3. Polarité	12
I.6.4. Solubilité	12
I.6.5. Toxicité des liquides ioniques	14
I.7. Applications en synthèse organique	15
I.7.1. Les réactions nucléophiles	15
I.7.2. Les réactions de condensation	16
I.7.3. Les réactions électrophiles	17
I.7.4. Les réactions catalysées par les métaux de transition	17
I.7.5. Applications en synthèse enzymatique	18
I.8. Conclusion	19

Chapitre II : Nanotubes de carbone associés aux liquides ioniques

II.1 Introduction	21
II.2. Les Nanotubes de carbone	21
II.2.1. Définition	21
II.2.2. Propriétés des nanotubes de carbone	22
II.2.2.1. Propriétés mécaniques	23
II.2.2.2. Propriétés électroniques	24
II.2.2.3. Propriétés thermiques	24
II.2.3. Application des Nanotubes de carbone	24
II.3. Nanotube de carbone associés aux liquide ionique	25
II.3.1. Préparation de nano composite	26
II.3.2. Préparation de double nano composite	29
II.3.2.1. Synthèse et caractérisation des liquides ioniques	29
II.4. Conclusion	32

Chapitre III : Techniques de caractérisations

III.1. Introduction	34
III.2. La spectrométrie Raman	34
III.2.1. Théorie de la diffusion Raman	34
III.2.2. Effet Raman	35
III.2.3. Le spectre Raman	35
III.2.4. Principes	36
III.2.5. Structure d'un spectromètre Raman	37
III.2.6. Domaines d'application	38
III.3. Spectroscopie UV-Visible	39
III.3.1. Domaine spectral	39

III.3.2. Principe	39
III.3.3. Loi d'absorption de la lumière- loi de Beer-Lambert	39
III.3.4. Validité de la loi de Beer-Lambert	40
III.3.5. Applications de la spectroscopie UV-visible	40
III.3.5.1. Analyse qualitative	40
III.3.5.2. Analyse quantitative	40
III.3.5.3. Autres applications	41
III.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	41
III.4.1. Définition	41
III.4.2. Domaine spectral	42
III.4.3. Principe	42
III.4.4. Théorie Vibrationnelle	44
III.4.5. Vibration des molécules polyatomiques	45
III.4.6. La vibration d'élongation des liaisons O-H	45
III.5. La spectrométrie RMN	46
III.5.1. Définition	46
III.5.2. principe	46
III.5.3. Applications de RMN	47
III.6. Conclusion	47

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. Synthèse de la phase liquide ionique	49
IV.2. Résultats et discussion	51
IV.2.1. Mesure de spectroscopie de RMN ^1H -RMN ^{13}C	52
IV.2.2. Mesure de spectroscopie FT-RAMAN	53
IV.2.3. Mesure de spectroscopie FTIR/ATR	56
IV.2.4. Mesure de spectroscopie UV-visible	59
CONCLUSION GENERALE	62

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques ou sels fondus représentent un domaine en plein essor pour ce qui est de leurs applications comme solvants en synthèse organique, en catalyse et en électrochimie.

Des études ont été effectuées sur ces sels organiques [1], ont permis de montrer leur potentialité tant qu'équivalent synthétique de phase liquide ionique de la chimie combinatoire.

L'association de ces liquides ioniques aux nanotubes de carbone se révèle être une méthodologie de choix pour la synthèse de nouveaux composés (nanotubes de carbone modifiés).

L'objectif de ce travail est de synthétiser un liquide ionique à base du cation imidazolium et l'anion acide-ortho-phosphorique. Ce nouveau liquide ionique à caractère acide va être associé à un nanotube de carbone afin de voir ces propriétés de ce trouve dans le domaine des nanocomposites.

Ce manuscrit sera dédié en quatre parties dans les quelles seront abordés les point suivants :

Le chapitre I sera dédié aux rappels bibliographiques concernant les liquides ioniques et leurs structures, synthèses, propriétés et les applications dans différents domaines.

Le chapitre II sera dédié aux rappels bibliographiques concernant les nanotubes de carbones, leurs propriétés et les applications des nanotubes de carbone associées aux liquides ioniques.

Le chapitre III sera consacré pour des rappelles bibliographiques sur différentes techniques de caractérisations (IR, RAMAN, RMN, UV-visible).

Le chapitre IV décrit le mode opératoire de la synthèse de la phase liquide ionique, et nous interprétons les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge, RAMAN, RMN et UV-visible.

On finalise ce mémoire par une conclusion générale soulignant l'essentiel de ce travail de recherche.

CHAPITRE I
LES LIQUIDES IONIQUES

I.1. Introduction

Au début des années quatre-vingt-dix, pour la grande majorité des chimistes, le terme liquide ionique était obscur et peu connu. Depuis 2000, le nombre de publications et de brevets traitant de ce domaine de recherche a augmenté de manière exponentielle (Figure.I.1) Cependant, on peut se demander pourquoi les liquides ioniques suscitent un tel engouement au sein de la communauté scientifique. La réponse se trouve dans la structure même de ces sels organiques. En effet, leurs propriétés physico-chimiques sont très intéressantes et variées, et les multiples applications possibles dans la chimie organique font de ces entités des composés de choix comme solvants de substitution pour la catalyse et la synthèse supportée.

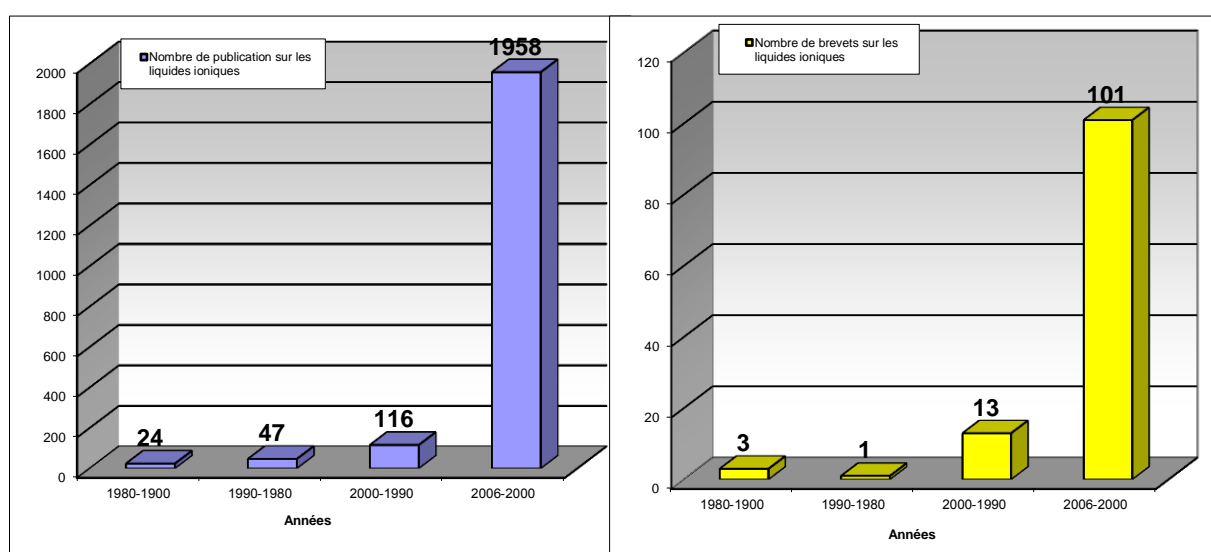


Figure .I .1. Nombre de publications et de brevets sur les liquides ioniques.

Les solvants usuels de la chimie organique sont parfois toxiques et peu compatibles avec l'environnement. En raison de leur faible tension de vapeur, les liquides ioniques se révèlent être une nouvelle alternative à leur utilisation. Les nouvelles normes en matière de protection de l'environnement incitent les industries chimiques et pharmaceutiques à mettre en œuvre des procédés permettant la minimisation ou l'élimination de tout rejet toxique. En conséquence les liquides ioniques commencent à intéresser activement ces industries [2]. La société Solvant Innovation créée par le chercheur académique Peter Wasserscheid, la compagnie Merck et le groupe BASF commercialisent depuis peu une grande variété de liquide ionique.

Nous étudierons dans ce chapitre l'histoire des liquides ioniques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications dans la chimie organique et la synthèse sur support.

I.2. Historique

Historiquement, le premier liquide ionique a été découvert en 1914 par Walden [3] c'était le nitrate d'ammonium d'éthyle $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ et ce sel liquide à 12°C n'avait pas attiré l'attention des chimistes du début du siècle. Ce n'est qu'après la Deuxième Guerre mondiale qu'une application de ces sels a été rapportée. Hurley a ainsi décrit l'utilisation de chloroaluminates de pyridinium comme électrolytes dans l'électrodéposition de l'aluminium. Ces travaux ont ensuite été repris durant les années quatre-vingt par Hussey [4] et Osteryoung [5]

Les liquides ioniques se sont progressivement immiscés dans la chimie organique «classique» notamment grâce aux sels de dialkylimidazolium associés à leurs anions chloroaluminates qui sont utilisés comme catalyseurs dans les réactions de Friedel-Crafts [6].

Néanmoins ces sels ont un inconvénient majeur : ils sont peu stables à l'air ambiant, très hygroscopiques et ce qui limite leurs applications industrielles, en particulier pour les réactions de substitution électrophile aromatique.

Le premier liquide ionique stable à l'air et à l'eau, le tétrafluoroborate d'éthyle et de méthyle imidazolium, a été décrit par Wilkes [7] en 1992. Il a été utilisé avec succès en catalyse homogène. Cette découverte peut être considérée comme le point de départ le plus significatif de l'utilisation des liquides ioniques en chimie organique.

I.3. Définition

Liquides ioniques sont des substances avec des points de fusion en-dessous de 100°C , ce composé seulement par des ions et le classique des sels fondus à hautes températures ne sont pas inclus dans cette définition.

La première génération de liquides ionique basée sur des chlorures a fait ne pas exécuter en raison bon de leur sensibilité d'humidité et d'oxygène. [8]

I.4. Structure des liquides ioniques

I.4.1. Cations

Les cations sont en général volumineux et ont une faible symétrie. Les plus utilisés ont une structure de type : ammonium [9], sulfonium [10], phosphonium[11], pyridinium[12], imidazolium[13], pyrrolidinium[14], thiazolium[15], triazolium[16], oxazolium[17], pyrazolium[18] et plus récemment le 2,3-triméthylèneimidazolium[19] (Figure .I. 2).

L'imidazolium est le cation le plus fréquemment représenté dans les publications.

Les cations N, N' dialkylimidazolium, de par leur asymétrie, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes, notamment un faible point de fusion. Il est à noter que les hexafluorophosphates d'imidazolium substitués par des groupements alkyles de manière symétrique restent liquides à température ambiante [20].

De nombreux liquides ioniques comportant un cation imidazolium ont été modifiés pour des applications en tant que solvant de réaction ou pour des tâches spécifiques. Ainsi, certains de ces cations ont été fonctionnalisés par des fonctions éther [21], amine [22], urée [23], ou par des chaînes perforées. [24]

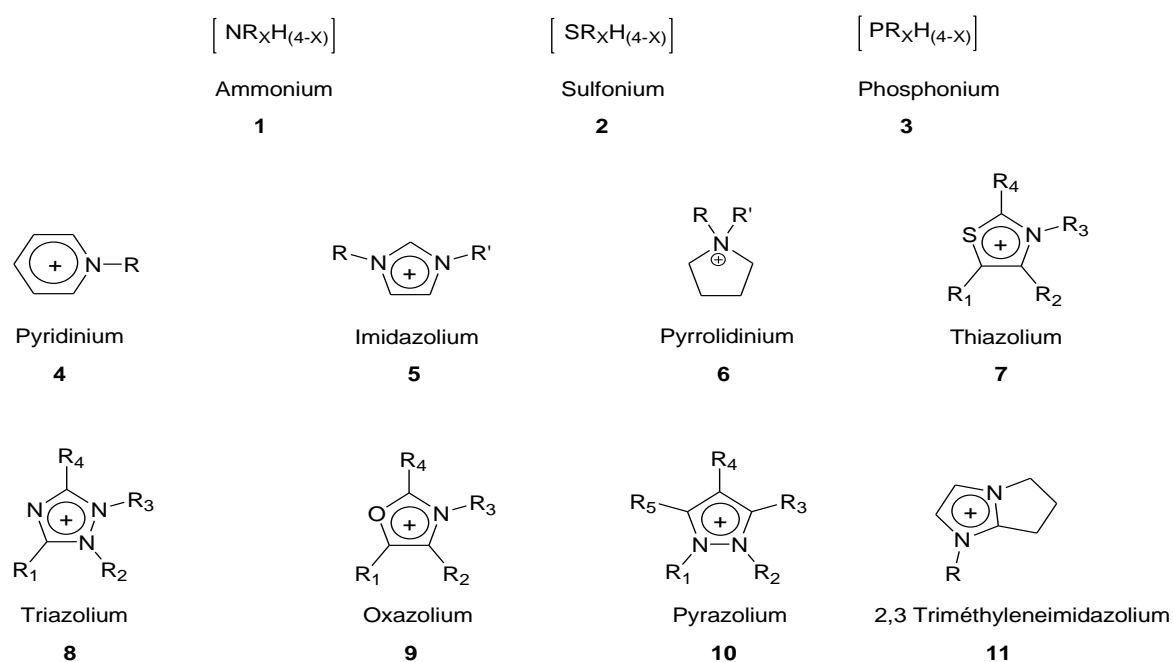


Figure.I.2. Structures des cations les plus utilisés.

Des polycations [25] de type d'imidazolium, diammonium et N-alkylisoquinolinium ont été décrits récemment. Le choix du cation est important. Il peut dans certains cas orienter une sélectivité et influencer le rendement de la réaction.

Ainsi, Lancaster et coll. [26] ont effectué une étude sur l'influence du cation dans le cas d'une réaction de nitration aromatique en milieu liquide ionique. Comme le montre le tableau 1, des différences de réactivité et de sélectivité sont constatées en fonction du cation utilisé. Le substrat est le toluène et les différentes réactions sont effectuées dans des conditions similaires, à 25°C. Les cations étudiés sont le butylméthyl imidazolium ([bmim])(12) le 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium([bm₂im])(13) et le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium ([bmpy])(14) associés avec l'anion le bis ((trifluorométhyl) sulfoniez) imide ([NTf₂]) (Figure .I.3).

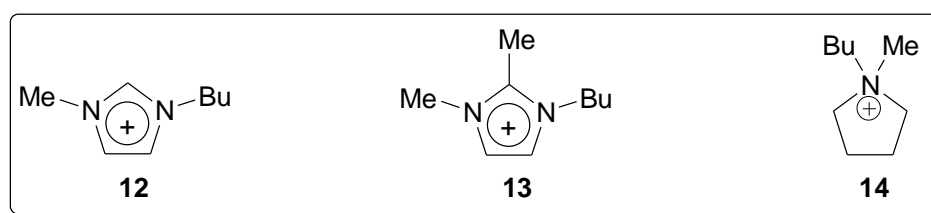


Figure.I.3. Influence du cation dans le cas d'une réaction de nitration aromatique.

Liquide ionique	Conditions de réactions	Rendement (%)	Temps (en heure)	Ratioo-/p-
[bmim][NTf ₂] 12	HNO ₃ -Ac ₂ O	42	24	1.5
[bm ₂ mim][NTf ₂] 13	HNO ₃ -Ac ₂ O	63	1	1.4
[bmpy][NTf ₂] 14	HNO ₃ -Ac ₂ O	93	1	1.3

Tableau.I.1. Réactivité et sélectivité du cation utilisé.

Même si le cation semble jouer un rôle prépondérant dans certains facteurs réactionnels, c'est avant tout l'association cation-anion qui est à l'origine des différences physicochimiques des liquides ioniques. Le choix de l'anion est en conséquence aussi primordial.

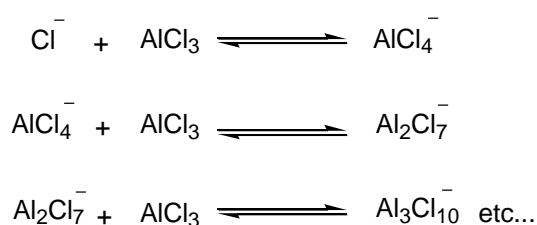
I.4.2. Anions

Les anions sont communément classés en deux catégories :

Les anions polynucléaires à caractère « acide de Lewis » : Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^-

Ces anions sont formés par réaction de l'acide de Lewis et de l'ion Cl^- . Ainsi selon l'équation 1, l'acide de Lewis AlCl_3 réagit avec l'ion chlorure pour former un mélange d'anions suivant un équilibre acido-basique classique. Ces anions ont surtout été utilisés dans des réactions d'alkylation [27], d'acylation [28] et de sulfonation [29] de systèmes aromatiques.

Cependant les liquides ioniques ayant ce type d'anion induisent certaines limitations : ils sont très sensibles à l'eau et sont peu stables à l'air ambiant. Les chloroaluminates sont considérés comme la première génération de liquide ionique.



Équation 1

L'autre catégorie concerne les anions inertes. Les plus représentatifs sont décrits dans la figure.I.4.

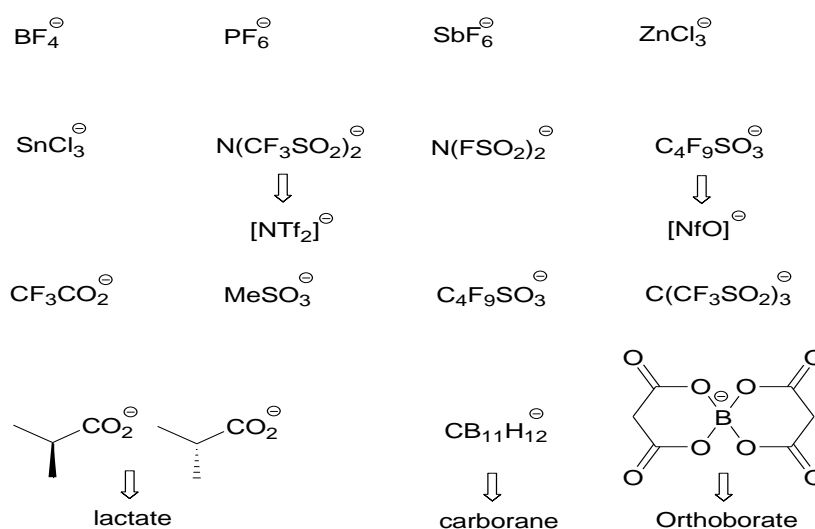


Figure.I.4. Structures des anions les plus utilisés.

Il existe de grandes différences de stabilité et de propriétés physicochimiques entre tous ces anions. Les anions qui conduisent aux plus faibles viscosités et aux points de fusion les plus bas sont les anions fluorés bis ((trifluorométhyl)sulfonyl)imide [NTf₂], bis (méthylsulfonyl) imide [Ms₂N] et le dicyanamide[30] [N(CN)₂].

Ces caractéristiques peuvent s'expliquer par la délocalisation de la charge négative qui minimise l'interaction cation-anion. Notons que l'anion [NTf₂] est stable à très haute température (>400°C) [31]. Les carboranes [32] et les orthoborates [33] sont considérés comme étant les anions les plus stables thermiquement et chimiquement les plus inertes.

I.5. Synthèse des liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent des propriétés inhabituelles et leur synthèse se révèle être très simple. La synthèse de ces sels est généralement effectuée en deux étapes (figure.I.5).

L'étape initiale est une réaction de quaternisation de l'atome d'azote (de phosphore ou de soufre) par un halogénure d'alkyle. Typiquement cette réaction s'effectue au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours [34]. L'utilisation des micro-ondes permet de réduire considérablement ce temps de réaction [35]. Cette quaternisation peut aussi s'effectuer grâce aux ultrasons sans solvant [36].

Les halogénures d'imidazolium sont peu utilisés en tant que tel en chimie organique car ils sont très hygroscopiques. L'halogène ayant un caractère très coordonné, il peut induire des réactions parasites. Ces sels sont ensuite modifiés lors de la deuxième étape par la métathèse anionique.

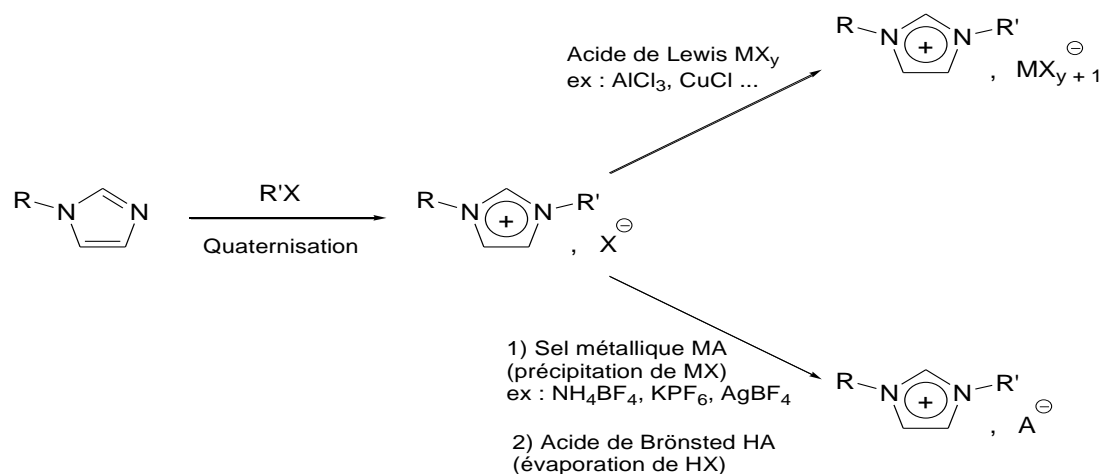


Figure.I.5. Synthèse des liquides ioniques

Il existe deux méthodes différentes pour cette deuxième étape :

La première méthode est la métathèse anionique : c'est l'échange d'anion d'un halogénure avec soit un sel d'argent, soit un sel d'un métal du groupe I : Li, Na, K, soit un sel d'ammonium de l'anion choisi (ex : NH_4BF_4).

La métathèse est une réaction simple à mettre en œuvre. Sa force motrice réside dans la précipitation des sels MX généralement insolubles dans le solvant de réaction. Cette réaction s'effectue principalement dans les solvants classiques (acétonitrile, acétone) ou dans l'eau (ex : pour LiNTf_2 [37]). Cette réaction a aussi été décrite sous irradiation micro-onde [38].

Historiquement, Wilkes est le premier à avoir décrit en 1992, la synthèse du tétrafluoroborate d'éthylméthylimidazolium ($[\text{emim}][\text{BF}_4]$), par métathèse anionique de $[\text{emim}][\text{I}]$ avec un sel d'argent (AgBF_4). La métathèse s'effectue dans le méthanol. Elle peut également se faire dans l'acétone avec le NH_4BF_4 .

Il existe à ce jour de nombreux exemples de métathèses anioniques effectuées avec des anions très variés [39]

La deuxième méthode est la neutralisation acide :

La métathèse par voie acido-basique consiste en un échange d'anion du sel de départ avec un acide fort tel que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou l'acide hexafluorophosphorique [40]. Les liquides ioniques obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute trace d'acide. Il convient de souligner que l'amélioration de la qualité du liquide ionique par des lavages successifs à l'eau entraîne parfois une chute notable du rendement.

Les sels d'halogénoaluminates [41], et chlorocuprates [42] sont préparés à partir de l'halogénométal correspondant. Ces liquides ioniques sont connus pour leur très grande sensibilité à l'eau, à l'air et à la lumière. Ces réactions de métathèse doivent par conséquent être effectuées sous atmosphère inerte.

I.6. Propriétés générales des liquides ioniques

Le nombre croissant de publications sur les liquides ioniques montre l'intérêt des chimistes vis-à-vis de ces composés en raison de leurs propriétés peu communes. Les principaux avantages de ces sels organiques sont les suivants :

Ce sont des sels organiques liquides à température ambiante ou ayant une température de fusion inférieure à 100° C.

Leur tension de vapeur est négligeable, ce qui est un avantage pour éliminer les composés volatils présents dans des liquides ioniques.

Ce sont de bons solvants vis-à-vis d'un grand nombre de composés organiques et inorganiques, permettant d'effectuer des réactions catalytiques en milieu homogène.

Ils ne sont pas solubles dans la plupart des solvants organiques usuels, d'où la possibilité de réaliser des réactions catalytiques en milieu biphasique.

Ils peuvent être utilisés comme solvant et catalyseur.

Ils sont généralement composés de cations et d'anions peu coordinats, ce qui est un avantage important pour les industries qui utilisent des catalyseurs dérivés de métaux de transition.

Leur synthèse est généralement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

Il est possible de les recycler en utilisant un solvant adéquat.

Un simple changement de leur structure, de l'association anion-cation permet de moduler toutes ces propriétés.

I.6.1. Propriétés physicochimiques

Précédemment, nous avons montré que la structure des liquides ioniques, l'interaction cations-anions, induisent des variations de propriétés physicochimiques. La viscosité, le point de fusion, la coordination, la conductivité ou la solubilité sont également des facteurs essentiels à prendre en considération pour la mise au point d'une réaction. Même si l'empirisme reste le seul moyen de choisir au mieux le liquide ionique adéquat, de nombreuses études ont été réalisées afin de rationaliser les propriétés générales des liquides ioniques en fonction de la combinaison des cations et des anions mis en jeu.

I.6.2 Viscosité, Densité et Température de fusion

Les liquides ioniques sont des composés très intéressants en raison de leur grande stabilité thermique. Comme les liquides ioniques n'ont pas de tension de vapeur, il en résulte que l'élévation de température entraîne leur dégradation. Généralement elle se produit à des températures égales ou supérieures à 400°C [43]

La température de fusion des liquides ioniques est directement liée à l'interaction du cation et de l'anion. Ces sels sont très peu coordinants, ceci explique leur faible point de fusion. Le cation organique étant volumineux, sa charge n'est pas localisée ce qui minimise les possibles interactions électroniques. Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim] [X] sont représentés dans le tableau. I. 2 ci-dessous [44]

R	X	Point de fusion/°C
Me	Cl	125
Et	Cl	87
<i>n</i> -Bu	Cl	65
Et	NO ₃	38
Et	CF ₃ SO ₃	-9
Et	BF ₄	6
Et	(CF ₃ SO ₃) ₂ N	-3
Et	CF ₃ CO ₂	-14
<i>n</i> -Bu	CF ₃ SO ₃	16

Tableau.I.2. Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim] [X]

La viscosité des liquides ioniques provient de leur tendance à former des liaisons hydrogènes et des interactions de Van der Waals [45] Ainsi, les chloroaluminates d'imidazolium possèdent des viscosités importantes dues aux liaisons hydrogènes formées entre les atomes d'hydrogène du cation imidazolium avec l'ion chlorure.

La viscosité des liquides ioniques semble être également reliée au choix de l'anion [46].

Ainsi pour un même cation la viscosité diminue selon l'ordre décroissant suivant :

$\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$, le cation correspondant est le butylméthylimidazolium $[\text{bmim}]^+$ (Tableau .I.3).

Anions	Densité (g.cm^{-3})	Viscosité à 20°C (cp)
PF_6^-	1,37 (30°C)	330
BF_4^-	1,24 (30°C)	330
TfO^-	1,29 (20°C)	90
NTf_2^-	1,43 (20°C)	52
Eau	0,99 (20°C)	1

Tableau.I.3. Densité et viscosité de $[\text{bmim}]^+$

I.6.3.Polarité

Les liquides ioniques sont des sels organiques à caractère très polaire. De nombreuses études sur la polarité des liquides ioniques ont été effectuées [47]. A titre d'exemple, le $[\text{bmim}] [\text{PF}_6]$ possède une polarité voisine du 1-butanol [48], et celle du $[\text{bmim}] [\text{BF}_4]$ est proche du méthanol [49].

Leurs propriétés de solvations sont à relier à la propension qu'ont ces sels à agir en tant que donneur et accepteur de liaison hydrogène [50]. En faisant varier la longueur des chaînes des groupements alkyles, on peut augmenter la lipophilie de ces liquides ioniques [51]

Et ainsi moduler les propriétés de ces composés.

I.6.4. Solubilité

La variation de la solubilité des liquides ioniques vis-à-vis des solvants est un facteur très important en synthèse monophasique ou biphasique. Dans un système catalytique multiphasique, la maîtrise de ce paramètre se révèle primordiale pour l'application des liquides ioniques en tant qu'équivalent synthétique de la chimie combinatoire.

Olivier-Bourbigou et coll. [52] ont étudié l'influence de la longueur de chaîne du cation et de la nature de l'anion pour la solubilité de l'hexène dans divers liquides ioniques.

Il apparaît alors que pour un même anion, l'allongement de la chaîne alkyle de l'imidazolium augmente la solubilité dans l'hexène. Pour un même cation, la solubilité dans l'hexène augmente selon l'ordre suivant : $\text{NTf}_2^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{TfO}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'hydrophobicité et l'hydrophilie des liquides ioniques. [53] Les anions qui présentent la plus grande hydrophobicité [54]

Sont les anions PF_6^- et NTf_2^- . La figure.I.6 [55] résume les propriétés hydrophobes et hydrophiles des anions et cations les plus utilisés.

Il y a en revanche peu d'études faites sur l'hydrophobicité des cations. Selon un brevet de Vestergaard *et coll* [56], les cations aromatiques de types imidazolium et pyridinium se sont révélés être des composés de choix en tant qu'électrolytes hydrophobes non aqueux. Très récemment, la société Merck [57] a commencé à commercialiser des liquides ioniques hydrophobes. Ces sels sont composés de cations soit d'imidazolium soit de pyrrolidinium avec comme contre anion $[\text{PF}_6^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$ ou $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-]$. Sanjay *et coll* [58] ont synthétisés un nouveau liquide ionique qui a fourni une solubilité et une sélectivité élevées dans la benzylation du nucleosides.

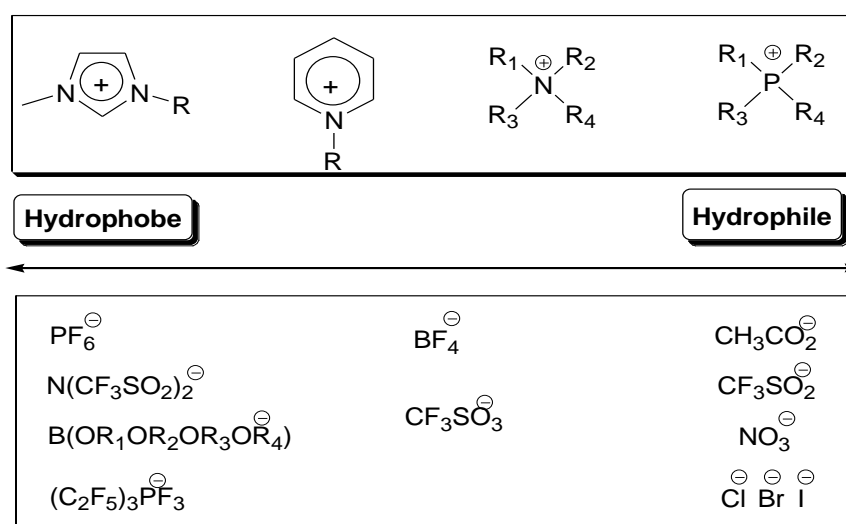


Figure.I.6. Hydrophobicité des cations et des anions

I.6.5. Toxicité des liquides ioniques

Longtemps les liquides ioniques ont été décrits comme solvants alternatifs respectueux de l'environnement par rapport aux solvants classiques. Un grand nombre de chimistes les classaient même dans la catégorie des solvants de la « chimie verte ». Certes, ces composés possèdent des tensions de vapeur négligeables, ils ne s'évaporent donc pas dans l'atmosphère, mais certains de ces sels sont solubles dans l'eau. Or d'après le concept de la « chimie verte » aucune substance toxique ne doit subsister dans l'environnement. Le terme de « solvant vert » est donc à proscrire.

A ce jour peu d'études relatent la toxicité de ces produits. Ce n'est qu'au début des années 2000, soit 10 ans après l'apparition des premiers liquides ioniques de deuxième génération, que des chimistes et des biologistes ont commencé à s'intéresser à la toxicité de ces sels organiques.

Ainsi en 2001, Pernak *et coll* [59]. Ont publié une étude toxicologique de divers sels de pyridinium ayant une forte activité antimicrobactérienne. Les auteurs ont montré que le changement d'anion a une réelle incidence sur la toxicité. Ces liquides ioniques possèdent en revanche une très faible toxicité vis-à-vis de l'homme et des mammifères.

Maginn *et coll* [60] ont décrit un modèle de relation-structure-propriété (QSPR = Quantitative Structure Property Relationship) permettant d'évaluer la toxicité de divers liquides ioniques vis-à-vis de la bactérie *Vibrio fischeri* et de la daphnie *Daphnia magna*.

Dans cette étude, il a été montré que l'anion a peu d'incidence sur la toxicité. En revanche cette dernière semble être dictée par le choix du cation et de la longueur des chaînes. Ainsi la toxicité des cations augmente dans l'ordre suivant pour une chaîne analogue : Imidazolium > Pyridinium > Ammonium. Ces liquides ioniques ont une toxicité supérieure au méthanol et à l'acétonitrile. D'autres études du modèle (QSPR) d'un nouveau cation guanidinium ont été faites [61].

Même si ces études peuvent paraître alarmistes, il faut néanmoins rester critique face à ces résultats. En effet contrairement aux solvants classiques, les liquides ioniques ont une faible tension de vapeur et ne peuvent s'évaporer. Avec de simples précautions, tel que le port de gants, le risque d'intoxication reste donc faible.

De plus, le nombre de données concernant la toxicologie des liquides ioniques et les études QSPR ne cessent d'augmenter. Il reste de nombreuses études à effectuer sur la transformation et la métabolisation de ces sels organiques, ceci afin d'obtenir dans un avenir proche un liquide ionique respectant les principes de la « chimie verte ».

I.7. Applications en synthèse organique

Depuis quelques années, les liquides ioniques ont beaucoup été utilisés dans la chimie organique dite classique (réaction nucléophile, électrophile...) et la chimie catalysée par les métaux de transition. Les liquides ioniques possèdent, comme nous l'avons vu précédemment, d'intéressantes propriétés qui peuvent être un réel avantage dans le domaine de la catalyse.

En effet, ces sels peuvent dissoudre aisément les réactifs et les catalyseurs, permettant ainsi d'effectuer les réactions en milieu homogène. Les propriétés des liquides ioniques permettent dans certains cas de séparer aisément par décantation les produits de la réaction et le catalyseur soluble dans ces sels organiques. Cela permet de recycler le catalyseur et d'éviter toute purification fastidieuse.

Si les produits sont miscibles avec le milieu ionique, alors il est possible, soit de faire une distillation de ces produits, soit de faire une extraction avec un solvant non miscible avec le liquide ionique.

I.7.1 Les réactions nucléophiles

Les liquides ioniques sont des milieux très polaires qui permettent de stabiliser les espèces ioniques présentes dans le milieu. L'utilisation de ces sels paraît donc convenir parfaitement aux réactions faisant intervenir des intermédiaires cationiques ou anioniques.

Seddon *et coll* [62] ont décrit en 1998, l'alkylation régiosélective d'indole et de 2-naphtol dans le [bmim] [PF₆]. Les produits obtenus avec une très bonne régiosélectivité et d'excellents rendements sont séparés du milieu ionique par extraction à l'éther diéthylique.

Zheng *et coll* [63] ont publié la synthèse d' α -aroyloxyacétone 17 par réaction de substitution nucléophile du carboxylate de potassium 16 sur l' α -tosyloxyacétone 15 (figure.I.7).

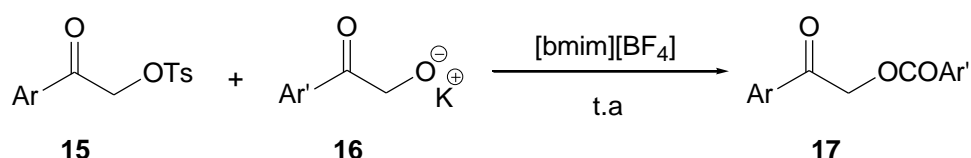


Figure.I.7. la réaction de substitution nucléophile du carboxylate de potassium 16 sur l' α -tosyloxyacétone 15

I.7.2. Les réactions de condensation

Santos et coll [64] ont montré en 2001 que la réaction de Baylis-Hillman dans le [bmim] [PF₆] se révèle être 33 fois plus rapide que dans l'acétonitrile. Puis en 2004 d'autres auteurs [65] ont décrit cette même synthèse dans l'hexafluorophosphate de butyl diméthyl imidazolium [bdmim] [PF₆] au lieu du [bmim] [PF₆]. En milieu basique, le [bdmim] [PF₆] réagit avec l'aldéhyde 18 et conduit à un produit secondaire, comme l'avait précédemment décrit Agrawal [66] en 2002. L'utilisation du [bdmim] [PF₆] augmente considérablement le rendement de la réaction vis-à-vis de l'acétonitrile et il peut être recyclé plusieurs fois (figure.I.8).

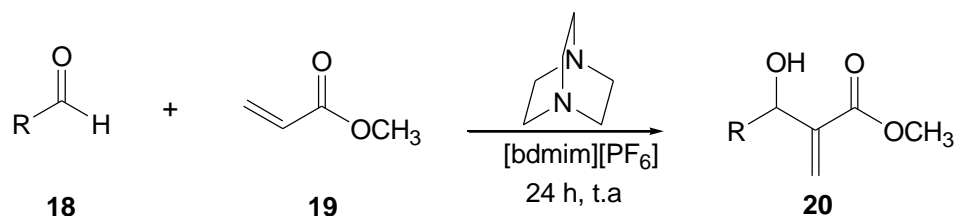


Figure.I.8. la réaction de condensation

Récemment, Morrison [67] a décrit la réaction de Knoevenagel dans l'hexafluorophosphate d'hexylméthyl imidazolium [hmim] [PF₆]. La réaction d'un aldéhyde aromatique 21 avec le dimalonitrile 22 conduit, avec la glycine comme catalyseur, au benzylidène 23 avec de bons rendements (figure .I. 9).

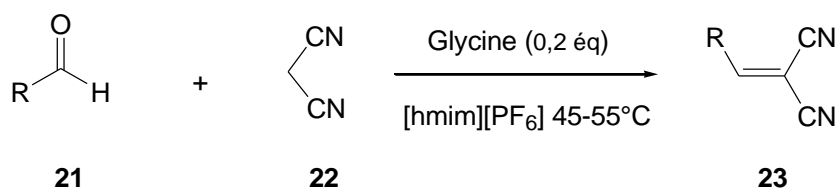


Figure.I.9. la réaction de condensation comme la glycine catalyseur

I.7.3. Les réactions électrophiles

Les réactions d'alkylation [68], de sulfonation et d'acylation [69] ont été beaucoup étudiées dans les liquides ioniques. Les anions utilisés sont généralement des chloroaluminates (AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- etc...) qui sont obtenus par addition d' AlCl_3 dans le milieu. Ainsi, Yang et coll. [70] ont décrit l'acylation de l'indole 24 en position 3 par un chlorure d'acide 25 dans le chlorure d'éthylméthylimidazolium [emim] [Cl] en présence d' AlCl_3 (figure.I.10). Les réactions s'effectuent avec de bons rendements pour les cycles in doliques pauvres en électron. Cette synthèse permet d'obtenir une grande variété de cycles in doliques acylés en position 3 et ceci avec divers groupements fonctionnels.

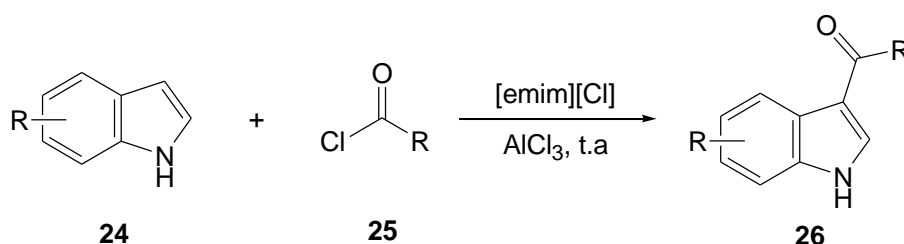


Figure.I.10.la réaction électrophiles

I.7.4. Les réactions catalysées par les métaux de transition

Le recyclage du catalyseur et du ligand sont, bien souvent, dans les réactions utilisant les métaux de transition, un facteur difficile à maîtriser mais primordial, car ces espèces sont généralement coûteuses.

Il apparaît donc intéressant de trouver une méthode qui permette d'isoler le catalyseur des produits de réaction. Les liquides ioniques permettent de répondre à cette exigence. En effet, ils peuvent se comporter comme des ligands et ainsi chélate l'espèce métallique. Le système liquide ionique–catalyseur peut alors être recyclé.

Ainsi, Wang et coll. [71] ont récemment rapporté une étude du couplage de Suzuki dans le [bmim] $[\text{PF}_6]$ (figure.I.11). Cette réaction s'effectue sans utilisation de phosphine en présence de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Les sous-produits de la réaction de Suzuki sont éliminés par lavage à l'eau. Les sels d'imidazolium [72] sont connus pour former des espèces carboniques pouvant se lier au métal.

Les auteurs affirment que plusieurs cycles catalytiques peuvent être effectués sans perte d'activité.

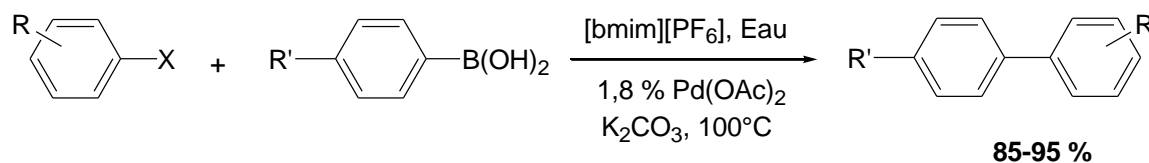


Figure .I.11. Le rapporté une étude du couplage de Suzuki dans le [bmim] [PF₆]

D'autres études des couplages de Suzuki et Heck ont été réalisées dans les liquides ioniques en l'absence de ligand [73]. De nombreuses synthèses, utilisant divers métaux de transition telle que le fer [74] et le ruthénium [75], ont été étudiées en milieu diphasique dont une des phases contient un liquide ionique. Grâce à ce dernier, le catalyseur peut être recyclé, ce qui permet d'effectuer plusieurs cycles catalytiques sans perte d'activité. La réactivité des liquides ioniques en tant qu'acide ou base de Bronsted, réactifs, catalyseurs, ... etc. [76]

I.7.5. Applications en synthèse enzymatique

L'utilisation des liquides ioniques en synthèse enzymatique est très récente. Le premier exemple a été publié en 2000 par Erbeldinger et coll. [77].

Cet auteur décrit l'utilisation de [bmim] [PF₆] comme alternative à l'acétoacétate dans la synthèse du dipeptide Z-aspartame avec des thermolysines. Les rendements sont similaires, mais la stabilité de l'enzyme semble supérieure en milieu liquide ionique.

Seddon et coll [78]. ont publié l'utilisation de [bmim] [PF₆] et [bmim][BF₄] comme milieu réactionnel dans diverses réactions catalysées par une lipase (*Candida Antartica*). Le rendement des réactions de transestérification se révèlent être légèrement supérieur dans les liquides ioniques vis-à-vis du t-BuOH. L'emploi d'un tel type de solvant polaire est donc compatible avec un système enzymatique.

De nos jours, de nombreuses synthèses enzymatiques ont été décrites dans les liquides ioniques.

I.8. Conclusion

Les liquides ioniques sont des liquides formés généralement par un cation organique et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C, leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt du à leurs applications dans des nombreux domaines [79].

CHAPITRE II

NANOTUBES DE CARBONE ASSOCIÉS

AUX LIQUIDES IONIQUES

II.1 Introduction

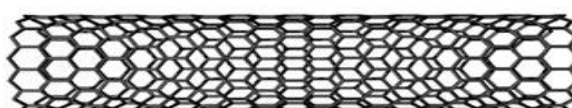
Les liquides ioniques gélifient avec les nanotubes de carbone est un nouveau processus permettant à ce type de ces sels organiques de jouer un rôle de modificateur pour les nanotubes. Cette modification (les paquets fins résultants forme enture structure de réseau) due à une interaction de type Vander-Wales entre le composant d'ion d'imidazolium du liquide ionique et la surface p-électronique de nanotube [80].

II.2. Les Nanotubes de carbone

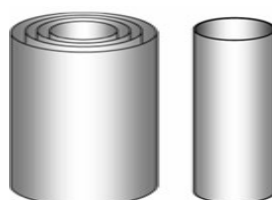
II.2.1. Définition

Les nanotubes de carbone peuvent être décrits comme étant constitué d'un ou de plusieurs plans de graphène enroulés et refermés sur eux-mêmes formant ainsi un ou des cylindres coaxiaux uniquement constitués d'atomes de carbone [81]. Ils ont été observés au microscope électronique à transmission (MET) en 1991 par S. Iōjima lors de ses travaux sur Les fullerènes [82].

Plusieurs types de carbone filamenteux existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène. Ils sont classiquement classés en deux grandes familles (Figure 1) : les nanotubes de carbone, mono-paroi (SWNTCs) ou multi-parois (MWNTCs) et les nanofibres de carbone (NFCs). Des structures intermédiaires, comme des NTCs de type "bambous" sont parfois aussi obtenus.



Nanotube de carbone



A

B

Figure.II.1. Représentation schématique des principales formes de nanotube de carbone

A. MWNTCs (multi-parois), B. SWNTCs (mono-paroi)

Les nanotubes de carbones multi-parois (Figure II.A) sont constitués d'au moins deux cylindres concentriques, parallèles à l'axe de croissance avec des interactions inter-tubes de Type "lip-lip" (interaction- π) qui contribue à stabiliser la structure globale. Par ailleurs, les nanotubes de carbone mono-paroi (Figure II.B) peuvent aussi interagir entre eux par interaction- π , conduisant à des réseaux très structurés à l'échelle nanoscopique.

Ces réseaux, appelés fagots, sont quasiment cristallins. Ces fagots se forment lors de la Synthèse des SWNTCs, et les énergies mises en jeu par ces interactions de type empilement- π sont très importantes, puisque les surfaces de contact sont considérables.

II.2.2. Propriétés des nanotubes de carbone

Les principales propriétés des nanotubes de carbone sont résumées selon le Tableau.II.1.

	SWNTCs	MWNTCs
Diamètre (nm)	0,5-2 (1-1,5)	5-200 (10-40)
Longueur	De quelques μm à 20 cm	Quelques centaines de μm
Densité apparente (g/cm^3)	0,5-1 (film)	0,02-0,3
SBET (m^2/g)	400-900	150-450
Porosité (cm^3/g)	Porosité micro V micro : 0,15-0,3	Porosité de Méso V micro : 0,5-2
Module de Young(TPa)	1,05-1,3	0,5-1,2
Résistance à la traction (GPa)	45 à 150	3-30 à 150 ^b
Résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$6 \cdot 10^{-4}$	$0,6-2 \cdot 10^{-4}$
Conductivité électrique (S/cm)	550	80-1000
Conductivité thermique c (M/K. m)	1000-6000 ^d	300-3000

Tableau.II.1. Propriétés physiques des nanotubes de carbone [83].

II.2.2.1. Propriétés mécaniques

La présence de fortes liaisons chimiques C-C dans le graphite rend les propriétés des nanotubes de carbone exceptionnelles. En effet, une importante énergie, équivalente à 348KJ. mol^{-1} , est nécessaire pour dissocier une telle liaison. Grâce à ces liaisons fortes entre les atomes, les nanotubes de carbone présentent un module d'Young équivalent à celui du diamant.

De nombreux travaux théoriques entrepris montrent un module d'Young des nanotubes de carbone très élevé. Les calculs de Yakobson et son équipe [84] montrent un module d'Young de l'ordre de 1TPa pour une feuille de graphène. De plus, les tests de flexibilité réalisés sur les nanotubes montrent que ces derniers peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transverses) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture ou de réarrangement atomique. Sous l'effet de la contrainte, les défauts produits sont distribués sur l'ensemble de la structure et les atomes de carbone peuvent changer d'hybridation sp^2 et passer à une géométrie tétra génale caractéristique d'une hybridation sp^3 et inversement. Le nanotube possède ainsi une grande facilité à se courber ou se tordre selon leur axe.



Figure.II.2. Contrainte mécanique qui induit une flexion dans un nanotube de carbone

Selon les calculs du module d'Young réalisés par l'équipe de Overney [85] sur un SWNTC, le résultat est similaire à celui de Yakobson. En utilisant un modèle empirique [86], Lu quant à lui, prévoit un module d'Young de 0.97 TPa pour les MWNTCs et de 1.1 TPa pour les SWNTCs. Il indique aussi que le module d'Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement,...) sont indépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre,...).

II.2.2.2. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des SWNTCs varient périodiquement de métallique (environ 1/3 des hélicités) à semi-conducteur (2/3 des hélicités possibles), en fonction de leur hélicité et de leur diamètre [87,88]. Les nanotubes mono-paroi peuvent être considérés comme des fils quantiques purs dans lesquels les électrons sont confinés le long de l'axe du tube, se comportant comme des conducteurs balistiques pouvant ainsi conduire les électrons sans échauffement. Une conductivité électrique de 3.10^4 S.cm^{-1} a été déterminée pour un faisceau de SWNTCs [89].

II.2.2.3. Propriétés thermiques

La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. Dans le cas des NTCs, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de la conductivité thermique. Comme dans le cas de la conductivité électrique, la conductivité thermique des NTCs est linéaire et elle est liée à la courbure des NTCs. La chiralité est donc importante.

La conductivité thermique des NTCs (de 3000 à 6600 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est supérieure à celle du graphite ou du diamant, ce dernier étant connu pour être un excellent conducteur thermique (de 1000 à 2600 $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [90,91].

II.2.3. Application des Nanotubes de carbone

La grande rigidité des NTC, ainsi que leur diamètre nanométrique et leur flexibilité a permis à de réaliser dès 1996 une pointe pour microscopie à champ proche en collant un NTC sur une pointe de microscope à force atomique (AFM) ont développé une méthode permettant de réaliser de l'imagerie avec un contraste chimique en collant un NTC fonctionnalisé sur une pointe d'AFM commerciale Plus récemment, sont parvenus à faire croître par CVD des NTC directement sur une pointe d'AFM en Si. Le procédé (imprégnation) est rapide et peu coûteux. Il permet d'obtenir des images de haute résolution d'une qualité exceptionnelle.

L'émission de champ par les NTC est peut-être à l'heure actuelle leur application la plus prometteuse. De nombreux auteurs ont étudié le phénomène et ont réalisé des dispositifs comportant une cathode de NTC et un écran phosphorescent, capables d'émettre dans le visible avec une brillance excellente. Ces dispositifs consomment très peu d'énergie et sont

d'un coût de fabrication concurrentiel. Il s'agit de la première application industrielle utilisant des NTC. L'application des NTC en électronique moléculaire est aussi à signaler. [92]

Baughman et al. [93] ont réalisé le premier prototype de composant électronique moléculaire, un transistor à effet de champ constitué d'un seul NTC mono feuillet. La jonction entre deux NTC de caractéristiques différentes (semi-conducteur ou métallique) à l'aide de défauts topologiques (pentagones, heptagones) pourrait conduire à des hétérojonctions dont une application possible serait la réalisation de diodes rectifiâtes Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce type de jonctions.

L'exploration spatiale fait aussi partie des nombreux domaines d'application envisagés pour les NTC, notamment pour l'allègement des véhicules spatiaux en les employant dans des composites, actuellement à l'étude.

Enfin, les NTC peuvent aussi être utilisés pour le stockage de l'énergie notamment pour des applications électrochimiques en vue de la réalisation d'accumulateurs (insertion de Li) ou de piles à combustible (insertion de H₂) parvenus récemment à adsorber plus de 8% m de H₂ sur des faisceaux de NTC mono feuillets[94].

II.3. Nanotubes de carbone associés aux liquides ioniques

Kalaivani et coll. [95,96] ont choisit un liquide ionique de type 1-butyl 3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulphonyl) imide (BMIM)(NTf₂) (figure.II.3) afin de l'associer à un nanotube de carbone.

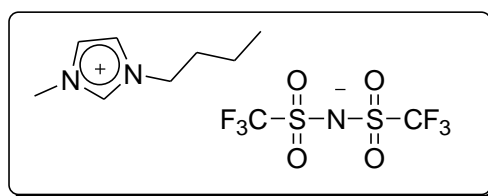


Figure.II.3. Structure de 1-butyl 3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulphonyl) imide (BMIM)(NTf₂)

II.3.1.Préparation de nano composite

Les matières employées pour la préparation des composés sont tabulés dans le tableau .II.2:

Matériaux	Caractéristiques	Fourniture
Nanotubes de carbone multi murés	Diamètre 10-20nm Longueur moyenne 15 μm	Nanocyls A (Nanocyl 7000) Sambreville Belgique
Le caoutchouc de polychloroprene	viscosité de ML (1+4) à100 ⁰ c	Lauxes (baypren 611) Allemagne
Liquide ionique (Li), 1-butyl 3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulphonyl) imide	–	Sigma-Aldrich, Steinheim, Allemagne
Oxyde de zinc(Zno), Oxyde de magnésium (Mgo) stéarique et éthylène thio-urée (ETU)	–	Catégories industrielles

Tableau.II.2. caractéristiques et fourniture des matériaux

La modification de MWCNTs est accomplie en utilisant ce type de liquide ionique, 1-Butyle 3-methyle-imidazolium bis(trifluoromethyl sulphonuyl)imid(BMIM)prés les rectifiant dans un mortier d'agate dans différents rapports par les poids de CNTs (1:1, 1:5, 1:10 et 1:20 respectivement) jusqu'au noir, une dispersion a été obtenue. La quantité des tubes utilisés dans l'étude est 1, 3, 5 et 10parts par les cent caoutchoucs (PHR). Les MWCNTs modifiés ont été mélangés avec du CR dans une échelle de laboratoire deux roulant le moulin de mélange à 40⁰C avec un rapport defrottement de 1:1.25. (Figure.II.4).

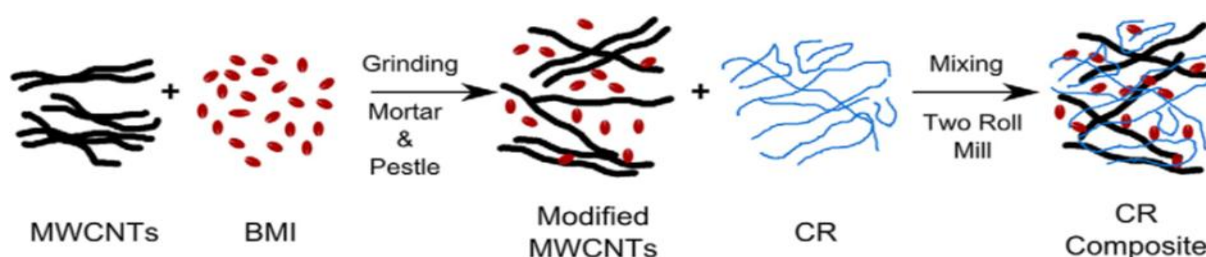


Figure.II.4. Préparation de nano composite

Les échantillons ont été préparés selon quatre catégories.

Catégorie 1 : CR avec des curatives

Catégorie 2 : CR avec BMIM (5, 10 et 20 PHR)

Catégorie3:CR avec les tubes non modifiés

Catégorie 4:CR avec le BMIM tubes modifiés

Le temps de traitement optimum (t_{90}) a été déterminé dans un rhéomètre mobile de matrice, sous peu référé MDR (Scarabaeus V50, Scarabaeus GmbH, Langgöns, Allemagne) à 160°C pendant 60 min. Les stocks mélangés ont été traités dans une pression chaude standard à 160°C , pression de 150 KN et à un temps de traitement optimum (t_{90}) des échantillons. Les échantillons

Ont été indiqués comme CT_mBMI_n où C, T et BMI sont référés au CR, aux tubes et au BMI respectivement. Les caractères m et n indiquent la quantité des tubes et du BMI.

SNo	Désignation témoin	CNTs	BMI (phr)	Rapport de CNTs: BMI
1	CT_0	0	0	0
2	$\text{CT}_0\text{BMI}_{10}$	0	10	0
3	CT_5BMI_0	5	0	0
4	CT_3BMI_1	3	3	1:1
5	CT_3BMI_5	3	15	1:5
6	$\text{CT}_5\text{BMI}_{10}$	5	50	1:10

Tableau.II.3.: Information sur la convention de nomination des échantillons

La spectroscopie Raman a été utilisée pour la caractérisation, (Raman équipé d'un laser 400mW diode avec une excitation longueur d'onde de 785 nanomètre) (Figure.II.5 – Tableau.II.4). L'analyse thermogravimétrique été faite en utilisant TGA 6, Perkin Elmer avec un taux de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de température ambiante à 800°C sous l'azote l'atmosphère.

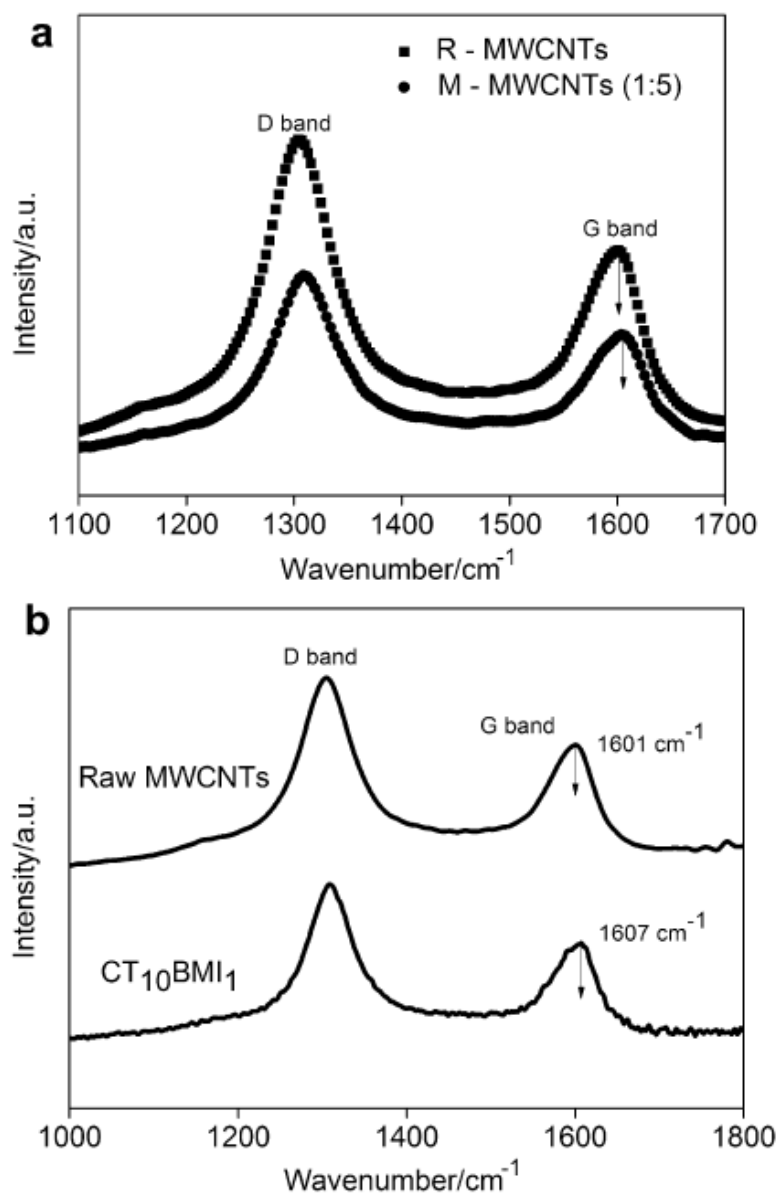
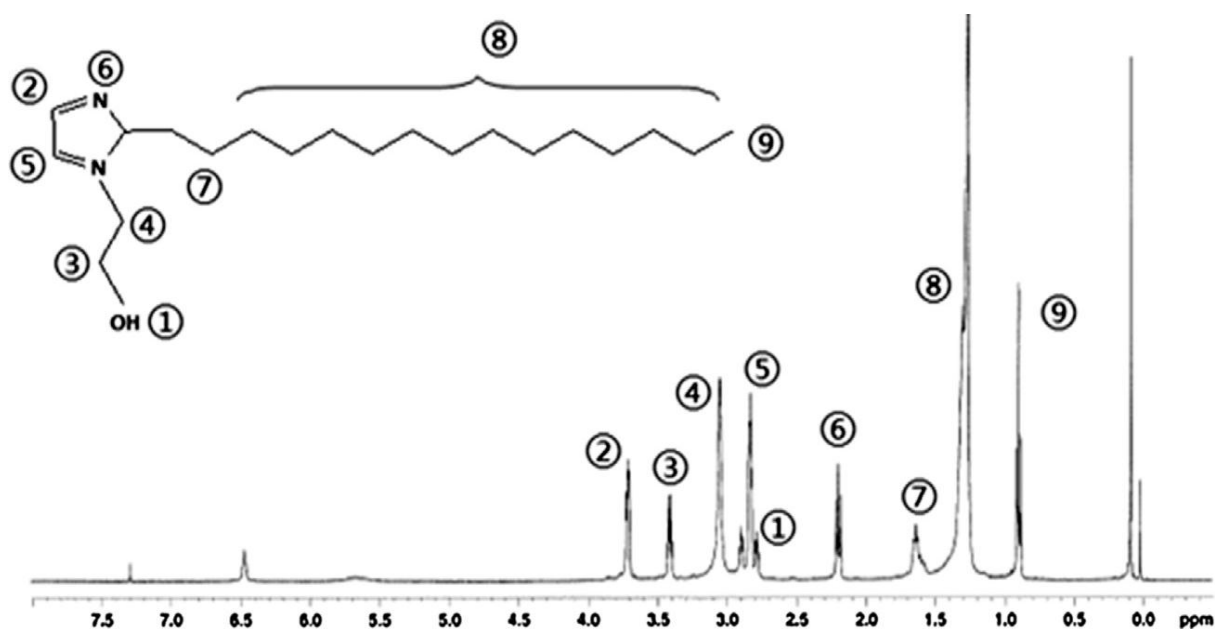
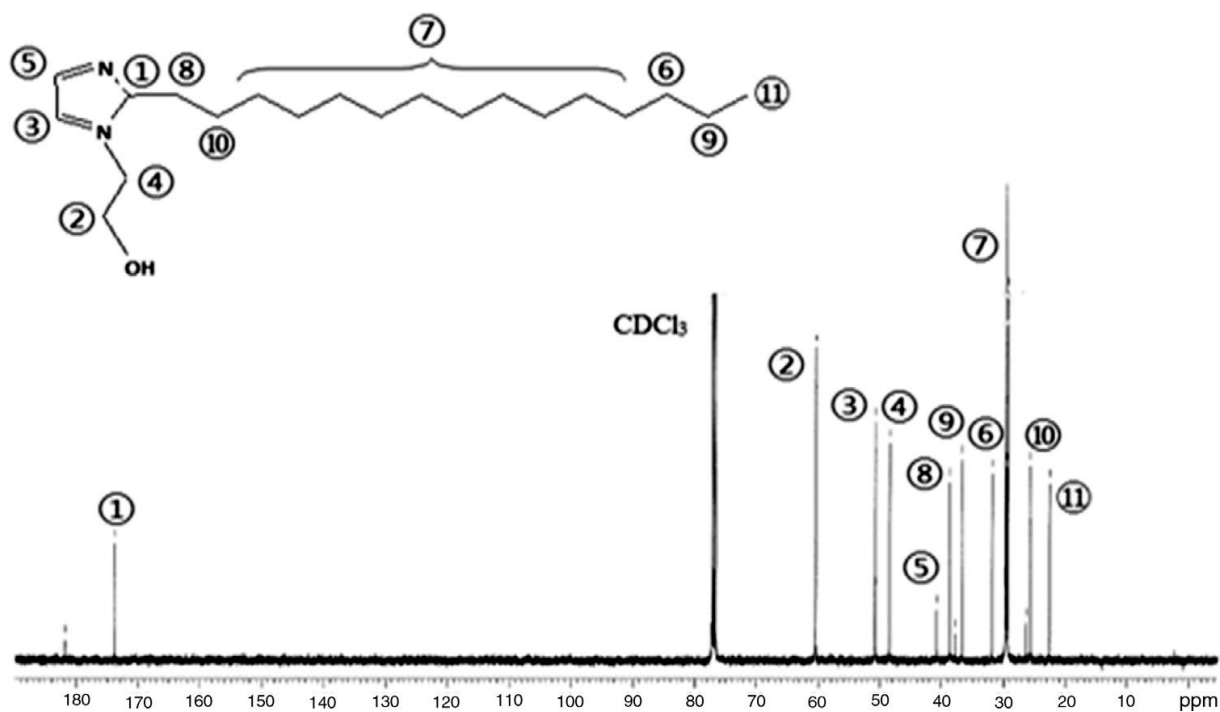


Figure II.5. Spectres de Raman du MWCNTs modifié

échantillons	Bandes	Position (cm ⁻¹)	rapport d'intensité, R
MWCNTs	D	1305	1.62
	G	1601	
MWCNTs (1:5) modifié	D	1309	1.54
	G	1605	

Tableau II.4. Bandes caractéristiques de MWCNTs et de MWCNTs modifié

Figure .II.7. Spectres RMN ¹H de [Me-C15 - Im]Figure.II.8. Spectres RMN ¹³C de [Me-C15 - Im]

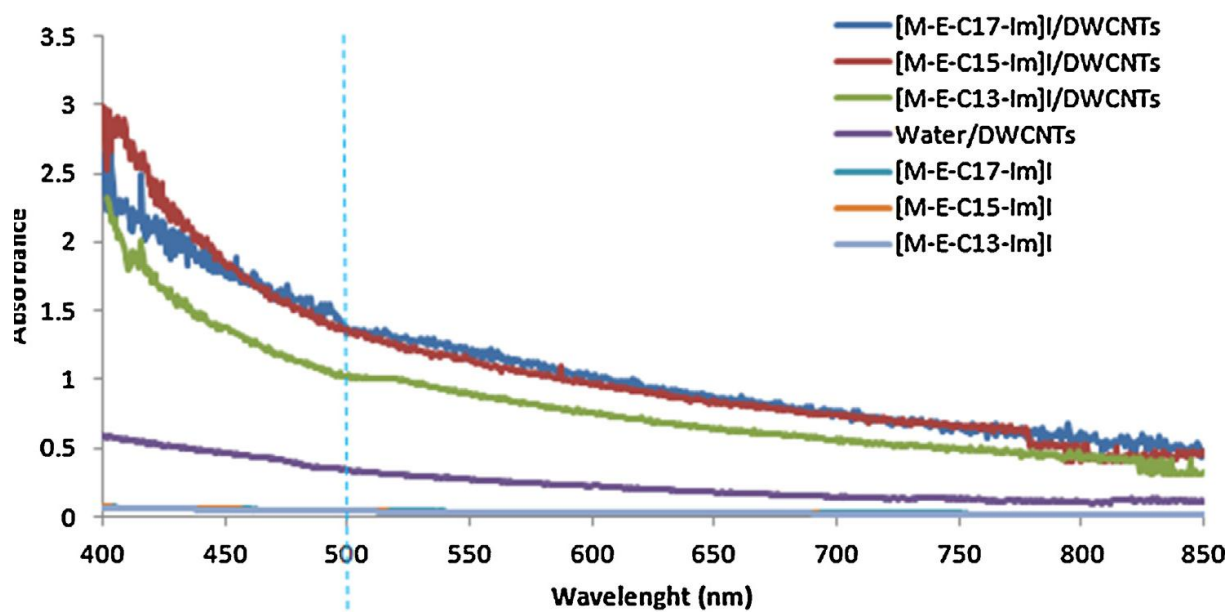


Fig.II.9. Éventails d'UV/vis les liquides ioniques [M-e-c13 - Im] I, [M-e-c15 - Im] I, [M-e-c17 - Im] I à 10 millimètres et à suspensions de DWCNT avec liquides ioniques [M-e-c13 - Im] I, [M-e-c15 - Im] I, [m-e-c17 - Im] I et eau seulement (juste après la préparation).

La caractérisation des suspensions de DWCNT a été exécutée par la spectrophotométrie d'UV/vis. Bien qu'individuel CNTs peut être l'UV-vis-force active dans la gamme de mesure (400-900 nm), il n'y a aucune bande d'absorption pour CNTs empaqueté. (figure.II.9). représente l'absorbance des suspensions de DWCNT à 50 mg/l avec les trois liquides ioniques ([M-E-Cn-Im] I, n = 13, 15 et 17) à une concentration de 10 mm, aussi bien que préparé dans l'eau désionisée seulement (aucun surfactant). Bien que nous n'avons mérité aucune bande maximum d'absorbance correspondant à CNTs, l'effet de l'addition d'un agent tensio-actif n'était plutôt clair en termes d'absorbance accrue.

II.4.Conclusion

Ce chapitre traite l'influence d'un liquide ionique de type imidazolium sur MWCNTs .
par une interaction physique (cation $\pi / \pi - \pi$) .

La structure de tube est bien maintenue. En outre, la stabilité thermique des tubes
modifiés est aussi haute.

CHAPITRE III

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS

III.1.Introduction

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la structure des composés afin de les réutiliser dans différents domaines notamment la chimie et la physique.

Ces techniques de caractérisation existent depuis longtemps et elles étaient considérablement progressées avec le développement de l'informatique et de l'électronique.

Aujourd'hui les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels donnant des informations directement exploitables par des personnes non spécialistes.

III.2.La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, découverte en 1928 par le physicien indien sir Chandrasekhara Venkata Raman repose sur un effet de diffusion de la lumière.

En diffusant Raman, les émissions observées reflètent les polarisations induites par un faisceau électromagnétique excitateur. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité moléculaire.

De même qu'un atome polarisable dévient un dipôle oscillant lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique variable, une molécule est le siège de moments induits sous l'effet d'un champ électrique. Mais, dans ce dernier cas, le coefficient de proportionnalité entre le moment induit et le champ incident est un tenseur de rang 2: le tenseur de polarisabilité moléculaire [98-99].

III.2.1.Theorie de la diffusion Raman

L'effet Raman est à la base du développement de méthodes de spectroscopie Raman. Les sources de lumière laser, particulièrement bien adaptées à l'excitation de l'effet Raman, ont été à l'origine de progrès techniques très importants, en permettant par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques, ou bien des mesures en des temps très courts.[100]

III.2.2.Effet Raman

L'effet Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν_0 (laser) avec la matière (mouvement de vibration ou de rotation de molécules ou d'atomes dans un cristal). Les photons incidents interagissent avec le matériau à étudier. La majeure partie du faisceau incident est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh), mais une très petite partie des photons du faisceau (typiquement 10^{-6} environ) est diffusée inélastiquement (diffusion Raman). La différence entre l'énergie avant et après interaction correspond à l'énergie de vibrations (faisant intervenir un phonon). Selon le cas où le phonon est émis ou absorbé, les photons diffusés ont alors une fréquence $\nu_0 - \Delta\nu$ (raie Stokes).

D'un point de vue expérimental, le laser est une radiation monochromatique à une fréquence très stable afin de détecter la diffusion inélastique de la position de la bande 'Raman' est indépendante de la longueur d'onde utilisée (exception faite pour la diffusion Raman résonante), tous les types de laser dont l'émission est autour de 400-800nm peuvent être utilisés. [101]

III.2.3.Le spectre Raman

Les spectres Raman sont donc obtenus en irradiant l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible ou infrarouge monochromatique. Ces sources sont à l'heure actuelle des lasers. Durant l'irradiation, le spectre des radiations diffusées est mesuré, au moyen d'un spectrophotomètre à réseau ou à transformée de Fourier. Au mieux, l'intensité des raies Raman atteint 0,01 % de celle de la source excitatrice.

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure. Le déplacement ($\nu_0 \pm \nu_{Raman}$), exprimé en cm^{-1} , est identique pour les raies correspondantes des deux séries. En effet, ces dernières concernent, respectivement en négatif (Stokes) ou en positif (anti-Stokes) le même échange d'énergie ΔE tel qu'illustré. Par contre, l'intensité des raies situées du côté des plus faibles énergies (les raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (les raies anti-Stokes), d'autant plus que l'on s'écarte de la raie excitatrice. Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux niveaux excités. En pratique, l'observation des raies Stokes sera privilégiée.

Les spectres Raman sont donc toujours exprimés en termes de déplacements :

$$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \nu_0 - \nu_{\text{Raman}} = \frac{h^{-1}}{2\pi} \times \Delta E \text{ (où } h \text{ est la constante de Planck).}$$

C'est-à-dire en différence de nombres d'onde de la raie Raman (ν_{Raman}) par rapport à la raie laser excitatrice (ν_0) et donc implicitement en différence d'énergie entre les niveaux concernés par la transition vibrationnelle. Ils se situent donc dans une région spectrale imposée par le choix de la longueur d'onde de la raie excitatrice. Cette particularité permet notamment de contourner la fluorescence qui est un phénomène local en variant les lasers.

De ce qui précède, il résulte que les transitions responsables de l'effet Raman font appel à des transitions vibratoires des molécules, comme d'ailleurs les spectres d'absorption infrarouge. Dès lors, pour une molécule donnée, les déplacements énergétiques observés dans une expérience de diffusion Raman devraient être identiques aux énergies des bandes d'absorption infrarouge de la même molécule, pour autant que les modes vibrationnels concernés soient actifs à la fois en Raman et en infrarouge [102]

III.2.4.Principes

La spectroscopie non destructive permet de caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau. On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur permettant de mesurer son intensité grâce à un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD).

Lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude il se produit un transfert d'énergie du champ vers la molécule et un moment dipolaire P est induit.

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{(III.1)}$$

Où α est la polarisabilité, E_0 l'amplitude de vibration du champ et ν_0 la fréquence du laser. Si l'on considère de faibles déplacements nucléaires (q), il est possible de développer la polarisabilité en série de Taylor autour de la position d'équilibre et on peut ainsi redéfinir le moment dipolaire par : [103]

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)] \quad (\text{III.2})$$

Où q_0 est la position d'équilibre et ν_p la fréquence de vibration du phonon. Le premier terme représente la diffusion Rayleigh (le dipôle oscille à la même fréquence que le laser) tandis que le second et le troisième terme représentent la diffusion Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_p$) et Stokes ($\nu_0 - \nu_p$) lorsqu'il y a respectivement absorption et émission d'un phonon.

Plusieurs géométries de diffusion sont possibles. On collecte en général la lumière diffusée soit à 180 °C, soit à 90 °C. On peut également faire varier la polarisation des faisceaux incidents et diffusés.

La micro spectroscopie Raman ou micro-Raman est une technique de mesure en microscopie : en focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, on peut sonder les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques μm^3 , par exemple utilisée pour analyser la formation et l'évolution de microfissures dans le domaine du nucléaire [104].

III.2.5. Structure d'un spectromètre Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman (Figure.III.1.) sont Relativement étendues:

- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Étude des systèmes amorphes et cristallins [105]

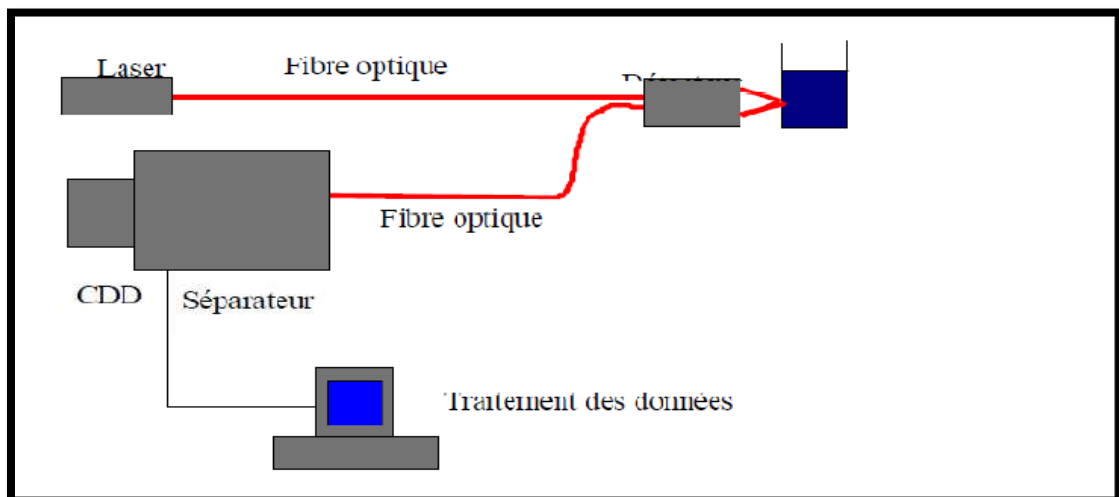


Figure III.1. Schéma de principe d'un spectromètre Raman

III.2.6. Domaines d'application

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure III.2):

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce

Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

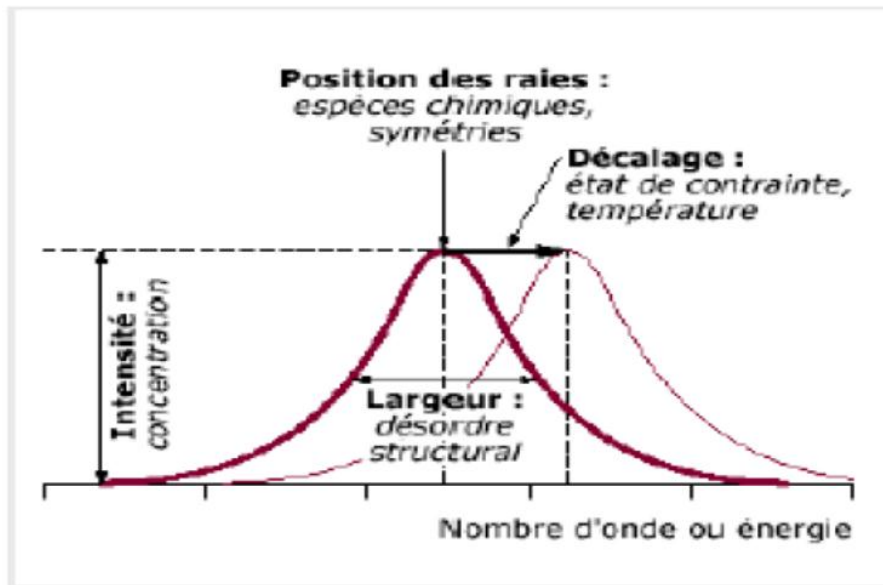


Figure III.2. Informations qualitatives et quantitatives fournies Par une raie Raman

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être un l'origine d'un déplacement des pics [106].

III.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires.

Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

III.3.1. Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

III.3.2. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

III.3.3. Loi d'absorption de la lumière- loi de Beer-Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration contenue dans une cuve d'épaisseur l .

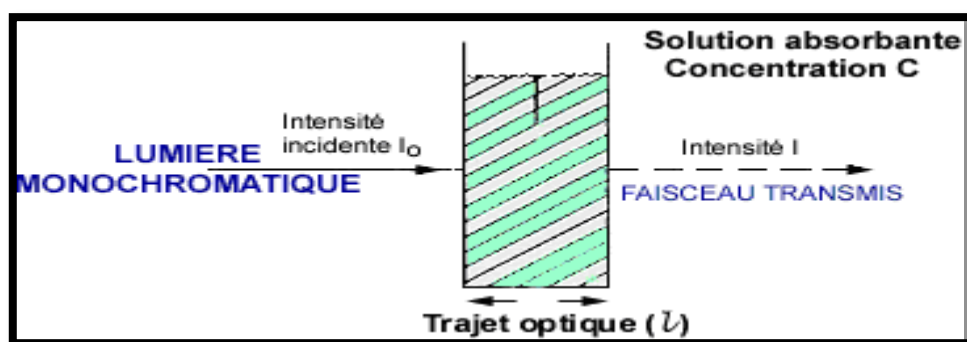


Figure.III.3. Loi de Beer-Lambert.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I :

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k l C} \quad (\text{III.3})$$

- I_0 est l'intensité de la lumière incidente
- I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- C est la concentration des espèces absorbantes
- k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$.

- $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- $I/I_0 = T$ est la transmission
- $\%T$ est la transmittance
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{III.4})$$

III.3.4. Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les Propriétés des molécules (association, complexation ...).

III.3.5. Applications de la spectroscopie UV-visible

III.3.5.1. Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

III.3.5.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
- Dosage du benzène dans le cyclohexane

III.3.5.3. Autres applications

D'autres applications sont connues pour le Contrôle Qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires... [107]

III.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le rayonnement infrarouge est intuitivement perceptible par la simple exposition de la peau à la chaleur émise par une source chaude dans le noir, mais il ne fut prouvé qu'en 1800 par William Herschel, un anglais d'origine allemande, au moyen d'une expérience très simple : Herschel a eu l'idée de placer un thermomètre à mercure dans le spectre obtenu par un prisme de verre afin de mesurer la chaleur propre à chaque couleur. Le thermomètre indique que la chaleur reçue est la plus forte du côté rouge du spectre, y compris au-delà de la zone de lumière visible, là où il n'y avait plus de lumière. C'était la première expérience montrant que la chaleur pouvait se transmettre indépendamment d'une lumière visible (ce phénomène était parfois appelé à l'époque la *chaleur* obscure ou rayonnement sombre).

III.4.1. Définition

Le nom signifie « en dessous du rouge » (du Latin *infra* : « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière visible: le rouge. La longueur d'onde des infrarouges est comprise entre le domaine visible ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) et le domaine des micro-ondes ($\approx 1 \text{ mm}$).

L'infrarouge est associé à la chaleur car, à température ambiante ordinaire, les objets émettent spontanément des radiations dans le domaine infrarouge ; la relation est modélisée par la loi du rayonnement du corps noir dite aussi loi de Planck. La longueur d'onde du maximum d'émission d'un corps noir porté à une température absolue T (en kelvin) est donnée par la relation $0,002898/T$ connue sous le nom de loi du déplacement de Wien. Cela signifie qu'à température ambiante ordinaire (T aux environs de 300 K), le maximum d'émission se situe aux alentours de $10 \mu\text{m}$, la plage concernée étant 8-13 μm . Placé à la surface terrestre, un télescope observant dans cette gamme de longueur d'onde serait donc aveuglé par le fond thermique émis par les objets environnants, c'est pourquoi on envoie les télescopes infrarouges dans l'espace [108].

III.4.2. Domaine spectral

Le domaine de nombres d'onde $\bar{\nu}$ inférieurs à 12500 cm^{-1} . ce domaine est sous divisé en trois catégories:

- 12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} : proche IR
- 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} : IR Moyen
- Inférieur à 400 cm^{-1} : IR lointain

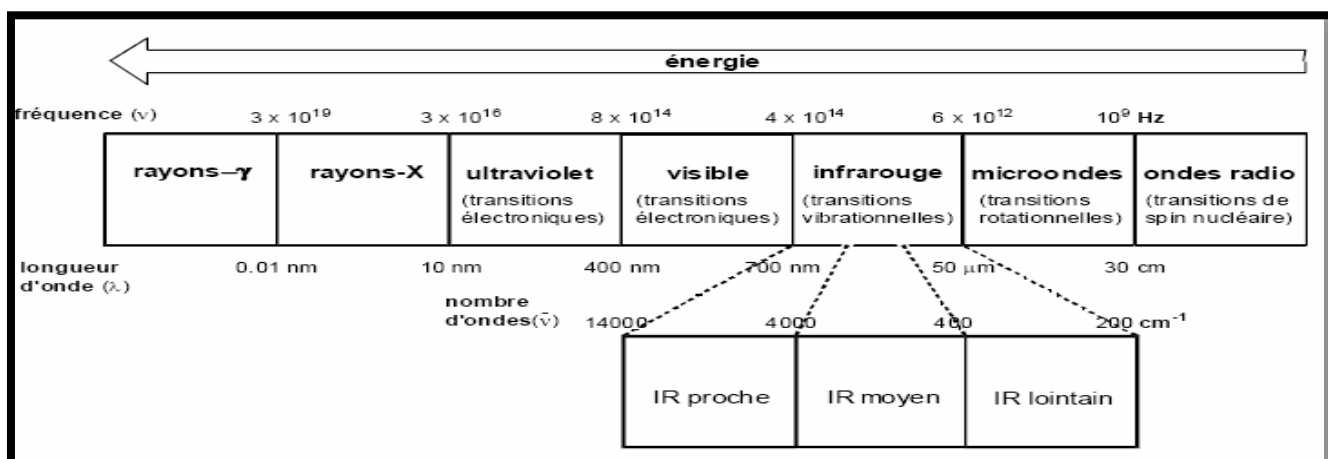
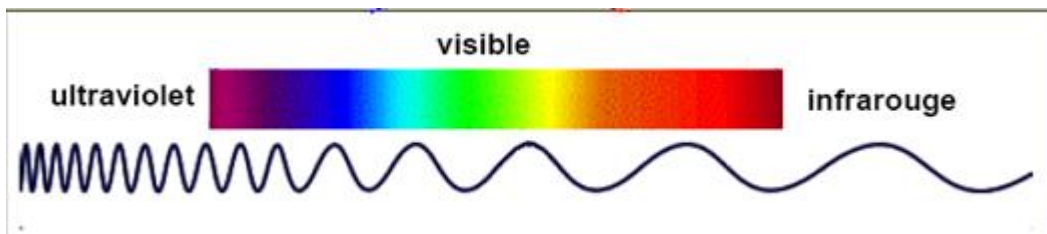


Figure.III.4. Domaine de la lumière Infrarouge.

III.4.3.Principe

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\bar{\nu})$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité d'onde, $\bar{\nu}$ nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmittance (fraction de l'intensité par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des

abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

Pour rappel, les relations entre les diverses grandeurs sont présentées par (l'équation III.5)

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad (\text{III.5})$$

Ou: $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1})

λ est la longueur d'onde (exprimée en μm)

ν est la fréquence (exprimée en Hz ou s^{-1})

c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$)

Ces techniques sont basées sur le fait que chaque liaison chimique dans un échantillon absorbe les radiations infrarouges à des fréquences caractéristiques. L'analyse chimique quantitative repose sur la loi de Beer – Lambert :

$$A_i = \epsilon_i \cdot I \cdot C_i \quad (\text{III.6})$$

Cette loi exprime la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance A_i (Déterminée grâce à la hauteur ou à l'aire du pic) et les trois paramètres que sont l'absorptivité de la solution absorbant la lumière, l'épaisseur I de la cellule de mesure et la concentration C_i de l'espèce chimique analysée. [109]

Pour interpréter le spectre infrarouge, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques. Pour le domaine IR, les transitions d'énergie observées sont de types vibrationnels ou rotationnels. On peut en fait distinguer trois régions principales.

-Zone des fonctions ($4000\text{-}1500\text{cm}^{-1}$) : C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'élongation.

- Empreinte digitale ($1500\text{-}1000 \text{cm}^{-1}$) : Il s'agit d'une région complexe comportant de nombreux petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement interprétables, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule. Il est donc possible d'identifier cette dernière par comparaison directe de son empreinte digitale.

- Région de faible énergie ($1000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) : À ces énergies, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

III.4.4. Théorie Vibratoire

Une radiation IR est constituée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H perpendiculaires de haute fréquence qui se déplace dans la direction de la lumière.

L'amplitude du champ électrique ou magnétique peut être représentée comme un mouvement ondulatoire de type sinusoïdal (équation III.7)

$$E = E_0 \sin(2\pi ct/\lambda) = E_0 \sin(2\pi ct\bar{\nu}) \quad (\text{III.7})$$

La figure III.5. Schématise une onde sinusoïdale, de longueur d'onde λ et d'amplitude E_0 .

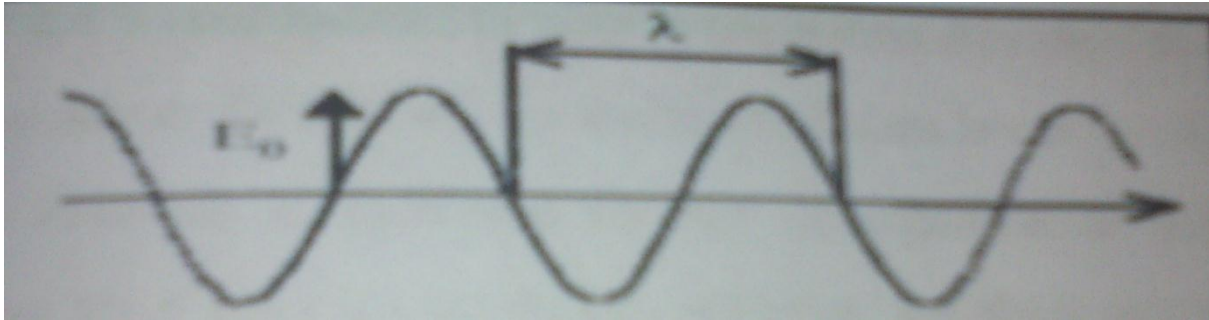


Fig.III.5. Onde sinusoïdale d'amplitude E_0 et de longueur d'onde λ

L'infrarouge moyen est le plus utilisé car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. L'énergie de vibration des liaisons interatomiques correspond à l'énergie de rayonnements infrarouges. Il existe plusieurs modes de vibrations :

➤ **Les vibrations de valence :**

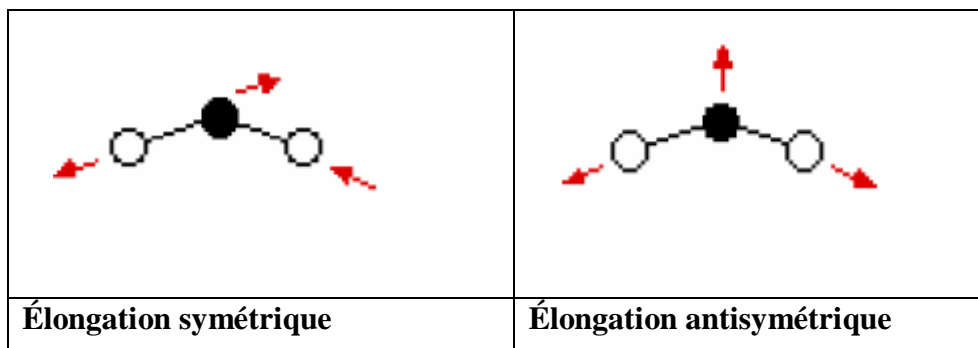


Fig.III.6. Les vibrations de valence symétriques et antisymétriques

➤ **Les vibrations de déformation :** déformation angulaire dans le plan (bending, d) et hors du plan (scissoring), les torsions (twisting), les balancements dans le plan (rocking, r) et hors du plan (waving, w).

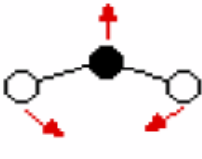



			
Cisaillement	Torsion	Rotation plane	Balancement

Fig.III.7. les vibrations de déformation

Toute vibration donne naissance à une bande d'absorption des rayonnements infrarouges à partir de l'instant où il y a modification du moment dipolaire de la liaison : seules les liaisons inter atomiques sont actives en infrarouge et une vibration antisymétrique est souvent plus intense. [110]

III.4.5.Vibration des molécules polyatomiques

Considérons une molécule composée de N atomes. $3N$ coordonnées sont alors nécessaires pour repérer les différentes positions des atomes. Le mouvement global de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci) ou seulement 5 dans le cas des molécules linéaires (la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique), il reste par conséquent $3N-6$ (ou $3N-5$ pour les molécules linéaires) variables attribués aux mouvements de vibration.

III.4.6.La vibration d'élongation des liaisons O-H

En phase gazeuse, la vibration d'élongation de la liaison O-H se présente sous la forme d'une bande fine entre 3590 et 3650cm^{-1} . En solution ou en liquide pur, les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H, ce qui a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison (baisse du nombre d'onde) et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvation.

Pendant longtemps, l'infrarouge a permis de quantifier la force des liaisons H, les nombres d'onde de vibration dépendant largement de l'atome avec lequel le pont était engagé.

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouge. La première, et la plus ancienne, est dite à onde continue (Continuous Wave ou CW) et est relativement simple à mettre en œuvre et à comprendre, la seconde est

dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT), beaucoup plus précise, rapide.[111]

III.5. La spectrométrie RMN

III.5.1. Définition

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique assez récente (travaux de Bloch et Purcell dans les années 50), au regard des spectroscopies classiques.

La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques.

Le principe de la RMN est relativement simple.

La théorie est toutefois assez complexe (traitement mathématique et physique du phénomène lourd).

Nous n'aborderons pas ces aspects mais approcherons la théorie lorsqu'elle est nécessaire à la compréhension des spectres de RMN.

La RMN est née en 1946 et a explosé vers de multiples applications :

- la chimie avec l'élaboration des structures chimiques et la dynamique moléculaire,
- le domaine médical avec l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)... [112]

III.5.2.principe

La théorie montre qu'en présence d'un fort champ magnétique, environ 50,0001% des noyaux se trouvent dans l'état de basse énergie. Ce petit excès crée une aimantation macroscopique, caractéristique du noyau que l'on veut étudier.

Ce qui devient intéressant, c'est que cette aimantation macroscopique peut être manipulée.

Le rayonnement adéquat pour cette manipulation se situe dans le domaine des micro-ondes. Il s'agit du même type de rayonnement qu'utilisent les fours micro-ondes, mais aussi les radios et les télévisions hertziennes. Chaque noyau requiert une fréquence particulière pour manipuler son aimantation créée dans un champ magnétique. Ainsi, on utilisera une fréquence spécifique pour observer des atomes d'hydrogène et une autre pour observer des atomes de carbone ou d'oxygène.

De par sa nature assez théorique, le principe de fonctionnement de la RMN reste malheureusement difficile à comprendre, car on ne peut pas se représenter concrètement une aimantation, un champ magnétique, un noyau atomique et un rayonnement micro-onde.

En revanche, les résultats, sous forme de spectres, sont bien concrets et apportent d'innombrables informations, comme nous allons le voir.

III.5.3.Applications de RMN

La RMN trouvent des applications dans les domaines suivants (liste non exhaustive):

- Chimie
- Biologie
- Physique
- Cosmétique
- Pharmacie
- Toxicologie
- Analyses environnementales
- Matériaux / Nanotechnologie
- Alimentaire
- Médecine (imagerie)

Elle permet d'analyser des structures, déterminer des puretés, chercher des polluants, ...et même faire des images de notre cerveau. [113]

CHAPITRE IV
PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV.1.Synthèse de la phase liquide ionique

Synthèse des phases liquides ioniques hydroxylées [PEG₁mim] [X],

X = Cl, et H₂PO₄

Les Matériels utilisés

- ✓ Ballon de 50 ml
- ✓ Bain d'huile
- ✓ Thermomètre
- ✓ Plaque chauffante, Serang
- ✓ Becher, la tige, entonnoir, spatule
- ✓ Balance, pissette
- ✓ Évaporateur rotatif

Les Produits utilisés

2-Chloroethanol

- ✓ Formule brute : C₂H₅OCl
- ✓ Aspect : liquide
- ✓ Densité : 1.2 g/ml
- ✓ Masse molaire : 80.51 g/mol

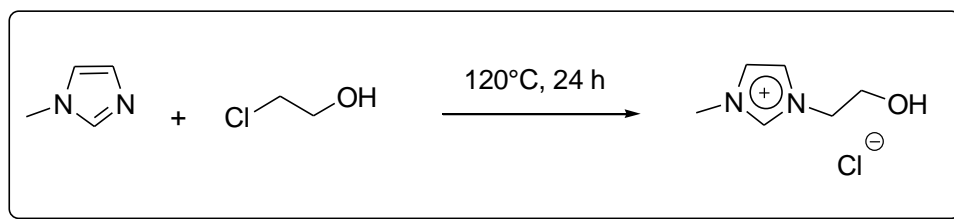
-1méthyl imidazole

- ✓ Formule brute : C₄H₆N₂
- ✓ Aspect : liquide
- ✓ Masse molaire : 82 g/mol
- ✓ Densité : 1.035 g/ml

Acideortho_ fosforico:

- ✓ Formule brute: H₃PO₄
- ✓ Aspect : liquide
- ✓ Densité : 0.75 g/ml
- ✓ Masse molaire : 98 g/mol

Réaction de quaternisation d'amine



Un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (0.0252 mol, 1,7 ml) et de 1-méthylimidazole (0.0252 mol, 2 ml) est porté à 120°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique.

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) (Figure .IV.1.A) puis filtré sur verre fritté de porosité N°4 (Figure .IV.1.B). Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant.

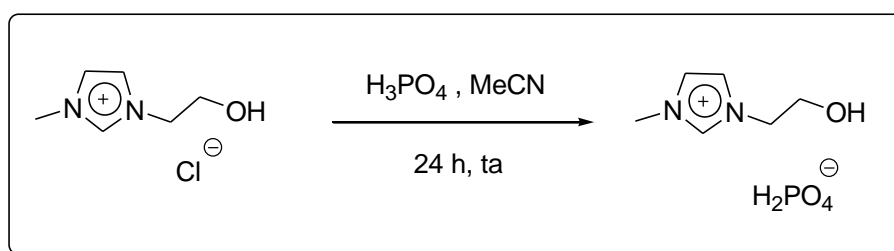


A

B

Figure.IV.1. quaternisation d'amine

Réaction de métathèse anionique



Un mélange de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (5 g, 0.252 mol) et de l'acide ortho-phosphorique (08 ml, 0.062 mol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 24 heures à température ambiante et à l'abri de l'air (Figure IV.2.C). Le brut est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite (Figure IV.2.D), puis le résidu d'évaporation est séché sous pression réduite pendant 3 heures à 25°C puis stocké sous atmosphère inerte.



C

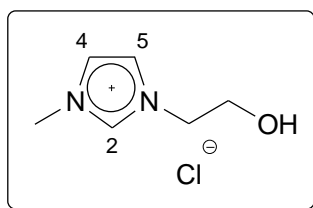
D

Figure IV.2. (C) métathèse anionique. (D) rota vapeur

IV.2. Résultats et discussion

1^{ère} étape : Quaternisation d'amine

(Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, [PEG₁ mim] [Cl])



- ✓ **Rdt (%)**: 98
- ✓ **Aspect**: Solide beige
- ✓ **F (°C)**: 57-59

Les mesures de RMN ^1H -RMN ^{13}C et FT-RAMAN et FTIR\ATR ont été réalisées :

IV.2.1. Mesure de spectroscopie de RMN ^1H -RMN ^{13}C

SMHR, m/z: 127.0871 trouvé (calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$, C^+ , 127.0871).

RMN ^1H (600 MHz, D_2O): $\delta = 9.14$ (s, 1H, H-2); 7.73 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.70 (s, 1H, H-4 ou H-5); 5.28 (t, 1H, $J = 5$ Hz, OH); 4.21 (t, 2H, $J = 5$ Hz, NCH_2); 3.86 (s, 3H, NCH_3); 3.72 (q, 2H, $J = 5$ Hz, CH_2OH).

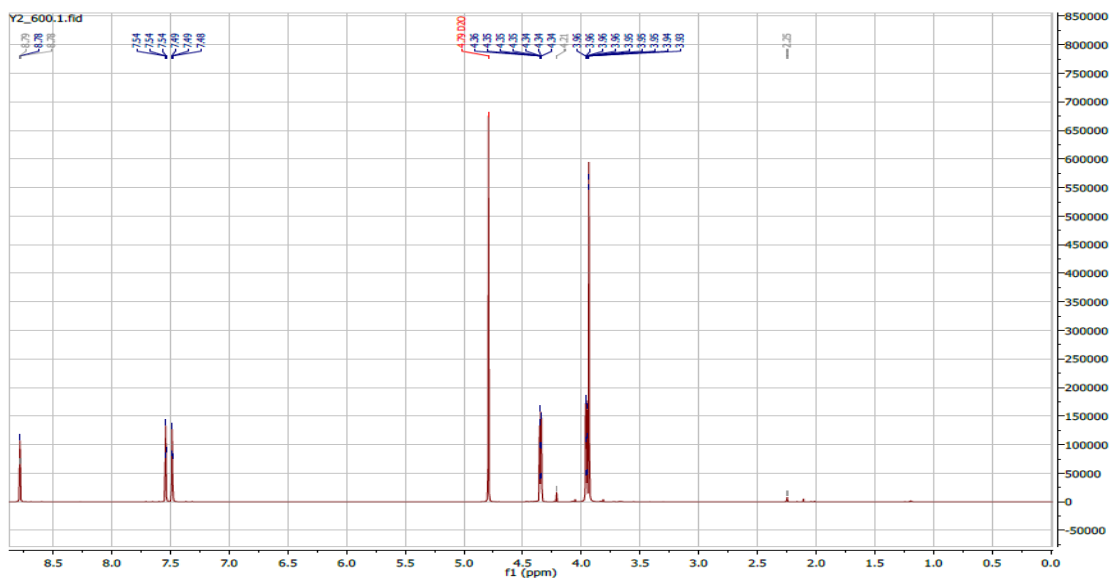


Figure.IV.3: La spectroscopie de RMN ^1H

RMN ^{13}C (600 MHz, D_2O): $\delta = 137.0$ (C-2); 123.3 (C-4); 122.7 (C-5); 59.3 (NCH_2); 51.5 (CH_2O); 35.7 (NCH_3).

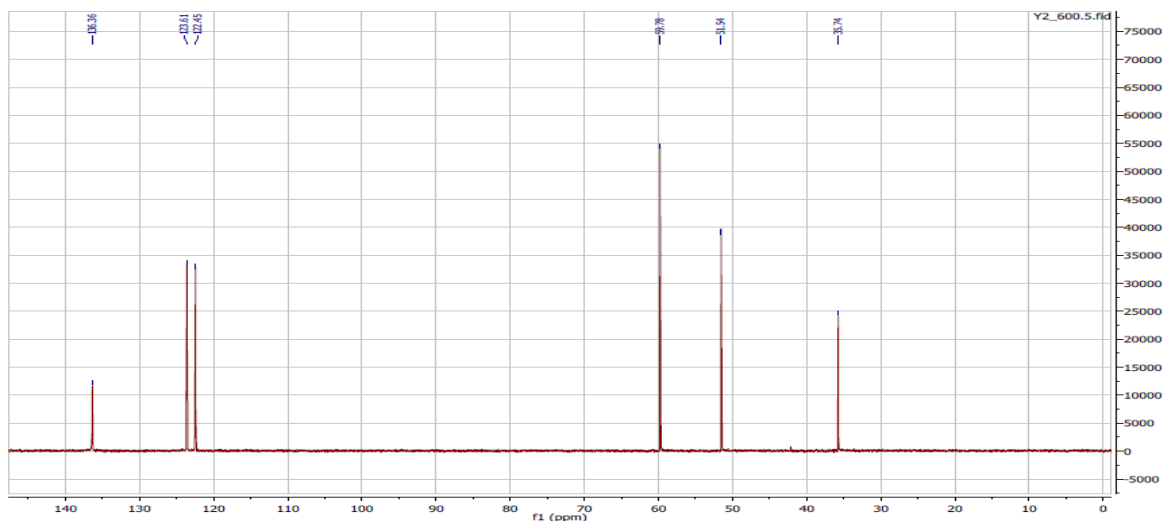


Figure.IV.4: La spectroscopie de RMN ^{13}C

IV.2.2. Mesure de spectroscopie FT-RAMAN

Dans les (figures. IV. (4,5et6)) on présente les spectres de FT-RAMAN de l'échantillon ((Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium) dans les régions spectrales $900-30\text{ cm}^{-1}$, $1700-900\text{ cm}^{-1}$, $4000-1700\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

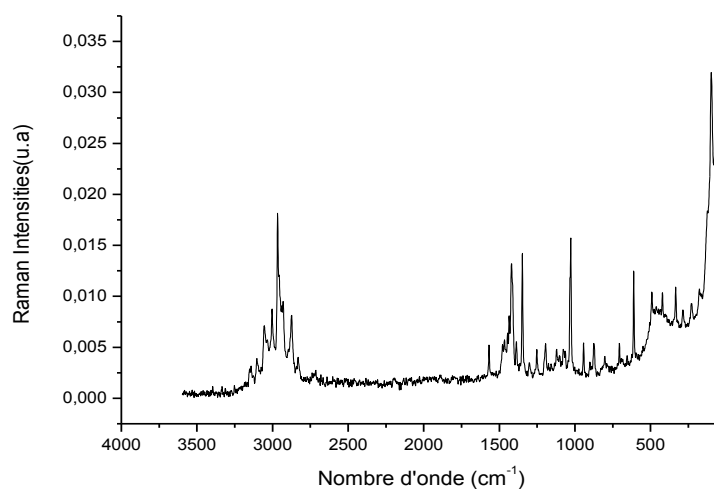


Figure.IV.5. Spectre FT-RAMAN ((Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium)

Région $900-30\text{ cm}^{-1}$

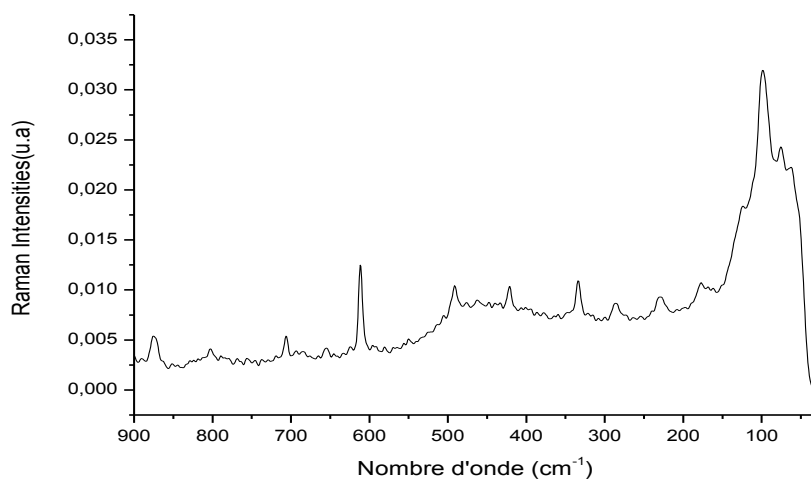


Figure.IV.6. Spectre FT-RAMAN dans la zone spectrale $900-30\text{ cm}^{-1}$

Les bandes apparaissant dans cette zone correspondent aux vibrations intermoléculaires, très un fort linge à 98.45 cm^{-1} .

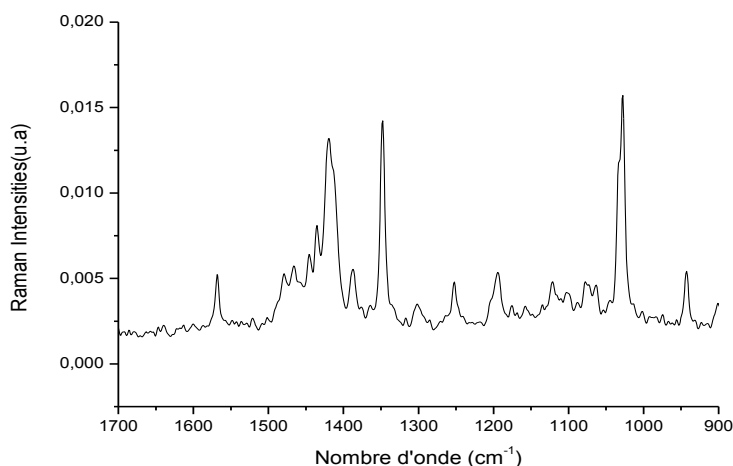
Région 1700-900 cm^{-1} 

Figure.IV.7. Spectre FT-RAMAN dans la zone spectrale 1700-900 cm^{-1}

Les bandes apparaissant dans cette zone sont dominées par la contribution par cation et on observe des bandes fortes de RAMAN à 1027 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} , 1418.86 cm^{-1} correspondent à (C-C) ; CH_2 def vib ; $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})$ CN str

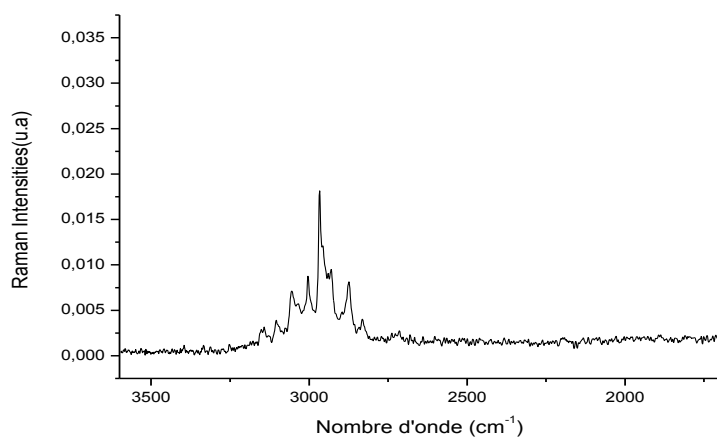
Région 4000-1700 cm^{-1} 

Figure.IV.8. Spectre FT-RAMAN dans la zone spectrale 4000-1700 cm^{-1}

Dans cette zone spectral nous observons les modes assignés aux vibrations des liaisons C-H nous avons le nombre pics à fortes intensités pour C-H , mais on observe plus pic avec des intensités moyenne a par la bande la plus forte intensité 2966 cm^{-1} correspondent (CH_3).

Tableau.IV.1. Bandes observées de FT-RAMAN et leur attribution de (Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium. (ν = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

échantillons	Assignements	réf
62.40	Intermoléculaire vibration	[114]
75.55	Intermoléculaire vibration	[114]
98.49	Intermoléculaire vibration	[114]
124	Intermoléculaire vibration	[114]
176.81	ω (N-C)	[114]
229.417	ω (N-C)	[114]
285.04	CH ₂ (N)/CH ₃ (N) CH courbure	[114]
334,82	C-Cl déformation vibration	[116]
421.29	CH ₂ (N) CH ₃ (N) courbure, CH ₃ courbure	[114]
491,43	T(C-O-H)	[116]
611.55	ω (N-H)/ ν_{ip} (NH ₃)	[114]
875.36	NC(H) N courbure/ CCH courbure	[114]
943.03	C-C str	[115]
1027.78	ν (C-C)	[114]
1062,37	ν (C-C) CH ₂	[116]
1077,94	ν (C=C) CH ₂	[116]
1101,50	CH ₂	[115]
1120.31	CC str	[114]
1194.94	CC str	[114]
1252,47	CH ₂	[116]
1301.22	ρ (C – H)	[114]
1347,55	CH ₂ déformation vibration	[116]
1387.69	CH ₂ (N)/CH ₃ (N) CN str	[114]
1418.86	CH ₂ (N)/CH ₃ (N) CN str	[114]
1435.060	δ (CH ₂)	[114]
1446.42	δ (CH ₂)	[114]
1466.41	CH ₃ (N)HCH courbure d'asym	[114]
1568.43	ν (N=C)	[114]
2831.40	ν_{as} (CH ₂)	[114]

2874.90	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[114]
2929.74	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[114]
2966.47	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	[114]
3003.03	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	[114]
3054.83	$\nu(\text{C-H})$	[114]
3103.91	$\text{CH}_3(\text{N}) \text{HCH asym str}$	[114]
3141.41	Anneau $\text{NC}(\text{H}) \text{NCH str}$	[114]
3151.03	Anneau $\text{HCH asym str}/(\text{C-H})$	[114]

IV.2.3. Mesure de spectroscopie FTIR/ATR

Dans les (figures. IV (8. 9et10)) on présente les spectres de **FTIR/ATR** d'échantillons (Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium) dans les régions spectrales $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, $4000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ respectivement

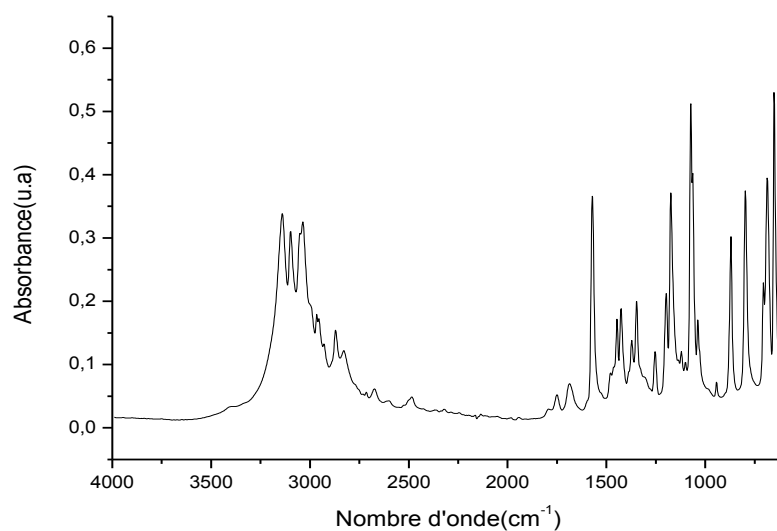
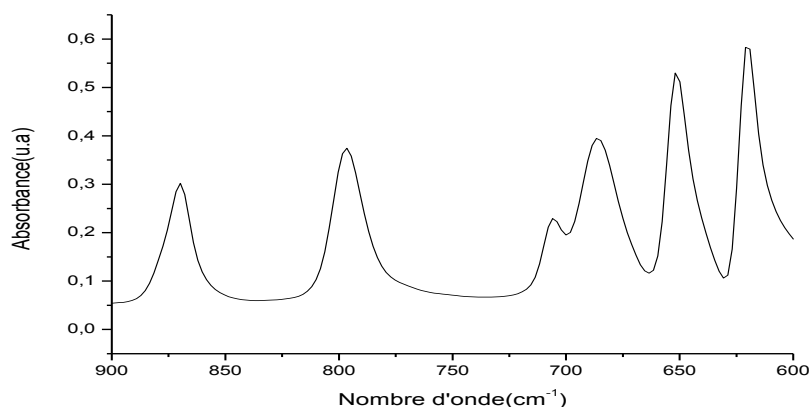
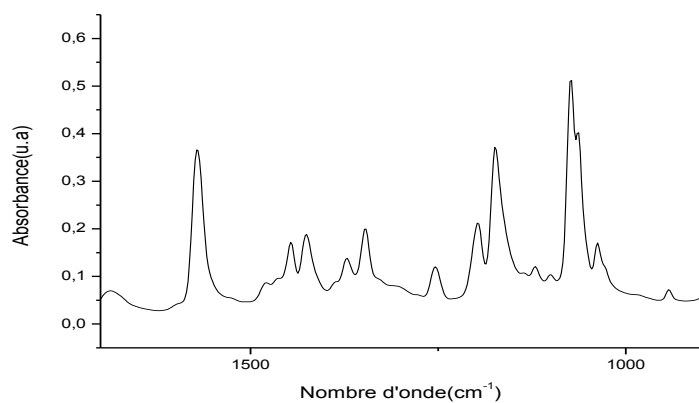


Figure.IV.9. Spectre FTIR-ATR (Chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium)

Région 900-500cm⁻¹**Figure .IV.10.** Spectre FTIR-ATR dans la zone spectrale 900-500cm⁻¹

Les bandes apparaissant dans cette zone correspondant au groupe C-Cl

Région 1700-900cm⁻¹**Figure.IV.11.**Spectre FTIR-ATR dans la zone spectrale 1700-900cm⁻¹

Les bandes apparaissant dans cette zone un fort pic à 1688.25 cm⁻¹ et 1568,84 cm⁻¹ correspond à C=C et C= groupe groupe en raison de l'introduction de cations chlorure de 1-(hydroxy)-3-méthylimidazolium

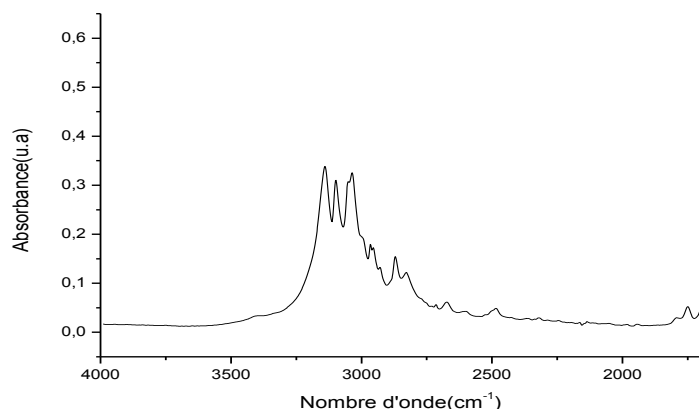
Région 4000-1700cm⁻¹

Figure.IV.12. Spectre FTIR-ATR dans la zone spectrale 4000-1700cm⁻¹

L'exis 3146,08cm⁻¹ tenace d'un bande les vibrations intense entre et 3249,30 cm⁻¹ bande large correspondant à la vibration de valence de la liaison(C-H) et (N-H) et OH

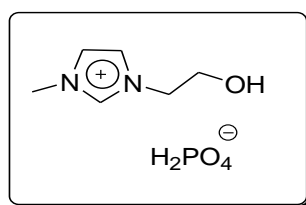
Tableau .IV. 2. Bandes observées de FTIR/ATR et leur attribution de chlorure de 1(hydroxy)_3_méthylimidazolium. (ν = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

	Assignment	Réf
620.51	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN str	[114]
650.92	C-Cl	[116]
686.18	ω (C-H) + ω (N-H)	[114]
705	CH ₂ (N) et CH ₃ (N) CN str	[115]
797.71	d'anneau HCCH asym courbure	[114]
869.77	ω (C-H)+ ρ_{as} (CH ₂)	[114]
1036.62	CH ₃ N str/CH ₂ N str	[115]
1064.50	CC str	[115]
1072.37	CC str	[115]
1100.04	CC str	[114]
1121.74	CC str/ δ CH	[114]
1174.31.	d'anneau asym str CH ₂ (N) et CH ₃ (N) CN str /CC str	[114]

1197.57	d'anneau asym str CH ₂ N) et CH ₃ (N) CN str	[114]
1347.32	CH ₂ N et CH ₃ (N) CN str	[114]
1371.10	$\rho(N - H)$	[114]
1424.90	$\rho(N - H)$	[114]
1446.60	CH ₃ (N) str/CH ₃ (N) HCH. d'anneau sym/ NC (CH ₃) N HCH courbure	[114]
1568,84	C=groupe groupe	[114]
1571.73	Asym str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN	[114]
1688.25	ν C=C	[114]
2869.03	ν_s (CH ₂)	[114]
2928.31	ν_{as} (CH ₂)	[114]
2952.39	CH ₂ HCH asym str	[114]
2965.73	CH ₂ HCH asym str	[114]
3035.76	ν (C-H)	[114]
3097.64	ν (C-H)/ ν CH	[114]
3146,08	C-Hstr/N-H	[114]
3249.30	OH	[114]

2^{ème} étape : Métathèse anionique

(Acide phosphorique de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, [PEG₁mim][H₂PO₄])



✓ **Rdt (%)**: 98.

✓ **Aspect**: Liquide jaune.

IV.2.4. Mesure de spectroscopie UV-visible

Les mesures d'absorption UV-visible ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie physique, Université IBN KHALDOUN –TIARET.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-visible de marque (SHIMADZU 1650 pc) a doublé faisceaux (Figure.IV.11). Les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde 200-900nm.



Figure.IV.13. Spectromètre SHIMADZU 1650 PC

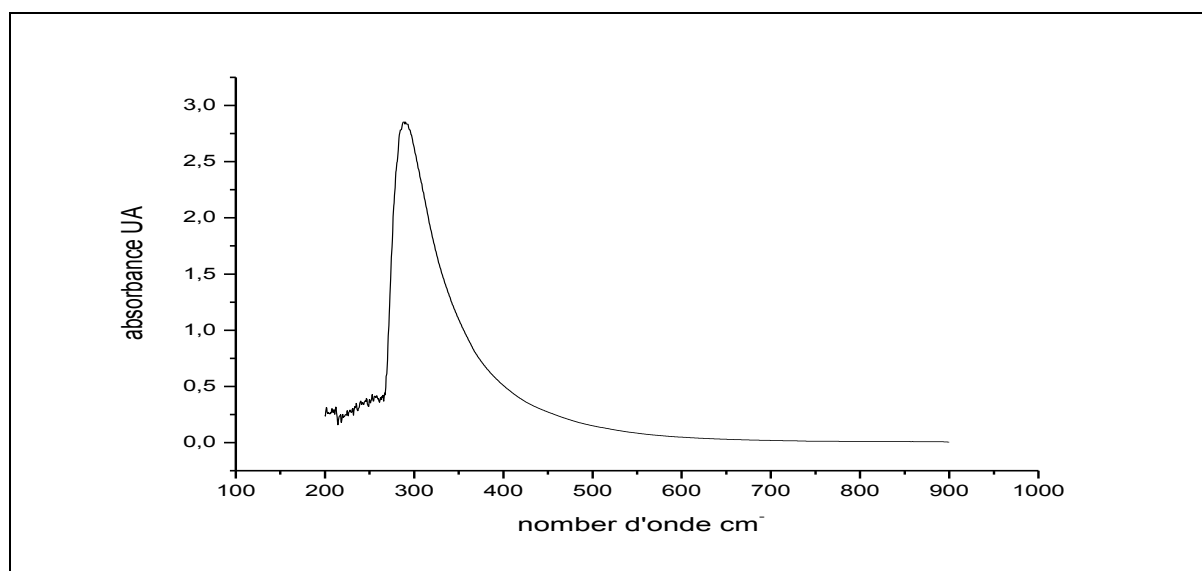


Figure.VI.14. Spectre d'absorption de liquide ionique (Acide phosphorique de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, [PEG₁mim] [H₂PO₄])

L'analyse par spectroscopie UV- visible d'acide ortho phosphorique de 3- hydroxyde de 1-methyle imidazolium l'existence d'une bande d'absorption 300 cm⁻¹

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans cette étude nous avons pu synthétiser un nouveau liquide ionique a base du cation imidazolium et l'anion acide ortho phosphorique.

La caractérisation du premier liquide ionique issu par une réaction de quaternisation de l'atome d'azote (1^{ère} étape de synthèse) a été faite par la spectroscopie IR, RAMAN et RMN.

Quant à la 2^{ème} étape de cette synthèse (métathèse anionique), la seule caractérisation qui a été faite est l'UV-visible.

En fin, comme perspectives, il reste de compléter les différentes caractérisations citées en dessus pour qu'on puisse faire la suite de ce travail (Association du liquide ionique synthétisé aux nanotubes de carbone).

Référence

- [1] Fraga-Dubreuil, J.F.; Bazureau, J.P. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 6097. b) Fraga-Dubreuil, J.; Bazureau, J.P. *Tetrahedron* 2003, 59, 6121 c) Hakkou, H.; Vanden Eynde, J.J.; Hamelin, J.; Bazureau, J.P. *Tetrahedron* 2004, 60, 3745.
- [2] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Cat. A : Chemical* 2002, 182, 419-137. Seddon, K.R. *J. Chem. Biotechnol.* 1997, 68, 351.
- [3] Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci.* 1914, 1800; cité dans S. Sugden, S.; Wilkins, H. *J. Chem. Soc.* 1929, 1291
- [4] Hurley, F.H.; US2446331, 1948
- [5] Hussey, C.L. *Adv. Molten Salt Chem.* 1983, 5, 185. b) Wilkes, J.S.; Levinsky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263.
- [6] Chum, H.L.; Kock, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3264. b) Robinson, J.; Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 323.
- [7] Boon, J.A.; Levinsky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. *J. Org. Chem.* 1986, 88, 2614
- [8] Kalaivani Subramaniam ^a, AmitDas ^{a,b}, DagmarSteinhauser ^b, Manfred Klüppel ^b, Gert Heinrich, *European Polymer Journal* 47 (2011) 2234–2243
- [9] Bond, D.R.; Jackson, G.E.; Joao, H.C.; Hofmeyr, M.N.; Modro, T.A.; Nassimbeni, L.R. *Chem. Commun.* 1989, 1910. b) Hill, M.G.; Lamanna, W.M.; Mann, K.R. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4690. c) Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8858.
- [10] Miyatake, K.; Yamamoto, K.; Endo, K.; Tsuchida, E. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7522
- [11] King, J.A. General Electric Company, US Patent 5705696, 1998
- [12] Hurley, F.H.; Weir, T.P. *J. Electrochem. Soc.* 1951, 98, 203. b) Gale, R.J.; Osteryoung, R.A. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2240. c) Tait, S.; Osteryoung, R.A. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4352.
- [13] Wilkes, J.S.; Levinsky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263. b) Fannin Jr, A.A.; King, L.A.; Levinsky, J.A.; Wilkes, J.S. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2609. c) Fannin Jr, A.A.; Floreani, D.A.; King, L.A.; Landers, J.S.; Piersma, B.J.;

- Stech, D.J.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J.S.; John, L.W. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2614. d)
- Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, K.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* 1996, 103, 4164.
- [14] Mac Farlane, D.R.; Meakin, P.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4164
- [15] Davis Jr, J.H.; Forrester, K.J. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 1621
- [16] Vestergaard, B.B.; Petrushina, N.J.I.; Hjuler, H.A.; Berg, R.W.; Begtrup, M. *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 3108
- [17] Koch, V.; Nanjundiah, C. Covalent Associates Inc. US9611097
- [18] Mamantov, G.J.C.; Dunstan, T.D.J. Electrochemical Systems, Inc. US5552241, 1996
- [19] Chen, Y.; Chu, Y.H. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 1575
- [20] Dzyuba, S.G.; Bartsch, R.A. *Chem. Commun.* 2001, 1466
- [21] Kimizuka, N.; Nakashima, T.; Langmuir 2001, 17, 6759. b) Davis Jr, J.H.; Forrester, K.J.; Merrigan, T. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 8955.
- [22] Bates, E. D.; Mayton, R.D.; Ntai, I.; Davis Jr, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 926.
- [23] Visser, A.E.; Swatloski, R.P.; Reichert, W.M.; Davis Jr., J.H.; Rogers, R.D. ; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A. *Chem. Commun.* 2001, 135.
- [24] Merrigan, T.L.; Bates, E.D.; Dorman, S.C.; Davis Jr., J.H. *Chem. Commun.* 2000, 2051.
- [25] Varma, R.S.; Namboodiri, V.V. *Chem. Commun.* 2001, 643. b) Lall, S.I.; Mancheno, D.; Castro, S.; Behaj, V.; Cohen, J.I.; Engel, R. *Chem. Commun.* 2000, 2413. c) Visser, A.E.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; *Chem. Commun.* 2001, 2484.
- [26] Lancaster, N.L.; Llopis-Mestre, V. *Chem. Commun.* 2003, 2812
- [27] Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 5277.
- [28] Valkenberg, M.H.; Castro, C.; Hölderich, W.F. *Applied Cat.A :General* 2001, 215, 185.
- [29] Nara, S.J.; Harjani, J.R.; Salunkhe, M.M. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 8616.

- [30] Mac Farlane, D.R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G.B. *Chem. Commun.* 2001,1430.
- [31] Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y.; *Chem. Lett.* 2001, 182
- [32] Larsen, A.S.; Holbrey, J.D.; Tham, F.S.; Reed, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7264
- [33] Xu, W.; Wang, L.M.; Nieman, R.A.; Angell, A. *J. Phys. Chem. B*2003, 107, 11749
- [34] Wei, G.T.; Yang, Z.; Chen, C.J. *Anal Chim. Acta.*2003, 488, 183
- [35] Fraga-Dubreuil, J.; Famelart, M.H; Bazureau, J.P. *Org. Process. Res. Dev.*2002, 6, 374
- [36] Namboodiri, V.V.; Varma, R.J. *Org. Lett.*2002, 4, 3161
- [37] Gao, Y.; Shreeve, M. *Synthesis* 2004, 7, 1072
- [38] Namboodiri, V.V.; Varma, R.S. *Tetrahedron. Lett.*2002, 43, 5381
- [39] a) Fuller, J.; Carlin, R.T.; De Long, H.C.; Haworth, D. *Chem. Commun*1994, 299. b) Cammarata, L.; Kazarian, S.G. ; Salter, P.A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*2001, 3, 5192.
- [40] Huddleston, J.G.; Willaueur, H.D.; Swatloski, R.P.; Visser, A.E.; Rogers, R. *Chem. Commun.* 1998, 1765
- [41] Kemperman, G.J.; Roeters, T.A.; Hilberink, P.W. *Eur. J. Org. Chem.* 2003, 1681. b) Crofts, D.; Dyson,P.J.; Sanderson, K.M.; Srinivasan, N.; Welton, T. *J. Organomet. Chem.*1999, 573, 292.
- [42] Bolkan, S.; Yoke, J.T. *J. Chem. Eng. Data.* 1988, 31, 194
- [43] Chiappe, C.; Pieraccini, D. *J. Phys. Org. Chem.* 2005, 18, 275
- [44] Sheldon, R. *Chem. Commun.* 2001, 2399
- [45] Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgious, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168
- [46] Gordon, C.M. *Applied Catalysis A : General* 2001, 222, 101
- [47] Aki, S.N.V.K.; Brennecke, J.F.; Samanta, A. *Chem. Commun.* 2001, 413
- [48] Carmichael, A.J.; Seddon, K.R. *J. Phys. Org. Chem.* 2000, 13, 591
- [49] Van den Broeke, J.; Stam, M.; Lutz, M.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Deelman, B.J.; Van Koten, G.V. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2798
- [50] Crowhurst, L.; Mawdsley, P.R.; Perez-Arlandis, J.M.; Salter, P.A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2790
- [51] Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluorine Chem.* 2000, 105, 221

- [52] Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussisse, L. *Chem. Commun.* 2001, 1360.
- [53] Huddleston, J.G.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Willauer, H.D.; Broker, G.A.; Rogers, R.D. *Green Chem.* 2001, 3, 156. b) Branco, L.C.; Rosa, J.N.; Ramos, J.J.M.; Afonso, C.A.M. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 3671. c) Swatloski, R.P.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Broker, G.A.; Farina, L.M.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. *Chem. Commun.* 2001, 2070.
- [54] Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11788. b) Chaumont, A.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 18964.
- [55] Seddon, R.; Stark, A.; Torres, M.J. *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 2275
- [56] Erbdinger, M.; Mesiano, A.J.; Russel, A.J. *Biotechnol. Prog.* 2000, 16, 1129
- [57] <http://www.merck.de/servlet/PB/menu/1302610/index.html>
- [58] Vineet Kumar; Virinder, S.; Parmar; Sanjay, V. Malhotra. *Tetrahedron Lett.* 2007, 5, 809
- [59] Pernak, J.; Kalewska, J.; Ksycińska, H.; Cybulski, J. *Eur. J. Med. Chem.* 2001, 36, 899
- [60] Couling, D.J.; Bernot, R.J.; Docherty, K.M.; Dixon, J.K.; Maginn, E.J. *Green Chem.* 2006, 8, 82
- [61] Gonçalo, V.S.M.; Carrera; Luis, C.; Branco; Joao Aires-de-Sousa; Carlos, A.M. Alfonso. *Tetrahedron.* 2008, 64, 2216
- [62] Seddon, K.R.; McCormac, P.B.; Earle, M.J. *Chem. Commun.* 1998, 2245
- [63] Zheng, Q.G.; Chen, Z.C.; Liu, Z. *Synthesis* 2004, 1, 33
- [64] Santos, A.G.; Rosa, J.N.; Afonso, A.M. *Tetrahedron* 2001, 57, 4189
- [65] Hsu, J.C.; Yen, Y.H.; Chu, Y.H. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 4673
- [66] Aggarwal, V.K.; Emme, I.; Mereu, A. *Chem. Commun.* 2002, 1612
- [67] Forbes, D.C.; Law, A.M.; Morrison, D.W. *Tetrahedron* 2006, 47, 1699
- [68] Cheng, L.B.; Wang, G.R.; Li, Z.S.; Qiao, W.H.; Zhao, Z.K. *J. Mol. Catal. A.* 2004, 222, 207. b) Xiao, Y.; Malhotra, S.V. *J. Mol. Catal. A.* 2005, 230, 129.
- [69] Yang, Z.; Qiu, Z.; Farkas, M.E.; Yeung, K.S. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 5793
- [70] Xin, B.; Zhang, Y.; Liu, L.; Wang, Y. *Synlett* 2005, 20, 3083
- [71] Hermann, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1290. b) Altava, B.; Burguete, M.I.; García-Verdugo, E.; Karbass, N.; Luis, S.V.; Puzary, A.; Sans, V. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 2311.
- [72] Zou, G.; Wang, Z.; Zhu, J.; Tang, J.; He, M.Y. *J. Mol. Catal. A* 2003, 206, 193

- [73] Ligabue, R.A.; Dupont, J.; De Souza, R.F. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2001, 169, 11.
- [74] Geldbach, T.J.; Laurency, G.; Scopelliti, R.; Dyson, P.J. *Organometallics* 2006, 25, 733
- [75] Shahana Chowdhry ; Ram, S. Mohan ; Janet, L. Scott. *Tetrahedron*.2007, 63, 2363
- [76] Erbedinger, M.; Mesiano, A.J.; Russel, A.J. *Biotechnol. Prog.* 2000, 16, 1129
- [77] Madeira, R.; Van Rantwijk, F; Seddon, K.R.; Sheldon, R.A. *Org. Lett.* 2000, 2, 4189
- [78] Kragl, U.; Eckstein, M.; Kaftzik, N. *Curr.Opin. Biotech.*2002, 13, 565
- [79] Bachir AOUN; Liquides ioniques: Structure et dynamique ; thèse de docteur de l'université d'Orléans; 2010
- [80] Bucky tubes, *Chemistry a European journal*, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 5048 – 5058.
- [81] M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, M. Razafinimanana, W. Bacsa, J.M. Broto. In B. Chushan, Ed., *Springer handbook of nanotechnology*, 2nd rev.extend. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, (2007) 43-112.
- [82] S. Iōjima, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [83] M. Oubenali, Thèse, Université de Toulouse (2011).
- [84] B.I. Yakobson, C.J Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2511-2514.
- [85] G. Overney, W. Zhong, D. Tománek, *Zeitschrift für Physik D - Atoms Molecules and Clusters* . 27 (1993) 93-96.
- [86] J.P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1297-1300.
- [87] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S.D. Vries, J. Gorman, *Nature* 363 (1993) 605-607.
- [88] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6234-6242.
- [89] T. White, T.N. Todorov, *Nature* 393 (1998) 240-242.
- [90] *Trends in Nanotechnology Research*, Edited by Eugene V. Dirote, Nova Science Publishers, New York, 2004.
- [91] M.E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R.C. Haddon, *Science* 312 (2006) 413-416.
- [92] Emmanuel flahaut, *synthese par voie catalytique et caractérisation de composites Nanotubes de carbone - métal – oxyde poudres et matériaux denses*,
Thèse préparée au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques (ESA CNRS 5070) Université Paul Sabatier - 118, Route de Narbonne - 31062 Toulouse CEDEX 4

- [93] R. H. Baughman, Changxing Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz *Science* , 284, (1999), 1340-1344
- [94] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fulz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley *Appl. Phys. Lett.* , 74, (1999), 2307-2309
- [95] Kalaivani Subramaniam ^a, Amit Das ^a, Dagmar Steinhauser ^b, Manfred Klüppel ^b, Gert Heinrich ^{a,c} *European Polymer Journal* 47 (2011) 2234–2243.
- [96] Kalaivani Subramaniam, Amit Das, Gert Heinrich, *Composites Science and Technology* 71 (2011) 1441–1449
- [97] Kenza Raiah^a, Abdelkader Djalab^a, Amel Hadj-Ziane-Zafour^a, Brigitte Soula^b, Anne Marie Galibert^b, Emmanuel Flahaut^{b,c,*}. " Influence of the hydrocarbon chain length of imidazolium-based ionic liquid on the dispersion and stabilization of double-walled carbon nanotubes in water Kenza", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 469 (2015) 107–116.
- [98] D.S.Himmelsbach and D.E .Akin,"Near-Infrared Fourier-Transform Raman spectroscopy of Flax (*Linum usitatissimum* L) Stems",*J.Agric.Food Chem*,vol.46,no.3,pp.991-998,Mar.1998
- [99] S.M.Decatur;"IR spectroscopy of isotope-labelzd helical peptides: probing the effect of N-acetylation on helix stability ",*Biopolymers* ,vil.54,no.3,pp.180_185,2000.
- [100] A. EL HAJJI. Cours de Spectroscopie Vibrationnelle. Université Mohammed V / Faculté des sciences,p5
- [101] Sait, Y.; Motohashi, M.; Hayazawa, N.; Kawata, S., *J. Microsc.* 2008, 229, 217
- [102] B. Gilbert, *Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liege*, 2005.
- [103] John R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, United Kingdom, 2003(ISBN 978-0-12-254105-6).
- [104] ASME Conference Proceedings ; Characterization of Oxide Film on the Surface of SCC in PLR Pipe by Micro Raman Spectroscopy and Its Implication to Crack Growth Characteristics at Onagawa Nuclear Power Plant ; ASME Conf. Proc. / Year 2004 / 12th International Conference on Nuclear Engineering, Volume 1 ; Paper no.

ICONE12-49400 pp. 83-92 doi: 10.1115/ICONE12-49400 12th, Arlington, Virginia, USA.

- [105] Mr BELGOUR Mohammed. Etude vibrationnelle de la glycine. memoire de magister en physique de la matiere condensee et des semiconducteurs, universite abou-bekr belkaid-tlemcen faculte des sciences departement de physique. 2011-2012,
- [106] R.J.H. Clark, Chem. Soc. Rev, Raman Microscopie: Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts, 24 (1995), 187-196.
- [107] [http://www.fsr.um5a.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/SMC4cours de Spectroscopie Chapter III-Spectroscopie d'absorption dans UV-visible.pdf](http://www.fsr.um5a.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/SMC4cours%20de%20Spectroscopie%20Chapter%20III-Spectroscopie%20d'absorption%20dans%20UV-visible.pdf),
- [108] F. Rouessac, A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris (1998).
- [109] E.Sémon,S.Ferary,J.Auger,and J.L.L.Quéré,"Gas chromatography-fourire transform infraaed spectrometry of fatty acids:New applications with a direct deposition interface",J Amer Oil Chem Soc ,vol.75,no.2,pp.101-105,Fed.1998.
- [110] M.D.Guillén and N.Cabo,"Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats",Journal of the Science of food and Agriculture ,vol.75,no.1,pp.1-11,1997.
- [111] V. Bellon-Maurel and H.Gibert,"Application de la spectroscopie proche infrarouge au contrôle en ligne de la qualité des fruits et légumes =Application of NIR spectroscopy to on –line control of fruits and vegetables quality".
- [112] " Chimie analytique instrumentale Notions de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire".
- [113] Dr. Julien Furrer, presentationRMN.pdf" La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).
- [114] Taqiyeddine Moumene ^{a,b}, El Habib Belarbi ^b, Boumediene Haddad ^b, Didier Villemin^c, Ouissam Abbas ^d, Brahim Khelifa ^e, Serge Bresson ^e " Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR Spectroscopies: The effect of the nature of the anion" Journal of Molecular Structure 1083 (2015) 179–186
- [115] Taqiyeddine Moumene ^{a,b}, El Habib Belarbi ^b, Boumediene Haddad ^b, Didier Villemin^c Ouissam Abbas ^d, Brahim Khelifa ^e, Serge Bresson ^e "Vibrational

spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids "Journal of Molecular Structure 1065-1066 (2014) 86–92
[116] John Wiley and sons, ltd," Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts"

ملخص

تطبيق الانابيب النانوكربونية المرتبطة مع السوائل الايونية بامكانه اعطاء عناصر بيولوجية .
الانابيب النانوكربونية ذات الجدار الفردي تشخص مع السوائل الايونية وذلك وفق عملية كيميائية تغير بنية الانابيب النانوكربونية .
تستخدم الرامان الطيفي من اجل التشخيص .

Résumé

L'application des nanotubes de carbones monoparois associées aux liquides ioniques pourra donner lieu à un greffage d'espèces biologiques.

Les nanotubes de carbone monofarois seront caractérisés individuellement en présence des liquides ioniques. Ceci constitue un procédé de fonctionnalisation chimique permettant de traiter des structures de nanotubes de carbone.

La spectroscopie Raman sera utilisée pour la caractérisation.