

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. OUACEL Karima
M^{elle}. OMAR Zineb

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Sujet :

**Synthèse et caractérisation des liquides ioniques à base
d'imidazolium**

Soutenu le : 27/06/2018
Devant le jury:

Mr. HADDAD Boumediene	Président(MCA)	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Mr. CHOUGUI Abdelkader	Examineur(MCB)	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Mr. DEBDAB Mansour	Encadreur(MCA)	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le bon **Dieu** pour nous avoir menées jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

Le travail a été effectué au Laboratoire de synthèse et catalyse (**LSCC**) de l'université « *Ibn Khaldoun* » Tيارت

On pense tout particulièrement à notre encadreur **Mr DEBDAB Mansour**, Maître de conférences classe « *A* » à l'université « *Ibn Khaldoun* » Tيارت. On le remercie d'avoir pris en charge avec efficacité et ténacité le suivi de ce travail. On lui exprime notre profonde gratitude pour le soutien scientifique qui nous a accordé, mais surtout pour sa disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir, pour l'écoute consentie et la clarté de ces relations humaines. On espère sincèrement rencontrer et croiser à nouveau des personnes comme lui dans notre futur professionnel.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mr HADDAD Boumediene** Maître de conférences classe « *A* » à l'université « *Dr. Moulay Tahar* » Saida, qui nous fait l'honneur de présider ce jury.

Que notre examinateur **Mr CHOUGUI Abdelkader** Maître de conférences classe « *B* » à l'université « *Ibn Khaldoun* » Tيارت reçoit par ces mots, tous nos remerciements pour avoir accepté de juger ce travail. On vous prie de croire à notre très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'il trouve ici mon profond respect.

Enfin, un grand merci à tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, nous leur sommes redevable des meilleurs moments qu'on a passé ensemble.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisé sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma très chère mère,

Qui m'a comblée de son soutien et m'a voué un amour inconditionnel. Elle est pour moi un exemple de courage et de sacrifice continu...

A mon très cher père,

Que cet humble travail lui témoigne mon affection, mon éternel attachement et qu'il me voue sa continuelle bénédiction.

Les mots me manquent pour exprimer ma profonde reconnaissance à mes sœurs « **Amel** » « **Hayet** » « **Malika** » pour leur soutien et encouragement.

A mon unique frère « **Mohamed** » Qui était toujours présent pour moi

A mon beau-frère et mes nièces

A ma très chère amie « **Fatima** »

A mon binôme « **Zineb** » et sa famille

A toute ma famille, à mes proches et mes autres ami(e)s, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Merci infiniment

Ouacel Karima

Dédicace

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon père

Que dieu garde son âme dans son vaste paradis

A ma chère mère

Celle qui a toujours garni mes chemins avec force et lumière

A mes sœurs « Meriem » et « Imane » pour leurs encouragements

A mon unique frère « Bilal »

A mes amies « Fatima » « Mimouna » « Fatma » « Soumia » « Fatima » « Zahira »

A mon binôme « Karima » et sa famille

A toute ma famille

A tous mes proches et mes autres ami(e)s, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Ainsi qu'à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation.

Merci infiniment

Omar Zineb

Sommaire

<i>Liste des Tableaux</i>	<i>I</i>
<i>Liste des Figures</i>	<i>II</i>
<i>Liste des Abréviations et des Symboles</i>	<i>III</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques</i>	
I.1. Introduction	5
I.2. Historique	6
I.3. Définition	7
I.4. Structure des liquides ioniques	7
I.5. Classification des liquides ioniques	10
I.6. Synthèse des liquides ioniques	11
I.6.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole	12
I.6.2. Réaction d'échange d'anion	13
I.6.3. Purification des liquides ioniques	15
I.7. Nomenclatures des liquides ioniques	16
I.8. Conclusion	17
<i>Références bibliographiques</i>	<i>18</i>

Chapitre II : Propriétés et applications des liquides ioniques

II.1.Introduction	25
II.2.Propriétés générales des liquides ionique	25
II.3.Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	26
II.3.1.Point de fusion	26
II.3.2.Densité	27
II.3.3.Viscosité	28
II.3.4.Stabilité thermique	30
II.3.5.Solubilité	31
II.3.5.1.Solubilité dans l'eau	31
II.3.5.2.Solubilité dans les solvants organiques	32
II.3.6.Conductivité	32
II.3.7.Volatilité	33
II.3.8.Polarité	33
II.3.9.Toxicité	33
II.4.Applications des liquides ioniques	34
II.4.1 Applications des Lis dans la synthèse organique	35
II.4.2.Applications des Lis dans l'électrochimie	35
II.4.2.1.Lis comme électrolytes dans les panneaux solaires	35
II.4.2.2.Lis comme électrolytes dans les batteries	36
II.4.2.3.Lis dans les piles à combustible	36

II.4.3.Applications des Lis dans les procédés de séparation.....	37
II.4.4.Applications des Lis dans la capture des gaz à effet de serre.. ...	37
II.4.5.Applications des Lis dans la dissolution des biopolymères.....	38
II.4.6.Applications des Lis dans le domaine pharmaceutique	40
II.5. Conclusion.....	40
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>41</i>

Chapitre III: Partie Expérimentale

III.1.Introduction	46
III.2. Produits utilisés	46
III.3. Appareillage.....	47
III.3.1. Spectroscopie Infrarouge.....	47
III.3.1.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	48
III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	49
III.3.2.1.Principe de la DRX	50
III.3.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	51
III.3. 3.1.Principe de RMN.....	51
III.4. Synthèse de la phase liquide ionique	51
III.4.1. Réaction de Quaternisation	51
III.4.1.1.Protocole général	52

III.4.1.1.a. Synthèse d'iodure de 3-éthyl-1-méthylimidazol-3-ium	53
III.4.1.2. Caractérisation d'Iodure de 3-ethyl-1-methylimidazol-3-ium	54
III.4.1.2.1. Diffraction des Rayons X	54
III.4.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge	55
III.4.1.1.b. Synthèse d'iodure de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium	55
III.4.1.1.c. Synthèse d'Iodure de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium	56
III.4.1.1.d. Synthèse d'iodure de 3-methyl-1-méthylimidazol-3-ium	57
III.4.1.3. Caractérisation d'iodure de 3-methyl-1-methylimidazol-3-ium ...	59
III.4.1.3.1. Diffraction RX	59
III.4.1.3.2. Spectroscopie IR	59
III.4.2. Réaction de Métathèse anionique	59
III.4.2.1. Métathèse anionique avec l'acide sulfurique	59
III.4.2.1.1. Protocole général	59
III.4.2.1.1.a. Synthèse de hydrogénosulfate de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium	60
III.4.2.1.1.b. Synthèse de hydrogénosulfate de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium ;.....	61
III.4.2.1.1.c. Synthèse de hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium	63

III.4.2.1.2. Caractérisation du hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium.	64
III.4.2.1.2.1. Spectroscopie IR	64
III.4.2.1.2.1. RMN	64
III.4.2.1.1.d. Synthèse d' hydrogénosulfate de 3-methyl-1-methylimidazol-3-ium ;	65
III.4.2.2. Métathèse anionique avec l'acide Ortho-phosphorique	66
III.4.2.2.1. Protocole général	66
III.4.2.2.1.a. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-ethyl-1-methylimidazol-3-ium	66
III.4.2.2.1.b. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium	68
III.4.2.2.1.c. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium	69
III.4.2.2.2. Caractérisation du dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium.	71
III.4.2.2.2.1. Spectroscopie IR	71
III.4.2.2.2.2. RMN	71
III.4.2.2.1.d. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-methyl-1-methylimidazol-3-ium... ;	71

Sommaire

<i>Références bibliographiques</i>	73
<i>Conclusion générale</i>	74
<i>Annexe</i>	75



Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums	16
Tableau II.1	Température de fusion de quelques liquides ioniques	26
Tableau II.2	La valeur de la densité de quelques liquides ioniques à T=25°C	27
Tableau II.3	Viscosité des liquides ioniques	29
Tableau II.4	Les valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques	31
Tableau II.5	La structure et la formule chimique de chaque liquide ionique qui ont une bonne conductivité ionique.	32
Tableau III.1	Récapitulatif des produits utilisés	46
Tableau III.2	Les différentes bandes d'absorption d'iodure de 3-ethyl-1-methylimidazol-3-ium	55
Tableau III.3	Bandes d'absorption d'iodure de 3-methyl-3-methylimidazol-3-ium	59
Tableau III.4	Bandes d'absorption d'hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium	64
Tableau III.5	Bandes d'absorption de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium	71



Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques	6
Figure I.2	Structure chimique des cations les plus utilisés dans les Lis	8
Figure I.3	Quelques exemples d'anions des Lis	9
Figure I.4	Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium	6 10
Figure I.5	Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF ₆ ⁻) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.	10
Figure I.6	Différentes classes de liquides ioniques	11
Figure I.7	Réaction de protonation de l'imidazole.	12
Figure I.8	Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.	13
Figure I.9	Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.	14
Figure I.10	Echange d'anion des sels d'imidazoliums avec un sel métallique.	14
Figure I.11	Echange d'anion des sels d'imidazoliums avec un acide de Bronsted.	15
Figure I.12	schéma représentatif du cation imidazolium	16
Figure II.1	l'influence de la chaîne alkyle sur la viscosité de a) C _n mimTf ₂ N et b) C _n mimPF ₆ à 35°C	28
Figure II.2	l'influence de la température sur la viscosité du a) bmimPF ₆ et b) bmimTf ₂ N	29
Figure II.3	Les diverses applications des Lis	34
Figure II.4	Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque à colorant	36
Figure II.5	Cycloaddition de CO ₂ en époxydes	38
Figure II.6	Représentation schématique de la fabrication de divers composites biodégradables basés sur la dissolution de biopolymères par les Lis	39
Figure III.1	Le spectre électromagnétique	48
Figure III.2	Le diagramme de Jablonski	49
Figure III.3	Montage de la synthèse des Lis	52
Figure III.4	Purification des Lis	53
Figure III.5	Lavage et purification d'iodure de 3-ethyl-methyl-1-méthylimidazol-3-ium	54
Figure III.6	Iodure de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium	54
Figure III.7	Lavage d'Iodure de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium avec l'éther diéthylique	56
Figure III.8	Lavage du de 3-methyl-1-méthylimidazol-3-ium avec l'éther diéthylique	57
Figure III.9	traitement d'Iodure de 3-methyl-1-méthylimidazol-3-ium	58

Figure III.10	Iodure de 3-methyl-3-methylimidazol-3-ium obtenu	58
Figure III.11	Métathèse anionique du [EMIM] Γ avec l'acide sulfurique	60
Figure III.12	Hydrogénosulfate de 3-ethyl-1-methylimidazol-3-ium	61
Figure III.13	Métathèse anionique du [BMIM] Γ Avec H_2SO_4	62
Figure III.14	Hydrogénosulfate de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium obtenu	62
Figure III.15	Métathèse anionique du [PMIM] Γ avec H_2SO_4	63
Figure III.16	Hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium	64
Figure III.17	Métathèse anionique du [MMIM] Γ avec l'acide sulfurique	65
Figure III.18	Hydrogénosulfate de 3-methyl-1-methylimidazol-3-ium	66
Figure III.19	Métathèse anionique du [EMIM] Γ avec H_3PO_4	67
Figure III.20	Dihydrogénophosphate de 3-ethyl-1-methylimidazol-3-ium	67
Figure III.21	Métathèse anionique d'iodure de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium avec l'acide ortho-phosphorique	68
Figure III.22	Dihydrogénophosphate de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium obtenu	69
Figure III.23	Métathèse anionique du [PMIM] Γ avec H_3PO_4	70
Figure III.24	Dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium	70
Figure III.25	Métathèse anionique du [MMIM] Γ avec l'acide ortho-phosphorique	72



Liste des abréviations

Li(s): Liquide(s) ionique(s)

AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻ : Chloroaluminates

PF₆⁻ : Hexafluorophosphate

CF₂SO₂⁻ : Trifluorosulfonate

CH₃CO₂⁻ : Acetate

(CF₃SO₂)₂N⁻ / NTf₂⁻ : Bis (trifluorométhanesulfonyl) amide

(CF₃SO₂)₃C⁻ : tris (trifluorométhanesulfonyl) méthide

CF₃CO₂⁻ : Trifluoroacétate

BF₄⁻ : Tétrafluoroborate

NO₃⁻ : Nitrate

Tf / CF₃SO₃⁻ : Trifluorométhanesulfonate

N (CN⁻)₂ : Dicyanamide

CuCl : Chlorure de cuivre

EtNH₂ : Ethylamine

I : Iodure

Br⁻ : Bromure

Cl : Chlorure

Et₃NHCl : Chlorure alkylammonium

EMIM : Ethyl-1-méthylimidazolium

HMIM : Hexyl-1-méthylimidazolium

PMIM: Propyl-1-méthylimidazolium

BMIM: Butyl-1-méthyl imidazolium

MMIM: Methyl-1-méthylimidazolium

OMIM: Octyl-1-méthyl imidazolium


DRX: Diffraction des rayons X

IR : Spectroscopie infrarouge

Sec : Séché

GES : Gaz à effet de serre

SOV : Solvants Organiques Volatils



Liste des symboles

T_{eb} : Température d'ébullition

T : Température

T_a : Température ambiante

M : Masse molaire

d : Densité

Rdt : Rendement

M_{exp} : Masse expérimentale

Gt : Gigatonnes

μm : Micromètre (unité de mesure des nombres d'onde)

S/m : Siemens par mètre (unité de mesure la conductivité)

A : Angström (unité des longueurs d'onde du DRX)

S : Solide

η : Viscosité

cP : Pascale (unité de la viscosité)

°C : degré Celsius

g/ml, g.cm⁻³ : Gramme par millilitre (unité de la densité)

Partie Théorique

Introduction

Générale :

Introduction générale :

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXI^{ème} siècle.

L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tout les hauts rendements auxquels nous sommes habitués [1]

Dans les méthodes classiques de séparations, l'industrie utilise notamment une chimie pleine en solvants organiques. La plupart de ces solvants organiques sont toxiques et cancérogènes, et certains sont inflammables et dangereux à transporter et à manipuler [2]

En raison de la forte volatilité et de la toxicité non négligeable des solvants traditionnels utilisés dans l'industrie ; il est nécessaire de trouver des solutions permettant de maintenir un rythme de production satisfaisant tout en respectant l'environnement.

Depuis de nombreuses années, les industriels ont pour habitude de capturer les gaz à effet de serre à l'aide de solvants tels que la monoéthanolamine. Les problèmes rencontrés avec les solvants aminés se résument à des corrosions élevées, à leur fort taux de dégradation et à un coût énergétique important pour leur régénération. Il faudrait les remplacer par des produits possédant des capacités élevées d'absorption pour les gaz à effet de serre ainsi qu'une meilleure résistance à la dégradation.

Les glycols et le sulfolane sont des solvants largement utilisés dans les procédés de raffinage pour extraire les composés aromatiques et pourraient à moyen terme être substitués par une nouvelle génération de solvants, moins toxiques, moins inflammables et moins polluants [3]

Un intérêt grandissant est actuellement porté aux liquides ioniques. Ces derniers sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable. Ces liquides connaissent un grand intérêt du fait de leurs remarquables propriétés telles que :

- ❖ Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur.

- ❖ Stabilité thermique élevée.
- ❖ Ininflammabilité.
- ❖ Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques.
- ❖ Tolérance aux acides forts.
- ❖ Densité ionique élevée.

Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques [4]

Un grand intérêt se manifeste pour les liquides ioniques utilisés comme de nouveaux solvants non volatils dans différents domaines de recherche comme la synthèse organique [5], la catalyse [6.7], les matériaux [8] les techniques de séparations [9.10], l'électrochimie [11] et la biotechnologie [12]

Ce mémoire est divisé en trois chapitres qui sont :

- Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques consacré à leur historique, leur définition, leur structure, leur classification et leur synthèse.
- Le deuxième chapitre est réservé pour les propriétés physicochimiques des liquides ioniques et leurs applications dans des différents domaines.
- Le troisième chapitre est dédié à la synthèse et la caractérisation de quelques liquides ioniques, dans cette partie nous présentons les protocoles expérimentaux suivis pour mener à bien ce travail de laboratoire ainsi que le matériel et réactifs utilisés.

En plus d'une introduction générale une conclusion générale clôture ce mémoire

Références bibliographiques

[1] : Yasmine Benmansour ; mémoire de master : Synthèse d'un liquide ionique Ascorbate et applications dans l'extraction de la La (III) ; **2016** ; Université Abou Bakr Belkaid ; Tlemcen ; Algérie

[2] : Rhéda Omeiri ; Halima Tahi ; mémoire de master : Etude des propriétés vibrationnelles et diélectriques des liquides ioniques à base d'imidazolium ; **2017** ; Université Dr. Moulay Tahar ; Saida ; Algérie

[3] : Anne-Laure Revelli ; Thèse de Doctorat : Etude thermodynamique des liquides ioniques : Applications à la protection de l'environnement ; **2010** ; Institut national polytechnique de Lorraine ; Université de Nancy ; France

[4] : Brahim Guezzan ; Thèse de Doctorat : Les liquides ioniques et le D₂EHPA /TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II) ; Cd(II) ; Hg(II) ; **2014** ; Université Abou Bakr Belkaid ; Tlemcen Algérie

[5]: S.Chowdhury; R.S.Mohan; and L.Janet Scott; Reactivity of ionic liquids.Tetrahedron;63; **2007** ; 2363-2389.

[6]: T.Welton; Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical Reviews; 99; **1999**; 2071-2083.

[7]: H.Olivier-Bourbigou; L.Magna; D.Morvan. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. Applied Catalysis A: General, 373 ; **2010** ; 1-56.

[8]: J.Lu; F.Yana; J.Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. Progress in Polymer Science; 34; **2009**; 431-448.

[9]: M.L.Dietz; Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand. Separation Science and Technology; 41; **2006**; 2047-2063.

[10]: F.Colin Poole; K.Salwa; Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*; 1217; **2010**; 2268-2286.

[11]: D.Wei; A.Ivaska. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica Chimica Acta*; 607; **2008**; 126-135.

[12]: N.Jain; A.Kumar; S.Chauhan and S.M.S.Chauhan. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*; 61; **2005**; 015-1060.

Chapitre I :

Bibliographie des 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, des recherches ont été focalisées et augmentées d'une manière considérable sur ce domaine. 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. Cette aptitude permet l'ouverture de tout un domaine de recherche sur l'utilisation de ces objets en réactivité, bio-réactivité et en conception de matériaux contrôlés. [1]

Les liquides ioniques (Lis) ont une capacité à solubiliser une large gamme de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants néotériques [2]. Ces derniers semblent très prometteurs en raison de leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur [3]

De plus, les propriétés physiques et chimiques des Lis sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et ils sont souvent considérés comme des solvants modifiables. [4.5] Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques de ces sels organiques en fonction des besoins.[6]

Dans ce chapitre on va définir les liquides ioniques ; discuter leurs structures ; leurs classifications et leurs synthèses.

I.2- Historique :

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (**Figure I.1**). L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels.

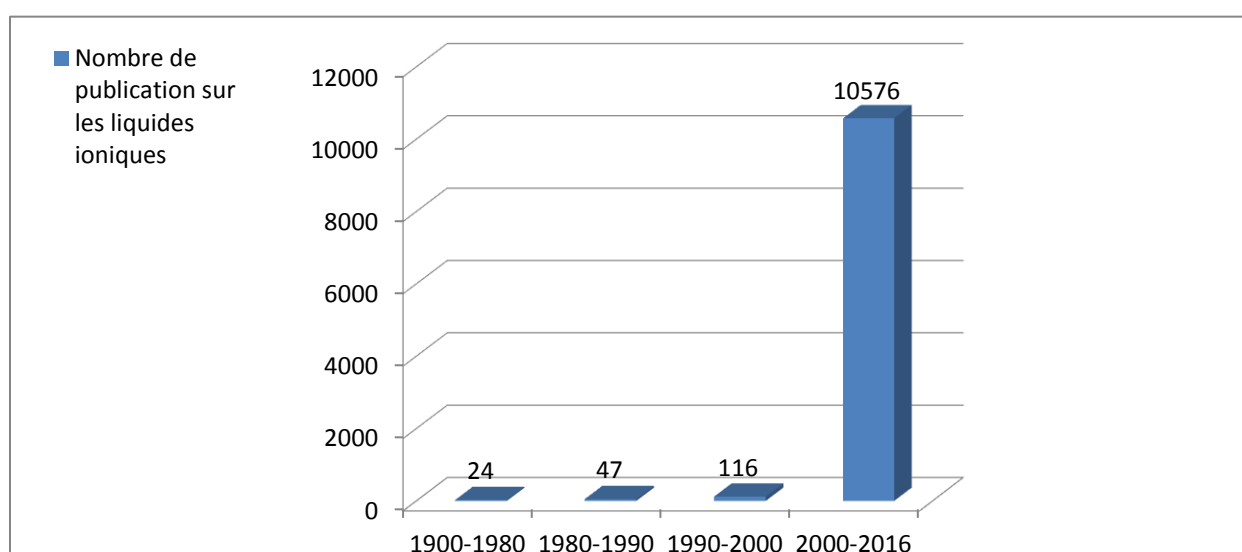
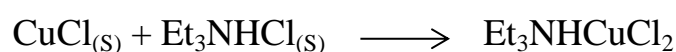


Figure I.1: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914) [7], qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour conduire au nitrate d'éthylammonium ($\text{EtNH}_3^+ \text{NO}_3^-$), qui a un point de fusion de 14°C . Un programme sera lancé pour développer ce type de composé dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [8].

Dans les années soixante, le développement des Lis sera relancé par le Pr. John Yoke de l'Université d'Etat de l'Oregon quant à la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation:



Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion (AlCl_4^-) ou (Al_2Cl_7^-) mais comportent un inconvénient majeur du fait de ne pas être stables à l'air. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité chimique des Lis, ce qui a permis d'élargir leur champ d'application à tous les domaines de la chimie.

L'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N-alkylpyridinium [9] ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium [10].

En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et Zaworotk [11].

D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que PF_6^- ; trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-); bis (trifluorométhanesulfonyl) amide [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$] et tris(trifluorométhanesulfonyl) méthide [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$] ont été développés [12-13]. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intense, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

I.3-Définition :

Les liquides ioniques (Lis) sont connus sous différentes appellations « sels organiques », « liquides ioniques à température ambiante » ou « sels fondus » [14]. Selon la définition commune les Lis sont des sels organiques qui sont liquides à basse température [15] ils sont composés de cations et d'anions liés entre eux par de interactions électrostatiques [16].

I.4-Structure des liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont formés par l'association de cations et d'anions, avec des variations de structures aussi bien au niveau des anions que des cations.

Les cations sont généralement organiques volumineux ; de faible symétrie. Parmi les cations les plus classiques, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium tandis que les Alkylpyrrolidiniums [17], alkylpyridiniums [18,19] ; alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été développée notamment des cations portant des groupements amines [20], alcools ou éthers [21,22] ; acides carboxyliques ou esters [23] thiols [24] ; vinyl et allyl [25,26] ; alcynes [27,28] ; ou encore nitriles [29,30]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [31,32].

D'une façon générale, les liquides ioniques les plus répandus présentent des cations de type sulfonium, [33,34] phosphonium, [35,36] ammonium, [37,38] pyrrolidinium [39,40] pyrazolium [41] triazolium [42,43] oxazolium [44,45] thiazolium, [46] pyridinium [47,48] et imidazolium [49,50] (Figure I.2).

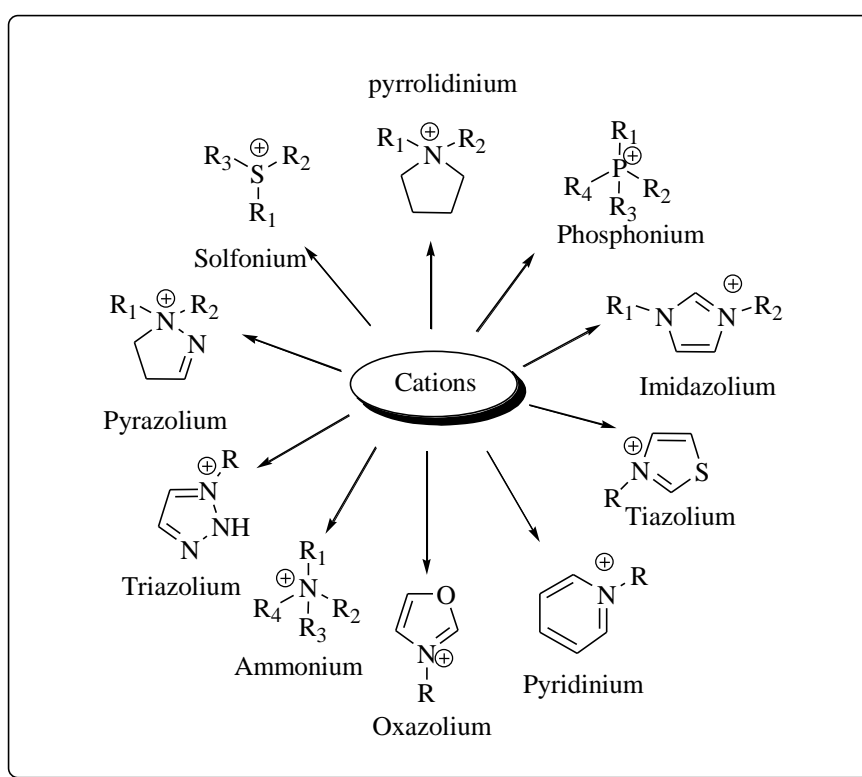


Figure I.2 : Structure chimique des cations les plus utilisés dans les Lis.

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^- ...), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ; ou enfin, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf) (ou triflate), et l'anion dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) (**Figure I.3**). Les anions (BF_4^-) et (PF_6^-) sont très utilisés en chimie organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides.

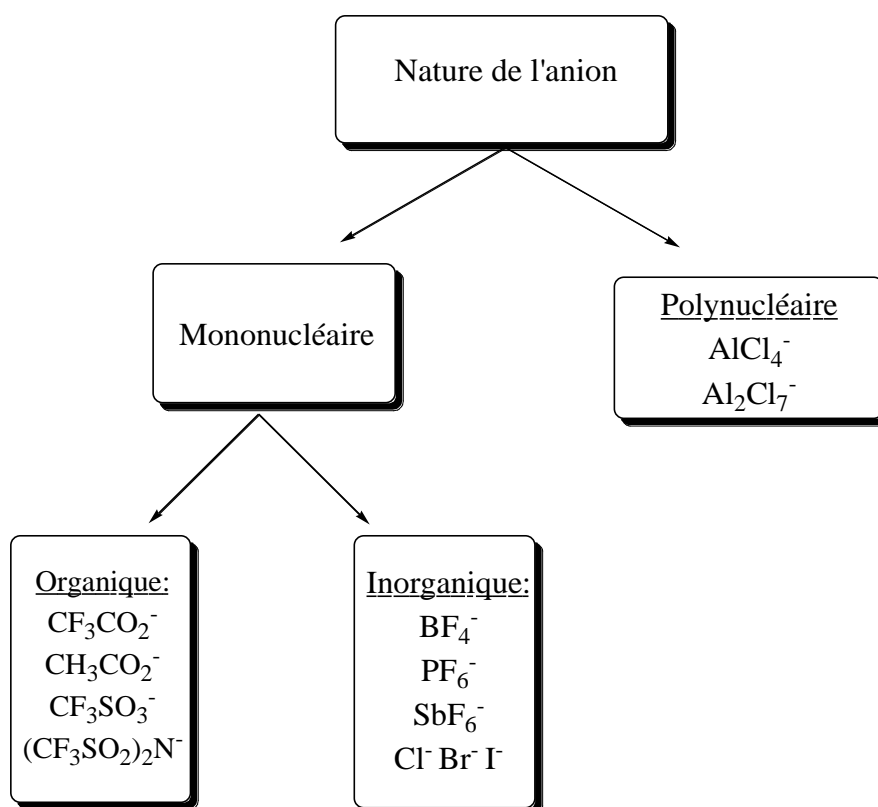


Figure I.3 : Quelques exemples d'anions des Lis.

Les liquides ioniques à base d'imidazolium (**Figure I.4** et **Figure I.5**) ont de fortes stabilités thermiques ($> 400^\circ\text{C}$) et de faibles points de fusion, qui sont dues principalement à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline [51]

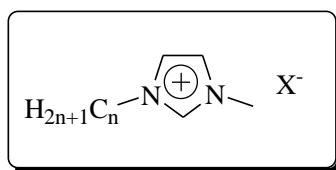


Figure I.4 : Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium

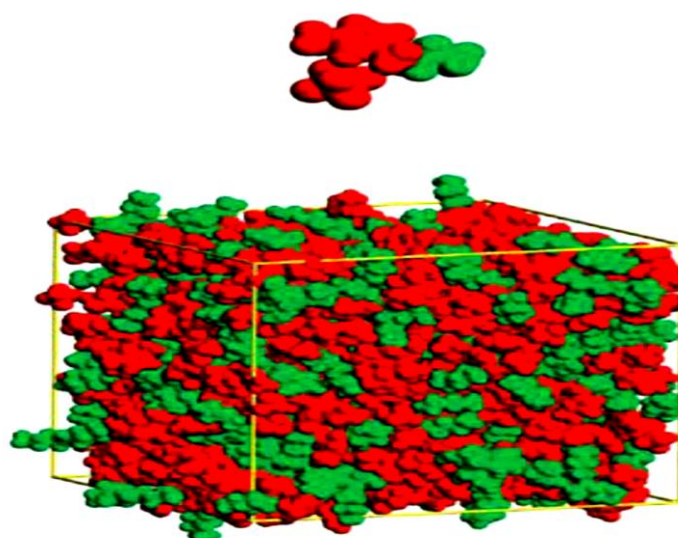


Figure I.5 : Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF_6^-) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.

I.5- Classification des liquides ioniques :

Les Lis sont regroupés en trois familles : les Lis de première génération, de deuxième génération et les Lis à tâche spécifique ou de troisième génération (**Figure I.6**).

Dans la littérature, les liquides ioniques de première génération sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates [8, 52]

- En général, les liquides ioniques à anion halogénure sont désignés comme étant ceux de première génération [53, 54].
- Quant aux liquides ioniques de deuxième génération appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui sont inorganiques ou organiques.
- L'appartenance à la famille des liquides ioniques de troisième génération correspond à une utilisation pour une tâche spécifique plus qu'à la nature des ions qui constituent

ces liquides ioniques. En effet, les liquides ioniques à tâche spécifique sont caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel.

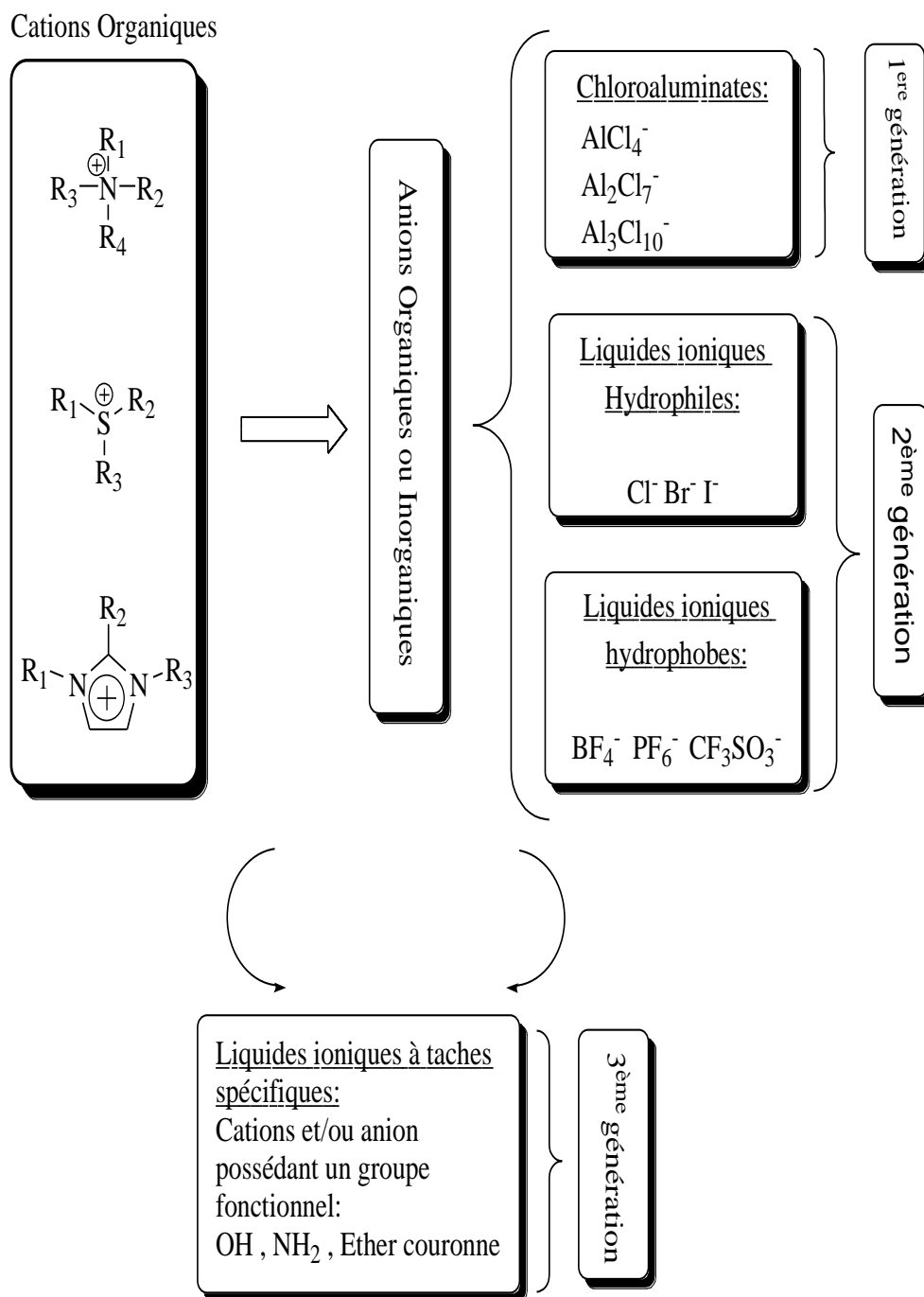


Figure I.6: Différentes classes de liquides ioniques.

I.6-Synthèse des liquides ioniques :

La synthèse de ces sels organiques est effectuée en deux étapes :

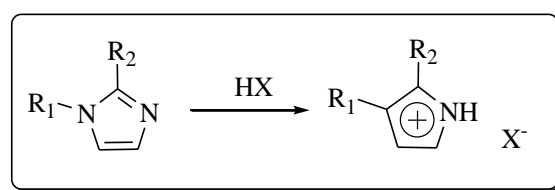
- La première est une réaction de quaternisation de l'atome azote (souffre ou phosphore) pour obtenir le cation souhaité.
- La seconde, est une réaction d'échange d'anions (Métathèse anionique).

Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coup, l'anion souhaité sous forme d'halogénure.

I.6.1-Réaction de quaternisation du noyau imidazole :

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

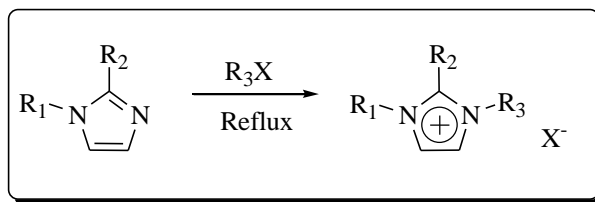
✓ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés (**Figure I.7**). Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3. [55,56]



R₁ et R₂ = alkyl, H
X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

Figure (I.7) : Réaction de protonation de l'imidazole.

✓ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles (quaternisation de l'atome d'azote) conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [55,56] (**Figure I.8**). Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes[57,58], des ultrasons [59] ou en opérant sous pression.



R₁ R₂, et R₃= alkyl
X = Cl, Br, I, OTf, OTs

Figure (I.8) : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.

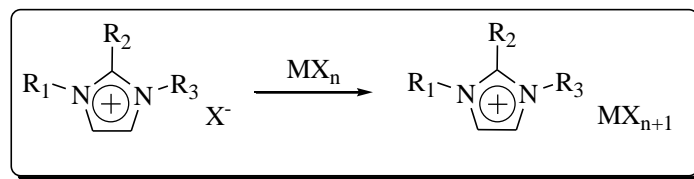
La réactivité des halogénures d'alcane croît dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à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

En fin de réaction, on procède à une décantation afin d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [55,56].

I.6.2-Réaction d'échange de l'anion :

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

✓ Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [55, 56, 60,61] (Figure I.9).



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

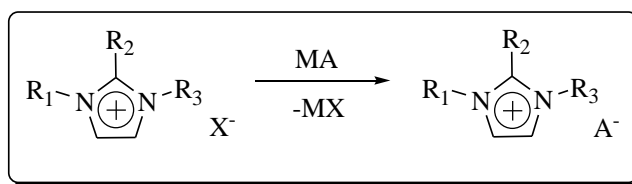
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$\text{M} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Zn}$

Figure (I.9) : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

- ✓ Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec :
- Sel métallique (MA) qui conduit à une précipitation de (MX) (**Figure I.10**)



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$\text{MX} = \text{NH}_4\text{BF}_6, \text{AgBF}_4, \text{KPF}_6$

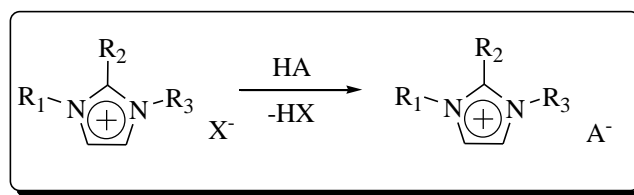
$\text{X} = \text{BF}_6^-, \text{PF}_6^-, \text{SbF}_6^-$

Figure (I.10) : Echange d'anion des sels d'imidazoliums avec un sel métallique.

Cette réaction conduit aux Lis avec de bons rendements. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du Li. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors du lavage du liquide ionique.

Les Lis obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune.

- Acide de Bronsted (HA) qui conduit à une évaporation de (HX) (**Figure I.11**)



R₁ R₂, et R₃= alkyl

HA= H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄

X= HSO₄⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻

Figure (I.11) : *Echange d'anion des sels d'imidazoliums avec un acide de Bronsted.*

I.6.3-Purification des liquides ioniques :

Des travaux ont été effectués pour une synthèse très pure, ces derniers ont montré que la présence d'impuretés (les réactifs organiques du départ, l'eau et les ions halogénures) peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des Lis [62,63], et la réactivité des systèmes catalytiques [64,65]. Donc la pureté des Lis est un paramètre important pour la plupart des applications.

Les impuretés volatiles peuvent théoriquement être facilement éliminées du liquide ionique non volatil par évaporation mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles sont leur quantité, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique. En particulier, les alkyl imidazoles sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs températures d'ébullition élevées (par exemple, le méthyl imidazole T_{ébullition}= 198 °C) et des fortes interactions avec le liquide ionique. La purification par distillation ne peut être envisagée que sous des conditions de températures élevées et sous un vide très poussé. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les Lis ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires....

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les Lis par dosage Karl-Fischer [66], par spectroscopie infrarouge [67] par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être également quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [68], ou par électrophorèse capillaire [69].

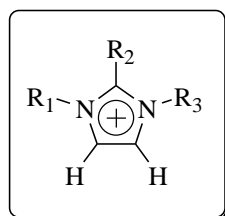
La présence des alkyl imidazoles, réactifs de départ, peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre [70]

I.7- Nomenclature et acronymes des liquides ioniques :

À l'image de la définition des liquides ioniques, on trouve dans la littérature plusieurs nomenclatures. Nous prendrons comme nomenclature arbitraire celle en accord avec les pionniers des liquides ioniques de nouvelle génération. Il s'agit des liquides ioniques à base d'ion imidazolium plus particulièrement l'ion méthyl imidazolium (**Figure I.11**). Ils peuvent être associés à une large gamme d'anions.

La nomenclature suivante est adoptée :

- Le cation imidazolium est noté par le suffixe « Im »
- Les alkyles R_1 et R_2 représentent la longueur des chaînes en position 1 et 2.
- Les anions sont notés par leur formule chimique.



Figure(I.12) : Schéma représentatif du cation imidazolium.

Nom de cation	R_3	R_2	R_1	Acronyme
1-méthyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	CH ₃	MMIM
1-éthyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	C ₂ H ₅	EMIM
1-propyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	C ₃ H ₇	PMIM
1-butyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	C ₄ H ₉	BMIM
1-hexyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃	HMIM
1-octyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	OMIM

1-décyl-3-méthylimidazolium	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁	DMIM
1,3-dibutylimidazolium	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉	BBIM
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	BMMIM

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

I.8- Conclusion :

Les liquides ioniques sont des sels fondus, composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique, Les cations et anions sont disponibles sous de nombreuses formes et leurs combinaisons d'un point de vu synthétique mènent à un nombre important de liquides ioniques différents, ce qui leurs confère plusieurs domaines d'applications et donc l'importance de ces sels organiques. La présence d'impuretés comme l'eau ou les halogénures reste un problème majeur rencontré lors de la purification des Lis.

Références Bibliographiques

- [1]: Florence Gayet, thèse de doctorat : Agrégats moléculaires en liquides ioniques et réactivité dans ces milieux, **2008**, université de Toulouse, France
- [2]: Erwan Durand, thèse de doctorat : Solvants de type eutectiques profonds, nouveaux milieux réactionnels aux réactions de lipophilisation biocatalysées par les lipases, **2013**, Université de Montpellier II
- [3]: Reichardt, C. Solvents and solvents effects in organic chemistry, 3rd Ed, Wiley-VCH: weinheim, **2003**
- [4]: Wilkes, John.S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis, J.Mol.Catal. A **2004**, 214, 11-17
- [5]: Wasserscheid, P, Welton, T. Ionic liquids in synthesis, Wiley-VCH, weinheim, **2003**
- [6]: Welton, T. Ionic liquids in catalysis, coord.chem.rev, **2004**, 248, 2459-2477
- [7]: P.Walden, over the molecular size and electrical conductivity of some melted salts, bull. Acad.Imper.sci, 8, **1914**, 405-422
- [8]: J.S.Wilkes, A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. Green Chem; 4, **2002**, 73-80
- [9]: H.L.Chum, V.R.Koch, L.L.Miller, Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room-temperature molten-salt, J.An.Chem.Soc.97 **1975**, 3264-3265
- [10]: J.S.Wilkes, J.A.Levisky, R.A.Wilton, C.L.Hussey, dialkylimidazolium chloroaluminates melts- A new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, Inorg.Chem.21, **1982**, 1263-1264
- [11]: J.S.Wilkes, M.J.Zawortko, Air and water stable 1-ethyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids, J.Chem.Soc.Chem.Comm, **1992**, 965-967

- [12]: P.Bonhote, A-P.Dias, N.Papageorgion, K.Kalyarasundaram, M.Gratzel, Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten salts, *Inorg.Chem*, 35, **1996**, 1168-1178
- [13]: J. Fuller , R.T.Carlin , in molten salts , ed.P.C.Trulove , H.de long , G.R.Stafford ,S.Deki , PV98-11 , The electrochem.Soc.Proceeding series pennington , NJ , **1998** , 227-228
- [14]: Hour.Krajian, Nadine.Mofaddel, Paul-Louis.Desbène : Liquides ioniques et sciences analytiques, revue spectra analyse N°268, Juin-Juillet **2009**, 34-41
- [15]: Matthew A.Gebbie, Alexander M. Smith Howard A. Dobbs, Alpha A.Lee, Gregory G.Warr, Xavier Banquy, Markus Valtiner, Mark W.Rutland, Jacob N.Israelachvili, Susan Perkin and Rob Atkin, Long range electrostatic forces in ionic liquids, *Chem. Commun*, **2017**, 53, 1214-1224
- [16]: Patricia C. Marr and Andrew C.Marr, Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, *Green Chem.*, **2016**, 18, 105–128
- [17]: MacFarlane , D.R.Forsyth , S.A.Golding , J.& Deacon , G.B : Ionic liquids based on imidazolium , ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion , *Green chemistry* **2002**, 4(5) , 444-448
- [18]: Docherty.K.M & Kupla,Jr ,C.F, Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green chemistry*, **2005**, 7(4), 185-189
- [19]: Crosthwaite,J.M, Muldoon,M.J, Dixon,J.K, Anderson,J.L & Brennecke,J.F, Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *The journal of chemical thermodynamics*, **2005**, 37(6), 559-568
- [20]: Herman, W.A, Koecher,C , Goossen,L.J , Artus,G.R.J. *Chem.Eur.J* , **1996**, 2 , 1627-1636
- [21]: L.C.Branco, J.N.Rosa, J.J.M.Ramos, C.A.M.Afonso, *Chem.Eur.J*, **2002**, 8, 3671-3677

- [22]: A.P.Abbot, G.Capper, D.L.Davies, R.Rasheed, *Inorg.Chem*, **2004**, 43, 3447-3452
- [23]: Z.Fei, W.H.Ang, T.J.Geldbach, R.Scopelliti, P.J.Dyson, *Chem.Eur.J*, **2006**, 12, 4014-4020
- [24]: H.Itoh, K.Naka, Y.J.Chujo, *Am.Chem.Soc*, **2004**, 126, 3026-3027
- [25]: Z.Fei , D.Kuang , D.Zhao , C.Klein , W.H.Ang , S.M.Zakeeruddin , M.Gratzel , P.J.Dyson , *Inorg.Chem* , **2006** , 45 , 10407-10409
- [26]: F.Mazille , Z.Fei , D.Kuang , D.Zhao , S.M.Zakeeruddin , M.Gratzel , P.J.Dyson , *Inorg.Chem* , **2006** , 45 , 1585-1590
- [27]: H.Schottenberger , K.Wurst , U.E.I.Horvath , S.Cronje , J.Lukasser , J.Polin , J.M.McKenzie , H.G.Raubenheimer , *Dalton Trans* , **2003** , 4275-4281
- [28]: Z.Fei, D.Zhao, R.Scopelliti, P.J.Dyson, *Organometallics*, **2004**, 23, 1622-1628
- [29]: D.Zhao, Z.Fei, R.Scopelliti, P.J.Dyson, *Inorg.Chem*, **2004**, 43, 2197-2205
- [30]: D.Zhao, Z.Fei, T.J.Geldbach, R.Scopelliti, P.J.Dyson, *J.Am.Chem.Soc*, **2004**, 126, 15876-15882
- [31]: W.Bao, Z.Wang, Y.J.Li, *Org.Chem*, **2003**, 68, 591-593
- [32]: C.Baudequin, J.Baudoux, J.Levillain, D.Cahard, A.Gaumont, -C, Plaquevent, J.-C, *Tetrahedron Asym* **2003**, 14, 3081-3093
- [33]: K. Miyatake, K. Yamamoto, K. Endo, and E. Tsuchida, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 7522-7524
- [34]: S.Luo, Z.Zhang, L.Yang, *Chinese Science Bulletin*, **2008**, 53, 1337-1342
- [35]: J. A. King, in "GEN Electric". US Patent 5705696, US, **1998**.

- [36]: K.Tsunashima, F.Yonekawa, M.Sugiya, Chemistry Letters **2008**, *37*, 314
- [37]: J.Sun, M.Forsyth, D. R. MacFarlane, Journal of Physical Chemistry B **1998**, *102*, 8858-8864
- [38]: H.Matsumoto, H.Kageyama, Y. Miyazaki, Chemical Communications, **2002**, *16*, 1726-1727
- [39]: D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, Journal of Physical Chemistry B **1999**, *103*, 4164-4170
- [40]: J.Golding, N.Hamid, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, C. Forsyth, C. Collins, J.Huang, Chemistry of Materials **2001**, *13*, 558-564
- [41]: M.A.P.Martins, R.F.Blanco, C.M.P.Pereire, P.Beck, S.Brondani, W.Cunico, N.E.K. Zimmermann, H.G.Bonacorso, R.Zanata, Journal of Fluorine Chemistry, **2002**, *118*, 69-72
- [42]: Y.R.Mirzaei, B.Twamley, J. M.Shreeve, Journal of Organic Chemistry, **2002**, *67*, 9340-9345
- [43]: S.Hanelt and J.Liebscher, Synlett **2008**, 1058-1060
- [44]: M.N.Holerca and V.Percec, European Journal of Organic Chemistry, **2000**, 2257-2263
- [45]: P.Wasserscheid, A.Bosmann, and C.Bolm, Chemical Communications **2002**, 200-201
- [46]: J. H. Davis and K. J. Forrester, Tetrahedron Letters, **1999**, *40*, 1621-1622
- [47]: H.L.Chum, V.R.Koch, L.L.Miller, R.A.Osteryoung, Journal of the American Chemical Society, **1975**, *97*, 3264-3265
- [48]: J.R.Harjani, R.D. Singer, M.T.Garciac, and S. P. J, Green Chemistry, **2008**, 436-438

- [49]: S.V.Dzyuba, R.A.Bartsch, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2001**, *38*, 265-268
- [50]: A.K.Burrell, R.E.Del Sesto, S.N.Sheila, N.Baker, T.M.McCleskeya, G.A.Bakerb, *Green Chemistry*, **2007**, 449–454
- [51]: B.Guezzan, Thèse de doctorat : Les liquides ioniques et le D₂EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II), et Hg(II) ; **2014**, université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie
- [52]: J.Sun , M.Forsyth , D.R.MacFarlane , Room temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion , *The journal of physical chemistry B* , *102*, **1998** , 8858-8864
- [53]: G.Cravotto , E.Gaudino , L.Boffa , J.-M.Lévèque , J.Estager , W.Bonrath , Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocyclic with chloroalcanes molecules , *13*, **2008** , 149-156
- [54]: O.A.ElSeoud, A.Koschella, L.C.Fidale, S.Dorn, And T.Heinze, Applications of ionic liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Bio-macromolecules*, **2007**, *8*, 2629-2647
- [55]: P.Wasserscheid & Welton, T.(Eds), *Ionic liquids in synthesis* , John Wiley & Sons , **2008**
- [56]: R.D.Rogers, & K.R.Seddon: *Ionic liquids--solvents of the future Science*, **2003**, *302*(5646), 792-793.
- [57]: M.Deetlefs, K.R.Seddon, Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. *Green Chemistry*, **2003**, *5*(2), 181-186.
- [58]: V.V.Namboodiri, R.S.Varma, An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tétrafluoroborate ionic liquids using microwaves. *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*(31), 5381-5383.

[59]: J.M.Lévêque, J.L.Luche, C.Pétrier, R.Roux, & W.Bonrath, An improved preparation of ionic liquids by ultrasound. *Green Chemistry*, **2002**, 4(4), 357-360.

[60]: V.Lecocq, A.Graille, C.C.Santini, A.Baudouin, Y.Chauvin, J.M.Basset, & B.Fenet: Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. *New journal of chemistry*, **2005**, 29(5), 700-706

[61]: A.Abbott: Electrochemistry in media of low dielectric constant. *Chemical Society Reviews*, **1999**, 22(6), 435-440.

[62]: P.J.Dyson, G.Laurency, C.A.Ohlin, J.Vallance, & T.Welton. Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. *Chemical Communications*, **2003**, (19), 2418-2419.

[63]: J.Ranke, S.Stolte, R.Stormann, J.Arning, B.Jastorff, Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, **2007**, 107(6), 2183-2206.

[64]: C.Daguenet, P.J.Dyson, Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: Implications for catalyst design and the effect of cosolvents. *Organometallics*, 2004, 23(26), 6080-6083.

[65]: L.Magna, Y.Chauvin, G.P.Niccolai, J.M.Basset. The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*, **2003**, 22(22), 4418-4425.

[66]: K.R.Seddon, A.Stark, M.J.Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, **2002**, 72(12), 2275-2287.

[67]: L.Cammarata, L.Kazarian, S.G.Salter, P.A, & T.Welton. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, 3(23), 5192-5200.

[68]: I.Billard, G.Moutiers, A.Labet, A.ElAzzi, C.Gaillard, C.Mariet, K.Lützenkirchen. Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic chemistry*, **2003**, 42(5), 1726-1733.

[69]: D.Berthier, A.Varenne, P.Gareil, M.Digne, C.P.Lienemann, L.Magna, H.Olivier-Bourbigou. Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids. *Analyst*, **2004**, 129(12), 1257-1261.

[70]: J.D.Holbrey, K.R.Seddon, R.Wareing. A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, **2001**, 3(1), 33-36.

Chapitre II :

*Propriétés et
applications des
liquides ioniques*

II.1.Introduction :

Les liquides ioniques se sont ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction, ils sont connus pour leurs caractéristiques intéressantes, et leurs propriétés physicochimiques comme la conductivité ionique, la viscosité, la densité, la stabilité thermique, électrochimique et la basse volatilité.

Ils constituent une classe polyvalente de matériels dont la structure peut être modifiée ou améliorée pour une application désirée.

II.2. 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 [1]. 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.
- Ils ne sont pas solubles dans la plupart des solvants organiques usuels.
- Ils peuvent être utilisés comme solvant et catalyseur.
- Ils sont généralement composés de cations et d'anions peu coordinats.
- 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.
- Leur polarité modulable (comprise entre l'acétonitrile et l'eau)
- Ils sont Ininflammables (moins de contraintes pour la manipulation et le stockage)

II.3. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

Les interactions cations-anions induisent des variations des propriétés physico-chimiques bien sélectives permettent de distinguer les liquides ioniques des sels fondus ordinaires. Parmi les propriétés les plus importantes on peut citer les suivantes [2]

II.3.1. Point de fusion :

Le point de fusion est un paramètre essentiel pour les Lis, il a été remarqué dans de nombreuses études que sa valeur dépendrait à la fois du cation et de l'anion. Les paramètres qui influencent le point de fusion des Lis sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaison hydrogène, la symétrie des ions et les interactions van der Waals [3]

Les Lis sont caractérisés par des températures de fusions basses et des températures de décomposition très élevées (350°C-400°C), ils possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200°C-300°C). Le (Tableau II.1) présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour des Lis à base imidazolium.

Liquide ionique	Température de fusion (°C)	Référence
1-méthyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	26	[4]
1-éthyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-15	[5]
1-isopropyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	16	[5]
1-butyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-3	[4]
1-hexyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-6	[5]
1-éthyl-3-méthylimidazolium PF ₆	62	[5]
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆	40	[5]
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆	11	[5]

1,2, 3,4,5-méthylimidazolium Tf ₂ N	118	[5]
1, 2,3, 4,5-méthylimidazolium PF ₆	166	[5]

Tableau II.1 : Température de fusion de quelques liquides ioniques

II.3.2. Densité :

La densité des liquides ioniques à température ambiante est en général plus grande que celle de l'eau (de 1 à 1.6g.cm⁻³). La densité augmente en augmentant la longueur de la chaîne alkyle dans le cation imidazolium [6], et aussi elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue [7,8].

La présence d'impuretés comme l'eau ou les halogénures entraîne une diminution de la densité [2]. Le (Tableau II.2) indique les valeurs de densité de quelques liquides ioniques.

Liquide ionique	Densité (g/ml)
[Bmim] [PF ₆]	1.373 (30°C)
[Bmim] [BF ₄]	1.24 (30°C)
[Bmim] [CF ₃ CO ₂]	1.209 (25°C)
[Bmim] [CF ₃ SO ₃]	1.290 (25°C)
[Bmim] [NTf ₂]	1.429 (20°C)
[Bmim] [Cl]	1.08 (25°C)
[Emim] [NTf ₂]	1.52 (25°C)
[Emim] [CF ₃ SO ₃]	1.39 (25°C)
[Emim] [CF ₃ CO ₂]	1.285 (25°C)
[Emim] [BF ₄]	1.24 (20°C)
[Hmim] [PF ₆]	1.29
[Hmim][NTf ₂]	1.37

[Omim][BF ₄]	1.08
[Omim][PF ₆]	1.37
[Omim][NTf ₂]	1.32

Tableau II.2 : Valeur de la densité de quelques liquides ioniques à $T=25^{\circ}\text{C}$

II.3.3. Viscosité :

Les liquides ioniques ont des viscosités plus élevées que celles des solvants moléculaires les plus courants. En général, la viscosité des liquides ioniques dépend de leur interactions inter ioniques, telles que les forces coulombiennes, la liaison d'hydrogène et les interactions de van der Waals qui provoquent l'augmentation de la viscosité à cause de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [9]. (**Figure II.1**)

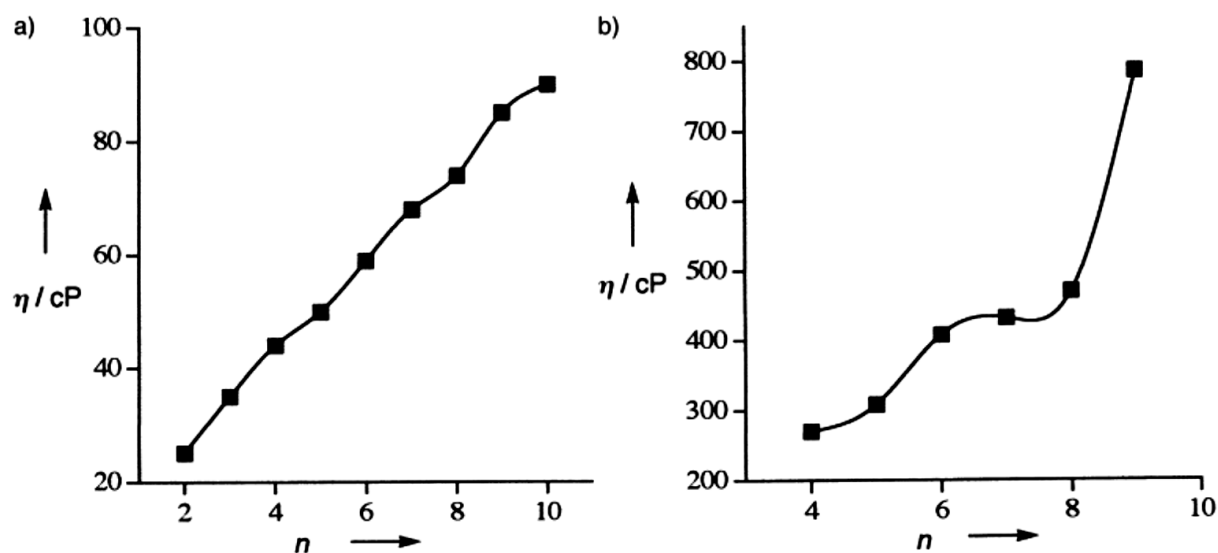


Figure II.1 : l'influence de la chaîne alkyle sur la viscosité de a) $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ et b) $C_n\text{mimPF}_6$ à 35°C

Par conséquent, la viscosité des Lis varient considérablement avec la composition, la température et la structure chimique (**Figure II.2**). Elle semble être liée au choix de l'anion. Ainsi pour un même cation la viscosité évolue dans le sens :

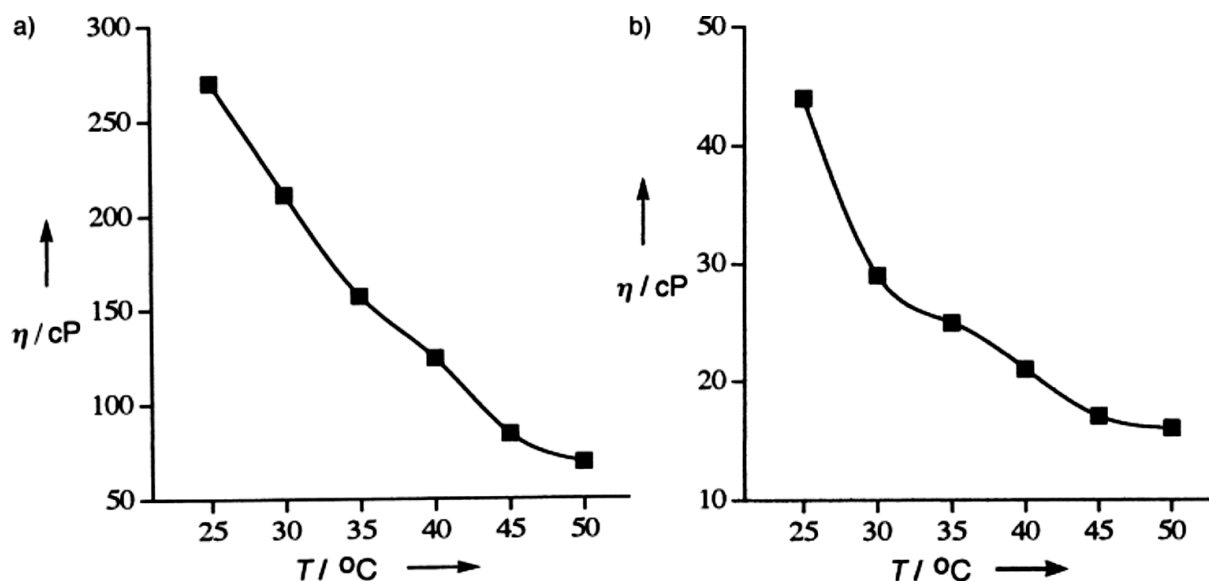


Figure II.2 : Influence de la température sur la viscosité du a) *bmimPF*₆ et b) *bmimTf*₂N

La viscosité des liquides (**Tableau II. 3**) est donc modulable mais reste toujours élevées. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.)

Liquide ionique	Viscosité (cP)
[Emim] [Tf ₂ N]	25
[Emim] [BF ₄]	66.5 (20 °C) 37.7 (22 °C)
[Emim] [CH ₃ CO ₂]	160 (20 °C)
[Emim] [CF ₃ CO ₂]	35 (20 °C)
[Emim] [CF ₃ SO ₃]	45 (20 °C)
[Bmim] [I]	1110 (sec) (25 °C)

[Bmim] [BF ₄]	219 (sec) (25 °C)
[Bmim] [PF ₆]	207 (sec) (25 °C) 450 (sec) (25 °C) 275 (25 °C)
[Bmim] [Tf ₂ N]	52 (20 °C) 69 (sec) (25 °C) 42 (25 °C)
[Bmim] [CF ₃ CO ₂]	73 (20°C)
[Bmim] [CF ₃ SO ₃]	90 (20°C)
[Hmim] [Tf ₂ N]	≈ 60 (25 °C)
[Hmim] [PF ₆]	≈ 410 (25 °C) 585 (sec) (25 °C)

Tableau II.3 : Viscosité de quelques liquides ioniques

II.3.4. Stabilité thermique :

La stabilité thermique des liquides ionique est déterminée par l'analyse thermogravimétrique [10], La température maximale de fonctionnement de ces sels est généralement déterminée par la température de décomposition [6]. (**Tableau II.4**)

Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [11]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : PF₆⁻ > Tf₂N⁻ > BF₄⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ [5].

La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
[Emim] [Cl]	285 (sec)
[Emim] [BF ₄]	391
[Emim] [Tf ₂ N]	417 455 (sec)
[Bmim] [Cl]	254 (sec)
[Bmim] [BF ₄]	403 (sec)
[Bmim] [PF ₆]	349
[Bmim] [Tf ₂ N]	400 439 (sec)
[Hmim] [Cl]	253 (sec)

Tableau II.4 : Les valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques

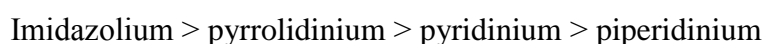
II.3.5. Solubilité :

Les Lis possèdent un grand pouvoir solvatant qui leur permet de solubiliser la majorité des composés organiques et inorganiques [10]

II.3.5.1. Solubilité dans l'eau :

Les Lis à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être totalement miscibles avec l'eau (Lis hydrophiles) ; soit partiellement miscibles et forment un système biphasé (Lis hydrophobes). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau. [13]

Selon une étude utilisant l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl) amide et variant le cation a montré que la solubilité des Lis dans l'eau diminue dans l'ordre [13] :



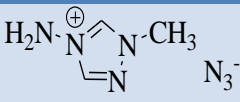
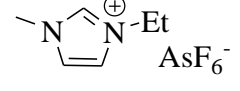
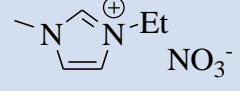
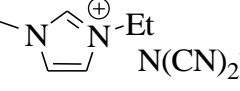
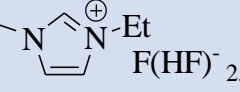
II.3.5.2. Solubilité dans les solvants organiques :

Les Lis sont entièrement ou partiellement miscibles avec des solvants organiques polaires tels que méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane, dichlorométhane, acétone, mais non miscibles avec les solvants non polaires ou de basse polarité, y compris les éthers et les alcanes.

II.3.6. Conductivité :

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique (généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1}), qui est liée à la variation de la taille des anions et les cations ; lorsque la conductivité augmente la taille de l'anion augmente par contre elle diminue par l'augmentation de la taille de cation.

Une nouvelle étude a permis de constater que parmi les 500 liquides ioniques en trouvent 8 liquides de bonne conductivité ionique ; la figure suivante (**Tableau II.5**) représente la structure et la formule chimique pour chaque liquide ionique de telle façon que la valeur de la conductivité des trois premiers liquides ioniques sont des valeurs prédites [14] .

Liquide ionique	Abréviation	Structure chimique	Conductivité (S/m)
1-methyl-4-amino-1,2,4-triazolium azide	[MeNH ₂ Taz] ⁺ N ₃ ⁻		1.482
1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluoroarsenate	[EMIM] ⁺ [AsF ₆] ⁻		1.26
1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate	[EMIM] ⁺ [NO ₃] ⁻		1.459
1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanoamide	[EMIM] ⁺ [dca] ⁻		2.7
1-ethyl-3-methylimidazolium hydrofluoride	[EMIM] ⁺ [F(HF) _{2,3}] ⁻		12

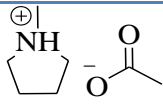
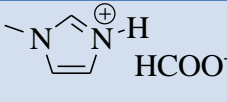
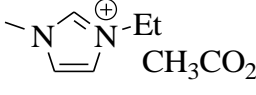
N-methyl pyrrolidinium formate	[HMPY][HCOO]		2
1-methylimidazolium formate	[MIM][HCOO]		2
1-ethyl-3-methylimidazolium acétate	[EMIM][OAc]		1.62

Tableau II.5 : La structure et la formule chimique de chaque liquide ionique qui ont une bonne conductivité ionique.

II.3.7. Volatilité :

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température. Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé [15]

II.3.8. Polarité :

Les liquides sont des sels organiques généralement appelés liquides polaires, d'après les études solvatochromiques, la plupart des Lis ont des polarités semblables à celles des alcools [16]. A titre d'exemple, le [Bmim][PF₆] possède une polarité voisine du 1-butanol [17], et celle du [Bmim][BF₄] est proche du méthanol [18] .

Cependant, il est possible de préparer des liquides ioniques avec une polarité élevée grâce à une conception appropriée des ions qui composent les Lis [19, 20,21]

II.3.9. Toxicité :

La toxicité des Lis est l'un des paramètres les plus importants compte tenu de leurs applications pratiques à l'échelle industrielle [22 ,23]. Les Lis 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 ».

Or certaines études ont été évalué que les Lis sont cytotoxique, la majorité d'entre eux se sont concentrés sur les Lis contenant de l'imidazolium groupe de tête cationique, et ont montrées que leur toxicité augmente avec augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Autre que ceux-ci l'aromaticité contribue également à la toxicité, et de ce fait les Lis aromatique contiennent plus de toxines que les Lis non aromatiques [24]

II.4. Applications des liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont une classe prometteuse de nouveaux matériaux avec un brillant avenir technologiques. Ces matériaux sont polyvalent , ils sont utilisés comme électrolytes dans l'électrochimie , solvants et catalyseurs de synthèse organique, synthèse des polymères et les réactions enzymatiques, ils ont une grande variété d'applications dans le domaine pharmaceutique, extraction et séparation de nombreux composés et la dissolution de cellulose et d'autres biopolymères cellulosiques. La (Figure III.1) présente les diverse applications des Lis.

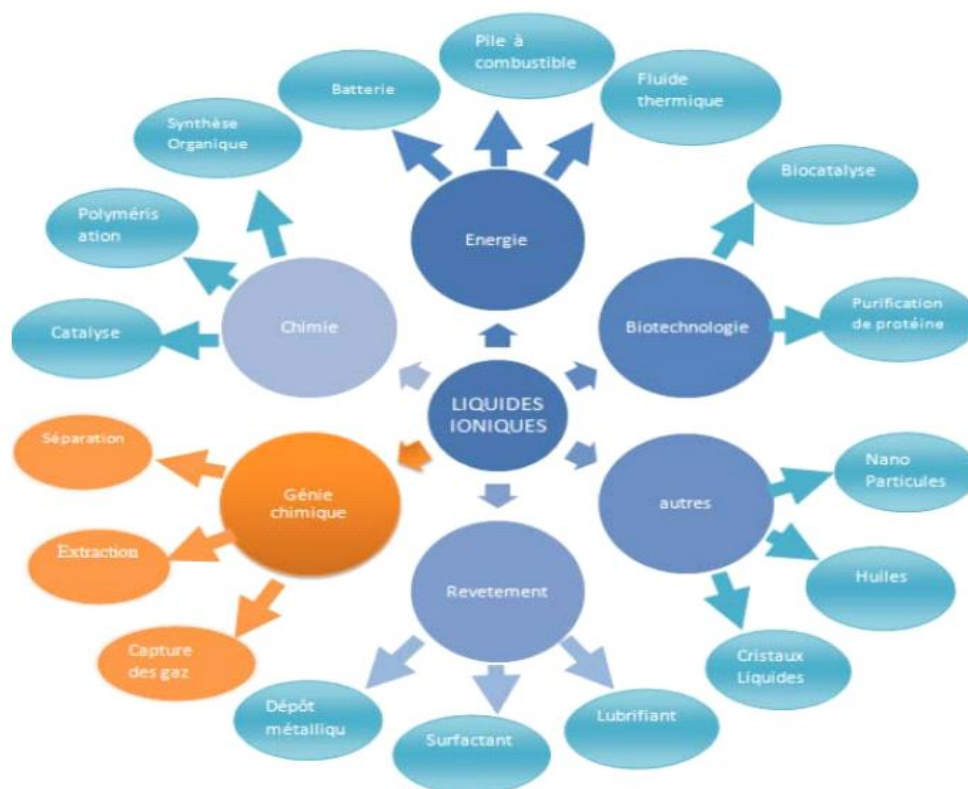


Figure II.3 : Les diverses applications des Lis

II.4.1. Application des liquides ioniques dans la synthèse organiques :

Les liquides ioniques ont émergé comme une nouvelle classe de solvants pour la synthèse de produits chimiques, offrant de grandes opportunités de développement pour la catalyse biphasique (multiphasique) [25]. Le premier processus disponible pour la commercialisation en utilisant des Lis était l'Institut Français du Pétrole Procédé Difasol. Ce procédé biphasique a été conçu et développé dans le but de réduire la consommation de catalyseur, les déchets et les produits chimiques, il offre aussi un rendement plus élevé, une meilleure sélectivité et un meilleur rendement en espace dans le réacteur. Le processus donne également des économies d'énergie [25,26]

II.4.2. Application des liquides ioniques dans l'électrochimie :

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...) [27,28].

II.4.2.1. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les panneaux solaires :

Les Lis peuvent être utilisés comme électrolytes dans les cellules photovoltaïques [29]. Ces cellules traditionnelles, à base de silicium, présentent quelques inconvénients :

- Leurs rendements diminuent avec la température (perte de 0,5% de rendement par degré Celsius).
- Le coût de fabrication reste très élevé puisque les cellules ont besoin de silicium très pur pour fonctionner.

Il était donc indispensable de développer des cellules à bas prix. Or, depuis quelques années, des cellules photovoltaïques à colorant permettent de réduire le coût de fabrication de près de dix fois par rapport aux cellules en silicium. Elles fonctionnent sur le même principe que la photosynthèse [30] : un colorant absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en électrons. L'électron cédé par le colorant est restitué par l'intermédiaire

d'un couple oxydo-réducteur (médiateur) en solution dans un solvant organique (**Figure II.4**)

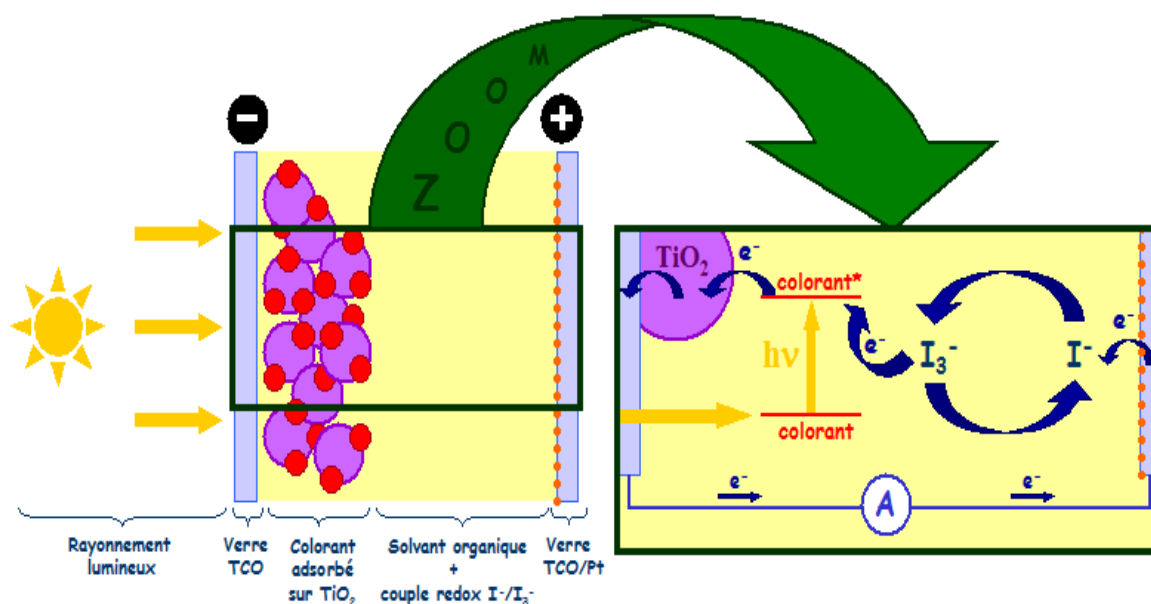


Figure II.4 : Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque à colorant

II.4.2.2. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les batteries :

L'utilisation des Lis comme électrolyte de batterie est une autre application potentielle. L'ajout de sels de lithium aux liquides ioniques dans les applications de batterie a été trouvé pour étendre leur fenêtre électrochimique. Pour les applications dans les batteries, il est souvent nécessaire d'utiliser des additifs avec le liquide ionique pour former une interface d'électrolyte solide recouvrant l'électrode, protégeant ainsi le liquide ionique. Une fois que l'électrode a été entièrement couverte aucune amélioration supplémentaire est réalisée par ajouter plus de l'additif [31].

II.4.2.3. Les liquides ioniques dans les piles à combustible :

Les piles à combustibles peuvent convertir une grande variété de combustible en électricité, la conversion de l'énergie chimique en une énergie électrique est atteinte en exploitant de nombreux modèles différents.

Les Lis ont été étudiés en tant qu'électrolytes pour les piles à combustibles [32]. En particulier, les Lis protiques présentent un intérêt pour les membranes des piles à combustibles telles que les membranes échangeuses de protons [33].

II.4.3. Application des liquides ioniques dans les procédés de séparation :

Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique dans des domaines variés tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou encore nucléaire. Grâce à leurs propriétés, les liquides ioniques sont envisagés pour deux techniques de séparation :

- **la distillation extractive** : est un procédé de distillation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullition voisins. En effet, les liquides ioniques présentent de nombreux avantages pour la distillation extractive: ils ne sont pas volatils, ils sont capables de dissoudre une large gamme de composés organiques, ils sont peu visqueux aux températures d'opération et ils sont peu corrosifs par rapport aux autres solvants [34].
- **L'extraction liquide-liquide** : Les liquides ioniques sont également considérés pour l'extraction liquide-liquide de solutés d'intérêt dans diverses applications. Celles-ci se divisent essentiellement en trois catégories :
 - Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants.
 - Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage.
 - Désulfuration des carburants.

II.4.4. Application des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre :

Le réchauffement climatique trouve son origine dans l'augmentation de l'effet de serre, ce phénomène est dû à la fine couche de gaz qui enveloppe la terre et qui retient à sa surface une partie du rayonnement solaire. Les deux principaux gaz responsables de l'effet de serre

sont la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Les autres gaz à effet de serre (GES) sont le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Leur présence est bénéfique car sans eux la température à la surface de la terre ne dépasserait pas les -18°C . Cependant, depuis le milieu du 18^{ème} siècle, les émissions anthropiques des GES ont fortement augmenté. Entre 1970 et 2004, les rejets annuels de CO_2 , le principal gaz à effet de serre anthropique, sont passés de 21 à 38 gigatonnes (Gt), soit une progression d'environ 80%, et représentaient 77 % des émissions totales des GES anthropiques en 2004. Ces dernières années, une attention particulière a été dédiée aux réductions des émissions de dioxyde de carbone. Il existe deux types de solutions pour cela :

- Réduire la consommation de combustibles fossiles et s'orienter vers des technologies non émettrices de GES.
- Capturer et stocker le CO_2 produit [35].

Les liquides ioniques sont attractifs pour des processus gazeux (capture de gaz CO_2) et plus récemment la cyclo addition de CO_2 en époxydes (**Figure II.5**) [36]

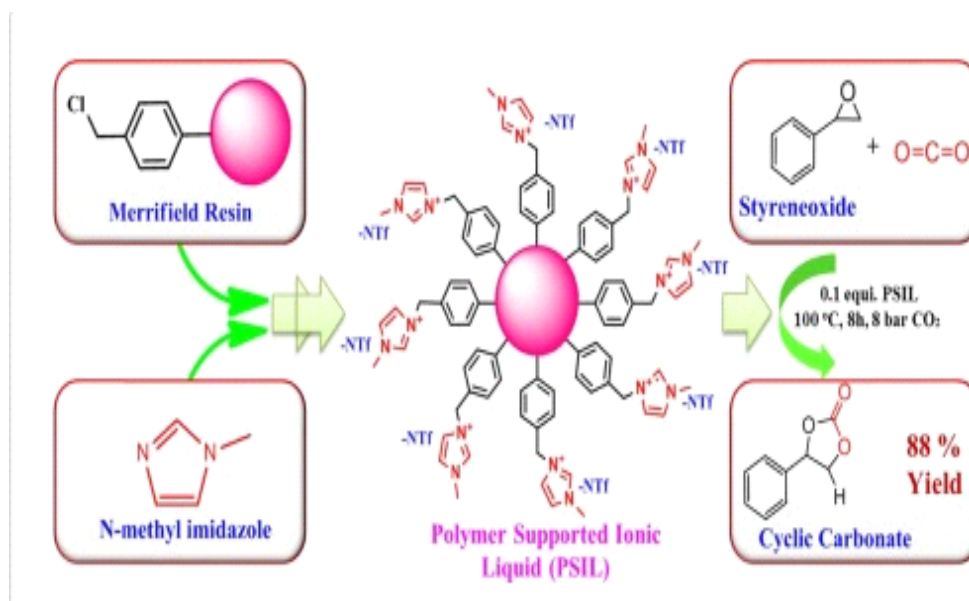


Figure II.5 : Cycloaddition de CO_2 en époxydes

II.4.5. Application des liquides ioniques dans la dissolution des biopolymères :

Les Lis peuvent subir un plus large spectre d'interactions intermoléculaires, ils sont capables de dissoudre une vaste gamme de composés biopolymères insolubles dans les solvants organiques [37]. Par exemple, ils peuvent être utilisés pour la dissolution de l'amidon [38], chitine [39], chitosane [40], acides poly lactique [41], lignine [42] cellulose [43] ou même pour une dissolution complète des matériaux lignocellulosiques [44,45]. Les Lis peuvent être également utilisés pour la dissolution sélective et l'extraction de tous composants souhaités [46]

Pour la conversion de divers biopolymères et les matériaux cellulosiques en produits composites biodégradables il est nécessaire de les dissoudre dans les Lis. (La Figure II.6) présente une vue schématique des méthodologies de fabrication pour de nombreux produits biocomposites en utilisant des Lis [48]

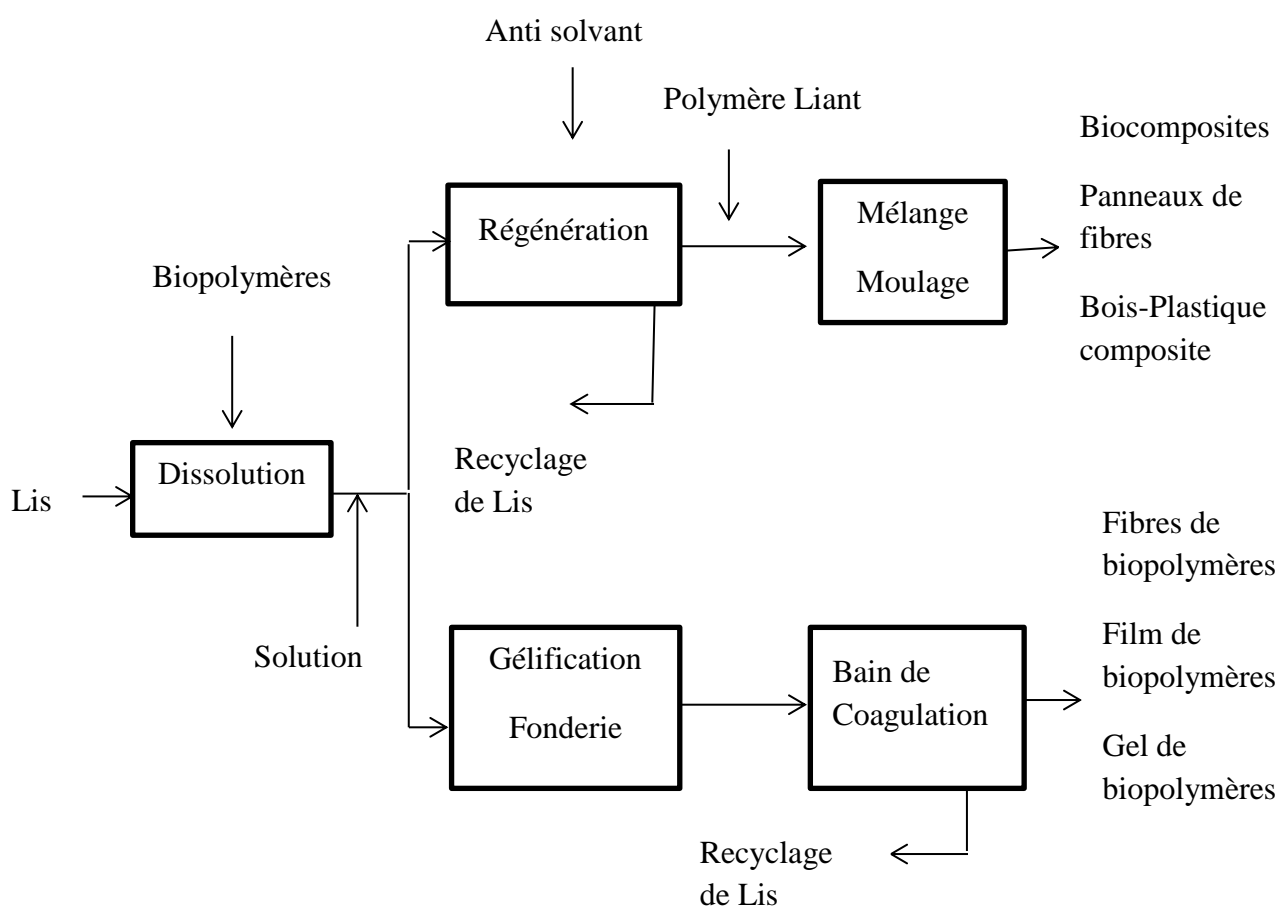


Figure II.6 : Représentation schématique de la fabrication de divers composites biodégradables basés sur la dissolution de biopolymères par les Lis

II.4.6. Application des liquides ioniques dans le domaine pharmaceutique :

Au-delà de la fabrication des molécules, les LI changent les perspectives de conception des principes actifs et donc la galénique. En 2007, Hough et Al ont remarqué que les ions utilisés dans les liquides ioniques de l'époque sont assez similaires aux principes actifs ou à leurs précurseurs (Les hétérocycles azotés par exemple). D'autre part, les principes actifs sont toujours synthétisés sous forme cristalline. Or leurs polymorphismes sont souvent peu solubles et causeraient l'échec de certains principes lors des essais de Phase II.

Partant de ces deux observations, les scientifiques ont postulé que :

- 1- Les liquides ioniques peuvent être synthétisés à partir de principes actifs.
- 2- Leur état physique et leur solubilité pourraient améliorer l'assimilation des principes actifs par l'organisme. Sur un test probant, ils concluent que la démarche « Liquide ionique » doit être intégrée à la pharmaceutique [49]

II.5. Conclusion :

Le grand manque de connaissances accumulées sur les propriétés de ces nouveaux composés, laisse des lacunes sur les avantages de ces derniers par rapport aux solvants organiques traditionnels dont les propriétés peuvent être aussi bien rationalisées. Leurs propriétés intéressantes détaillées dans ce chapitre, nous montre que ces composés jouent un rôle de plus en plus important dans des divers domaines, et surtout dans la science de séparation comme des solvants alternatifs. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

Références bibliographiques

- [1]: Harrir Yassine, Feghoul Djamel Eddine, Mémoire de Master: Synthèse et caractérisation des copolymères (vinyle imidazolium-Co-vinyle pyridine et vinyle imidazolium-Co-méthacrylate de méthyle) et liquide ionique, chimie des polymères, **2016**, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie
- [2]: M. Roberto Torresi, M.Cintia Corrêa, M.Tania Benedetti and L.Victor Martins, Tailoring transport properties aiming for versatile ionic liquids and poly (ionic liquids) for electrochromic and gas capture applications, Chapter 13, Polymerized ionic liquid, **2018**, 342-380
- [3]: A.R.Katrizky, R.Jain, A.Lomaka, R.Petrukhin, M.Karelson, A.E.Visser, R.D.Rogers, J.Chem.Inf.Comput.Sci, 42, **2002**, 225-231
- [4]: Tokuda.H, Hayamizu.K, Ishii.K, Md.Abu Bin Hassan, S.Watanabe, M.Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids.2.Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. J. Phys. Chem **2005**, A-H.
- [5]: H.Ngo, K.Lecompte, L.Hargens, A.Mcewew, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, Thermochem.Acta, **2000**, 357-358, 97-102
- [6]: Heiko Niedermeyer , Jason P.Hallet , Ignacio J.Villar Garcia , Patricia A.Hunt and Ton Welton , Mixtures of ionic liquids , Chem.Soc.Rev , **2012** , 41 , 7780-7802
- [7]: S.V.Dzyuba, A.Bartsch Richard, Influence of structural variations in 1-alkyl (AR alkyl)-3-methylimidazol hexafluorophosphate and Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide on physical properties of the ionic liquids, Chem.Phys.Chem3, **2002**, 161-166
- [8]: F.Endres, S.Zein ElAbedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, Phys.Chem.Chem.Phys, 8, **2006**, 2101-2116
- [9]: L.Wu, S.H.Lee and T.Endo, Bioresour, Technol, **2013**, 140, 90-96

- [10]: Haijum Yang, Yuejia Liu, Hongli Ning, Jianlei Lei and Gang Hu, Synthesis structure and properties of imidazolium based energetic ionic liquid, *RSC Adv*, **2017**, 7, 33231-33240
- [11]: P.Bonhote, A.P.Dias, N.Papageorgion, K.Kalyana Sundaram, M.Gratzel, Hydrophobic, Highly conductive ambient temperature molten salts, *Inorg.Chem*, **1996**, 35, 5, 1168-1178
- [12]: Hamayoun Mahmood, Muhammad Moniruzzman, Suzana yusup and Tom Welton, Ionic liquids assisted processing of renewable resources for fabrication of biodegradable composites materials, *Green chemistry*, **2017**, 19, 1051-2075
- [13]: Aditi Pandey, Mary Krishna Ekka, Shashi Ranjan, Souvik Maiti and Chetana Sachidanandan, Teratogenic, cardiotoxic and hepatotoxic properties of related ionic liquids reveal the biological importance of anionic components, *RSC.Adv*, **2017**, 7, 22927-22935
- [14]: Mohamed Cherif Yamina, Belarbi El Habib, Debdab Mansour, Arbaoui Khaldia, Aouine Rachida, 3rd International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution (ICEMAEP 2016), Constantine, Algeria, October 30th – 31st **2016**
- [15]: T. Zaiz, Mémoire de master académique: Etude comparative de l'utilisation des liquides Ioniques et solvants organiques pour l'extraction des composés aromatiques, **2014**, Université d'Oran, Algérie.
- [16]: Yuki Kohno and Hiroyuki Ohno, Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7119–7130
- [17]: Carmichael, A.J, Seddon, K.R. *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, 13, 591
- [18]: 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
- [19]: Y.Fukaya, A.Sugimoto and H.Ohno, *Biomolecules*, **2006**, 7, 3296-3297

- [20]: Y.Fukaya, K.Hayashi, M.Wada and H.Ohno, *Green Chem*, **2008**, 10, 44-46
- [21]: M.Abe, Y.Fukaya, and H.Ohno, *Green Chem*, **2010**, 12, 1274-1280
- [22]: H.Tadesse and R.Luque, *Energy Environ, Sci*, **2011**, 4, 3913-3929
- [23]: S.Stolte, M.Matzke, J.Arning, A.Boschen, W.Pitner, U.Welz-Bierman, B.Jastorff and J.Ranke, *Green Chem*, **2007**,9,1170,1179
- [24]: M.H.Fatemi and P.Izadiyan, *Chemosphere*, **2011**, 8, 553-563
- [25]: Hélène Olivier-Bourbigou, Fredric Favre, Alain Forstière, François Hugues, *Ionic liquids and catalysis: The IFP Biphasic Difasol process*, **2010**,
<https://doi.org/10.1002/9783527628698.hgc005>
- [26]: (a) *Ionic Liquids in Synthesis*, P.Wasserscheid and T.Welton, VCH Wiley, Weinheim, 2nd ed, **2008**, (b) *Electrodeposition from Ionic Liquids*, ed. F.Endres, A.P.Abbot and D.R. MacFarlane, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**, (c) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. H.Ohno, John Wiley & Sons, NJ, **2005**, (d) *Ionic Liquids: Topics in Current Chemistry*, ed. B.Kirchner, Springer, Heidelberg, **2009**, vol. 290.
- [27]: N.V.Plechkova and K.R.Seddon, *Chem. Soc. Rev*, **2008**, 37, 123.
- [28]: A.E.Visser, R.P.Swatloski, W.M.Reichert, S.T.Griffin, R.D.Rogers, *Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids*, *Ind. Eng. Chem. Res*, 39, **2000**, 3596-3604.
- [29]: S.Chun, S.V.Dzyuba, R.A.Bartsch, *Influence of structural variations in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by crown ether*, *Anal. Chem.*, 73, **2001**, 3737-3741.

[30]: Patricia C. Marr and Andrew C. Marr, Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, *Green Chem.*, **2016**, 18, 105–128

[31]: M.GRAETZEL. Des vitres électrogènes alimentées par les nouvelles cellules solaires nanocristallines. [En ligne]. Disponible sur : <http://solar-club.web.cern.ch> (consulté le **10.05.2008**).

[32]: (a) H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda and Y. Aihara, *J. Electrochem.Soc.*, **2003**, 150, A695, (b) G.H.Lane, A.S.Best, D.R.MacFarlane, A.F.Hollenkamp and M. Forsyth, *J.Electrochem.Soc.*, **2010**, 157, A876, (c) A. S.Best, A.I.Bhatt and A.F.Hollenkamp, *J.Electrochem.Soc.*, **2010**, 157, A903

[33]: M.Diaz, A.Ortiz and I.Ortiz, *J.Membr.sci.*, **2014**, 469, 379-396

[34]: T.Yasuda and M.Watanabe, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 560-566

[35]: Bouafia Hind, mémoire de Magister : Etude Thermodynamique des Solvants type Liquides Ioniques : Application à la substitution des solvants polluants, **2013**, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie

[36]: Pennline,H, Luebke,D , Jones.K. , Myers.C, Morsi.B, Heintz.Y, Ilconich.J, Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. *Fuel Process. Technol.* **2008**, 89, 9, 897–907.

[37]: Arvind H. Jadhav, Gaurav M. Thorat, Kyuyoung Lee, Alan Christian Lim, Hyo Kang, Jeong Gil Seo. Effect of anion type of imidazolium basedpolymer supported ionicliquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO₂ into epoxide. *Catalysis Today*, Volume 265, **2016**, 56-67.

[38]: M. Sivapragasam, M.Moniruzzaman and M.Goto, *Biotechnol. J.*, **2016**, 11, 1000–1013.

- [39]: R. Wu, X. Wang, F. Li, H.-Z. Li and Y. Wang, *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100, 2569–2574.
- [40]: H.Xie, S. Zhang and S. Li, *Green Chem.*, **2006**, 8, 630–633.
- [41]: Q. Chen, A. Xu, Z. Li, J. Wang and S. Zhang, *Green Chem.*, **2011**, 13, 3446–3452.
- [42]: K. Park, J. U. Ha and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **2010**, 50, 1105.
- [43]: Y. Pu, N. Jiang and A. J. Ragauskas, *J. Wood Chem. Technol.*, **2007**, 27, 23–33.
- [44]: H. Wang, G. Gurau and R. D. Rogers, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1519–1537
- [45]: N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez and R. D. Rogers, *Green Chem.*, **2009**, 11, 646–655.
- [46]: W. Lan, C.-F. Liu and R.-C. Sun, *J. Agric. Food Chem.*, **2011**, 59, 8691–8701.
- [47]: A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett and T. Welton, *Green Chem.*, **2013**, 15, 550–583.
- [48]: M. E. Zakrzewska, E. Łukasik and R. Łukasik, *Energy Fuels*, **2010**, 24, 737–745
- [49]: Hachemi Chahrazed, Lazizi Loubna, *Mémoire de Master: Influence des liquides ioniques sur la polymérisation de l'aniline*, **2017**, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie

Partie Expérimentale

III.1.Introduction :

Les propriétés physico-chimiques des Lis sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et ils sont souvent considérés comme des solvants modifiables.

Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des Lis en fonction des besoins.

Notre stratégie de synthèse a permis d'accéder à des composés en jouant sur le nombre et la nature de cations et d'anions des cœurs imidazolium, ainsi que sur la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, celle-ci peut influencer sur les propriétés.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

1. La 1^{ère} partie présente les techniques et les méthodes de caractérisations utilisées.
2. La 2^{ème} partie décrit toutes les synthèses qu'on a réalisées au sein du laboratoire pour obtenir les différents liquides ioniques.

III.2. Produits utilisés :

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisés les réactifs récapitulées dans le (Tableau III.1)

Produit	Formule brute	Caractéristiques
1-methylimidazole	$C_4H_6N_2$	M : 82.10 g/mol d : 1.035 g/cm ⁻³ T_{eb} : 198°C
Iodoéthane	C_2H_5I	M : 155.97 g/mol T_{eb} : 69 - 73 °C d : 1.93 g/cm ³
Iodométhane	CH_3I	M : 141,939 T_{eb} : 42,5 °C

		d : 2,3 g·cm ⁻³ Soluble dans l'eau à 20 °C
Iodopropane	C ₃ H ₇ I	M : 170 g/mol T_{eb} : 102 °C d : 1.75 g/cm ³
Iodobutane	C ₄ H ₉ I	M : 184.02 g/mol T_{eb} : 129-131 °C d : 1.614 g/cm ³
Ether diéthylique	(C ₂ H ₅) ₂ O	M : 74.1216 g/mol d : 0.714 g/cm ³ miscible avec le benzène, le chloroforme, soluble dans le HCl _{cc} , l'acétone, très soluble dans l'éthanol
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	M : 98.07 g/mol d : 1.84 g/cm ³ Miscible avec l'eau et l'alcool
Acide ortho phosphorique	H ₃ PO ₄	M : 98 g/mol d : 1.70 g/cm ³ Soluble dans l'alcool
Acétonitrile	C ₂ H ₃ N	M : 41.04 g/mol d : 0.8 g/cm ³ T_{eb} : 81-83°C
Acétone	C ₃ H ₆ O	M : 58.07 g/mol T_{eb} : 56.05°C Miscible avec l'eau, l'éthanol, les esters, le benzène, la plupart des huiles

Tableau III.1 : Récapitulatif des produits utilisés

III.3. Appareillage :

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

III.3.1. Spectroscopie Infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8µm à 1000 µm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5µm soit

12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1})

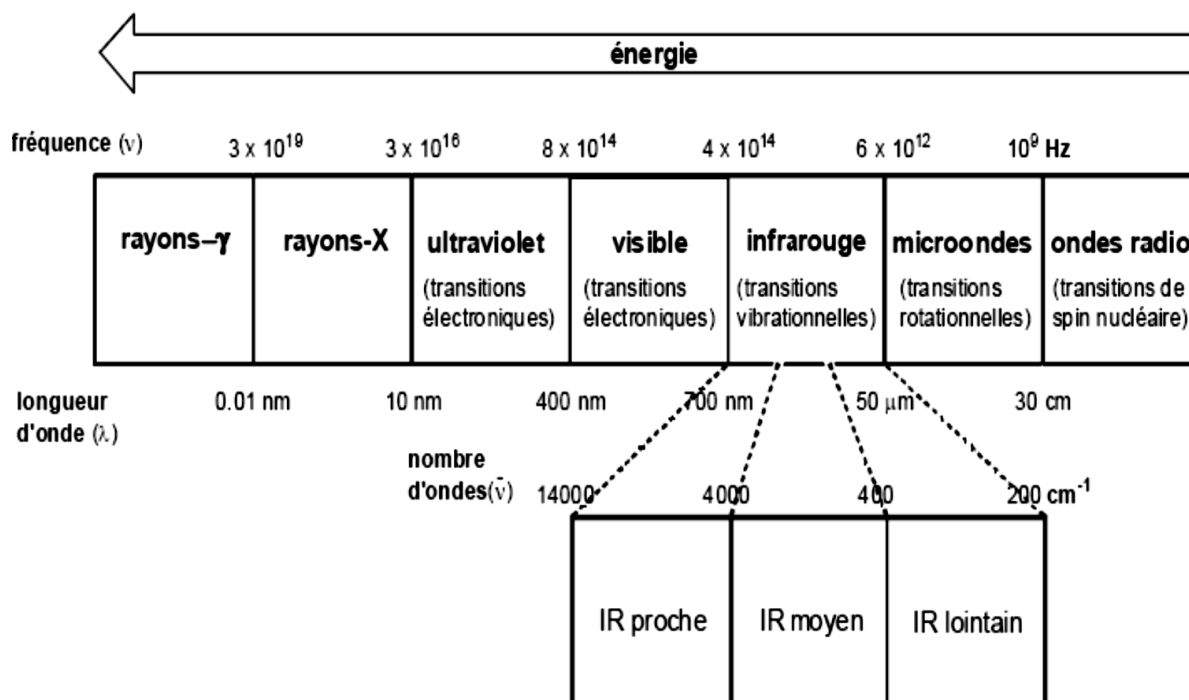


Figure III.1 : *Le spectre électromagnétique*

III.3.1.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des

niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (**Figure III.2**)

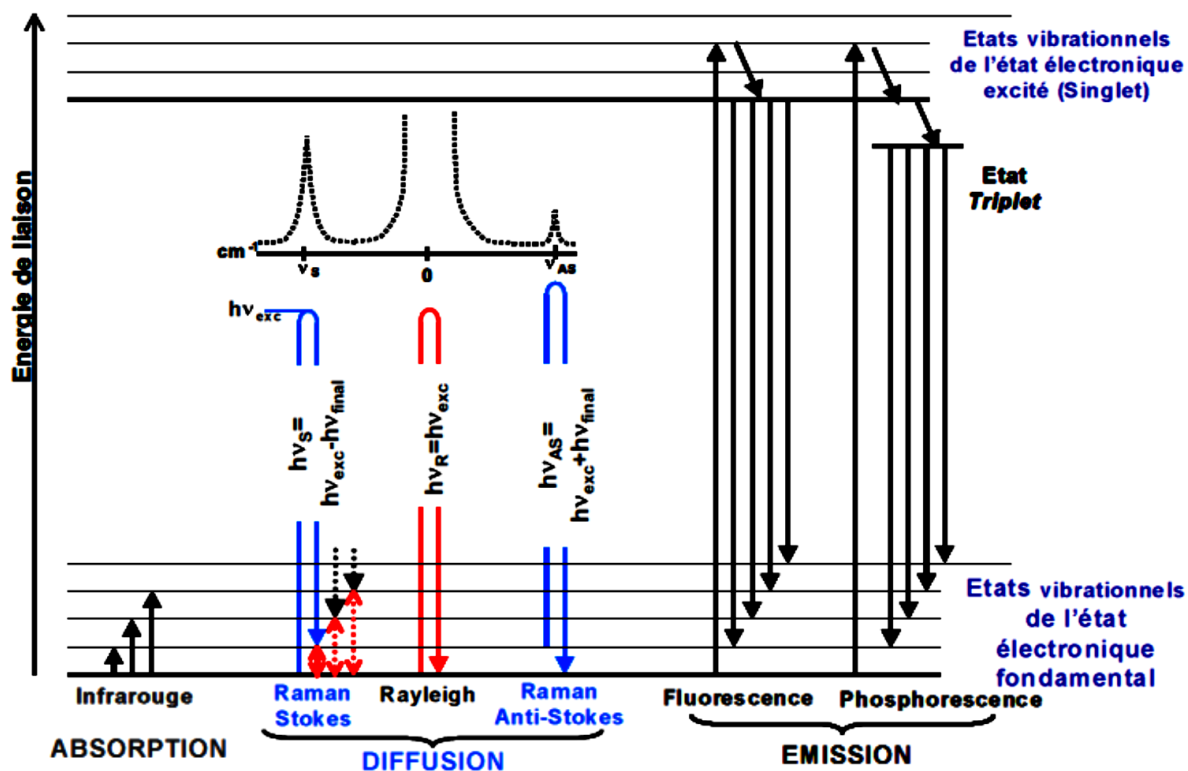


Figure III.2 : Le diagramme de Jablonski

Les mesures pour l'analyse structurale ont été effectuées par IR du Laboratoire de Génie Physique – Université Ibn-Khaldoun de Tiaret et par le Centre de recherche (Craw) Belgique.

Les mesures FTIR / ATR ont été acquises sur un Bruker Spectromètre Vertex II-70RAM (Bruker Analytical, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire ATR diamant pour porte (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni).

III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la

diffraction. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins : elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée (polymorphisme) ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme).

III.3.2.1.Principe de la DRX :

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh).

Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

Les Lis synthétisés et qui sont à l'état solide ont été caractérisés par DRX du Laboratoire de Synthèse et Catalyse (LSCT) –Université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

III.3.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire :

III.3.3.1. Principe de la méthode:

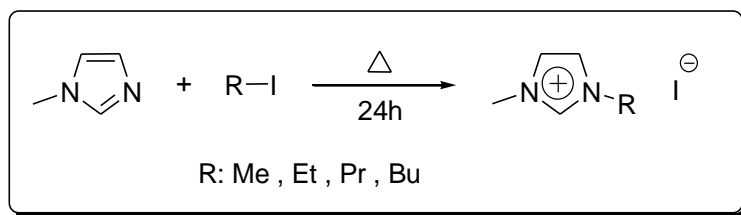
La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ : ils sont dits équivalents. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Cette méthode nous renseigne sur le squelette de la molécule en atome de carbone C et en atome d'hydrogène H, c à d obtenir les vraies structures des produits de réaction.

Nous avons utilisé la RMN ^1H et la RMN ^{13}C pour la caractérisation de nos échantillons.

III.4. Synthèse de la phase liquide ionique :

III.4.1. Réaction de Quaternisation :



III.4.1.1. Protocole général :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit une quantité équimolaire de 1-méthylimidazole et d'iodoalcane sous une agitation magnétique avec chauffage pendant 24 h. À la fin de la réaction le brut réactionnel est lavé avec de l'éther diéthylique. Les traces du solvant sont éliminées par évaporateur rotatif. En fin le produit est séché par utilisation d'un dessiccateur (**Figure III.4**). Ce mode est déjà reporté par Haddad et al. [1]



Figure III.3 : Montage de la synthèse des Lis

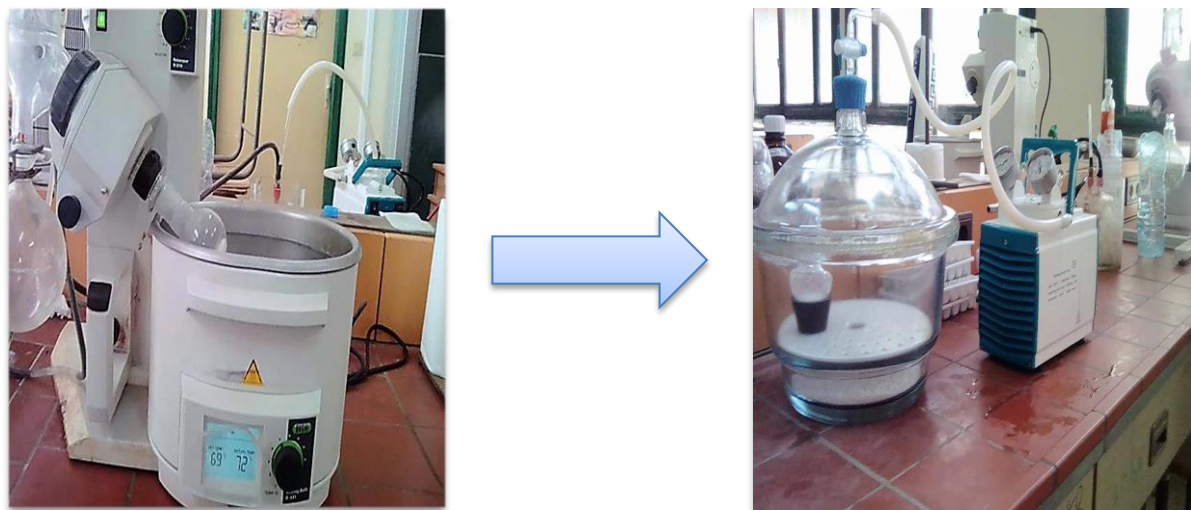
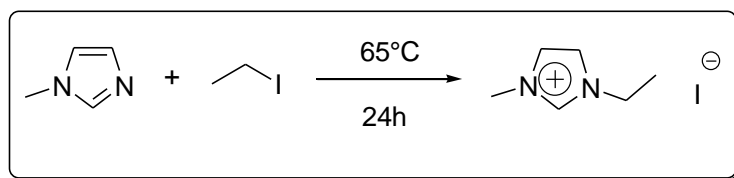


Figure III.4 : *Purification des Lis*

III.4.1.1.a. Synthèse d'iodure de 3-éthyl-1-méthylimidazol-3-ium :

La synthèse du liquide ionique a été réalisée en respectant le protocole suivant :

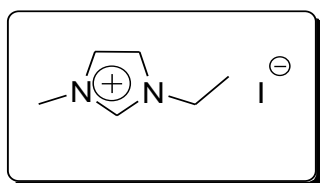


Dans un ballon de 100 ml, on introduit une quantité équimolaire de 1-méthylimidazole (44 mmol, 3.5 ml) et d'iodoéthane (44 mmol, 3.5ml) sous une agitation magnétique avec une température portée à 65°C pendant 24h. Une fois la réaction est terminée, le produit est laissé refroidir à température ambiante, puis lavé avec de l'éther diéthylique (6×20ml) en agitant avec une tige en verre.

Enfin le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite, le résidu de l'évaporateur rotatif est séché par la suite sous pression réduite (puisque'il est très hygroscopique) à fin d'éliminer toutes les traces d'impuretés.



Figure III.5 : *Lavage et purification d'iodure de 3-ethyl-methyl-1-méthylimidazol-3-ium*



M_{exp} : 9.38g

Rdt : 89%

Aspect : Solide beige



Figure III.6 : *Iodure de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium*

III.4.1.2. Caractérisation d'Iodure de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium :

III.4.1.2.1. Diffraction des Rayons X :

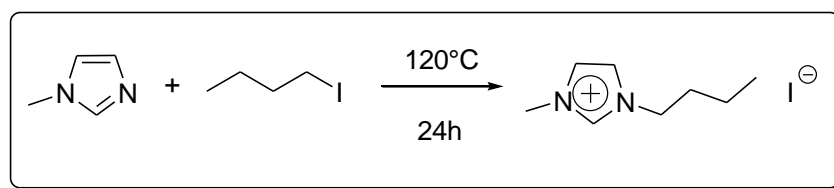
Le Diffractogramme d'iodure de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium montre la nature cristalline d'iodure de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium.

III.4.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge :

Groupement	Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Référence
C-H insaturé (élongation)	3125	[1]
N=C (élongation)	1640	[1]
C=C (élongation)	1575	[1]
C-N (élongation)	1180	[1]
C-H insaturé (déformation)	700	[1]

Tableau III.2 : Les différentes bandes d'absorption d'iodure de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium

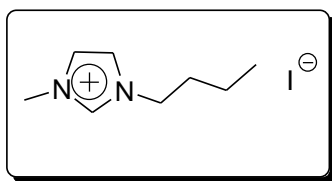
III.4.1.1.b. Synthèse d'iodure de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium :



Un mélange équimolaire de 1-méthylimidazole (52 mmol ; 4.2 ml) et d'Iodobutane (52 mmol; 6 ml). La solution a été chauffée à 120°C et soumise à une agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le produit obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique (3×20 ml) puis séché à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.



Figure III.7: Lavage d'Iodure de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium avec l'éther diéthylique

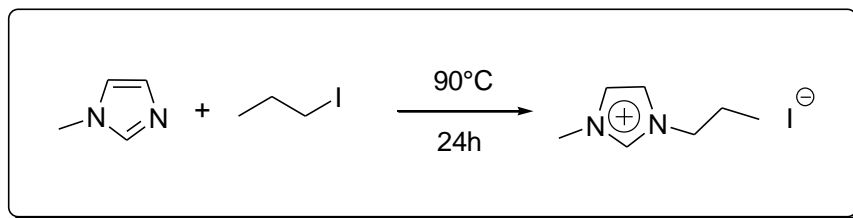


M_{exp} : 13.83g

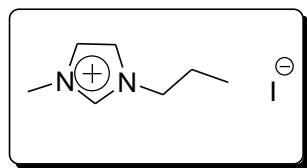
Rdt : 95%

Aspect : Huile marron

III.4.1.1.c. Synthèse d'Iodure de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium :



Un mélange équimolaire de 1-méthylimidazole (50 mmol; 4 ml) et d'Iodopropane (50 mmol; 5 ml). La solution a été chauffée à 90°C et soumise à une agitation magnétique pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, le produit obtenu est lavé avec de l'éther diéthylique (3×20 ml) puis séché à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

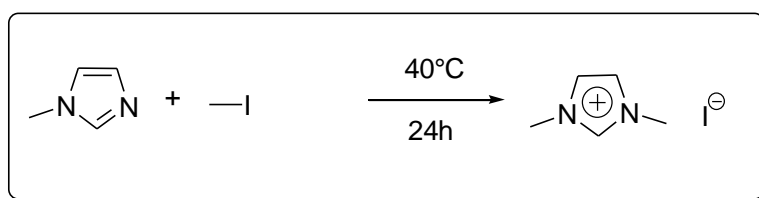


M_{exp} : 12.17g

Rdt : 97%

Aspect : Huile jaune

III.4.1.1.d. Synthèse d'iodure de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium :



Une quantité équimolaire de 1-méthylimidazole (46 mmol, 4 ml) et d'Iodométhane (46 mmol, 2.9 ml) sous une agitation magnétique avec une température porté à 40°C pendant 24h. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est laissé refroidir à température ambiante, puis lavé avec de l'éther diéthylique (2×20 ml) en agitant avec une tige en verre (**Figure III.8**) puis concentré a l'évaporateur rotatif sous pression réduite, le résidu de l'évaporateur rotatif est séché par la suite sous pression réduite à fin d'éliminer toutes les traces d'impuretés.



Figure III.8 : Lavage du de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium avec l'éther diéthylique

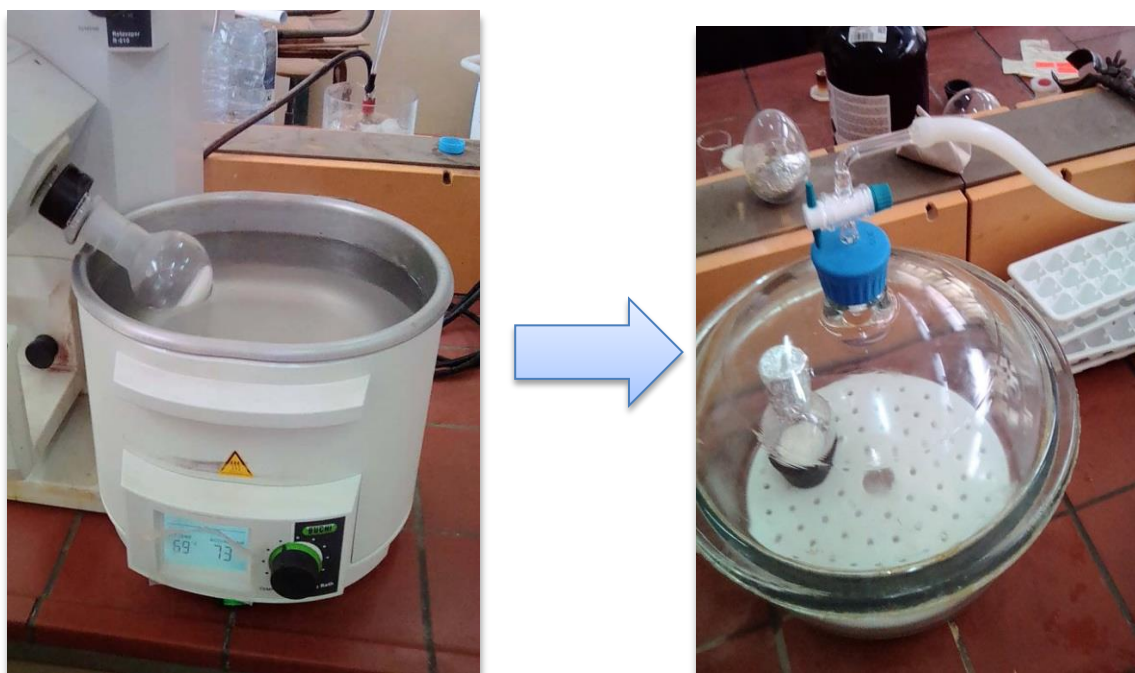
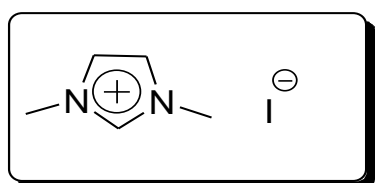


Figure III.9: *traitement d'Iodure de 3-methyl-1-méthylimidazol-3-ium*



M_{exp} : 10.1

Rdt : 98%

Aspect : Solide blanc



Figure III.10 : *Iodure de 3-methyl-3-méthylimidazol-3-ium obtenu*

III.4.1.3. Caractérisation d'iodure de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium :

III.4.1. 3.1. Diffraction RX :

Le Diffractogramme d'iodure de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium est constitué des raies intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et des raies diffusées due à l'existence de zone désordonnée. Ces pics montrent la nature semi cristalline d'iodure de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium.

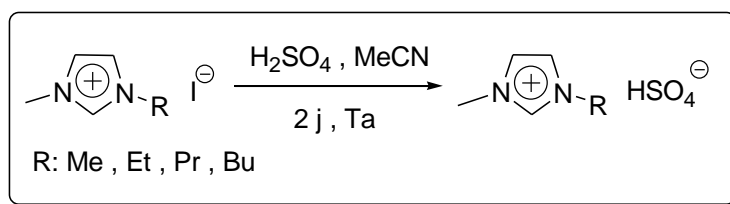
III.4.1.3.2. Spectroscopie IR :

Groupement	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Référence
C-H insaturé (élongation)	3125	[1]
C=N (élongation)	1560	[1]
C=C (élongation)	1450	[1]
C-N (élongation)	1225	[1]
C-H insaturé (déformation)	700	[1]

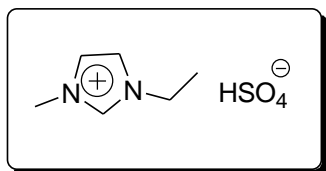
Tableau III.3 : Bandes d'absorption d'iodure de 3-méthyl-3-méthylimidazol-3-ium

III.4.2. Réaction de Métathèse anionique :

III.4.2.1. Métathèse anionique avec l'acide sulfurique:



III.4.2.1.1. Protocole général :



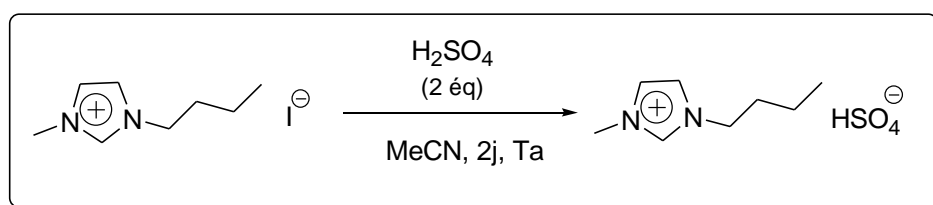
Rdt : 59 %

Aspect : Huile marron



Figure III.12 : Hydrogénosulfate de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium

III.4.2.1.1.b. Synthèse de hydrogénosulfate de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium:



Un mélange d'iodure de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium (25 mmol, 4.9 g) et de l'acide sulfurique (2.6 ml, 50 mmol) dans 30 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

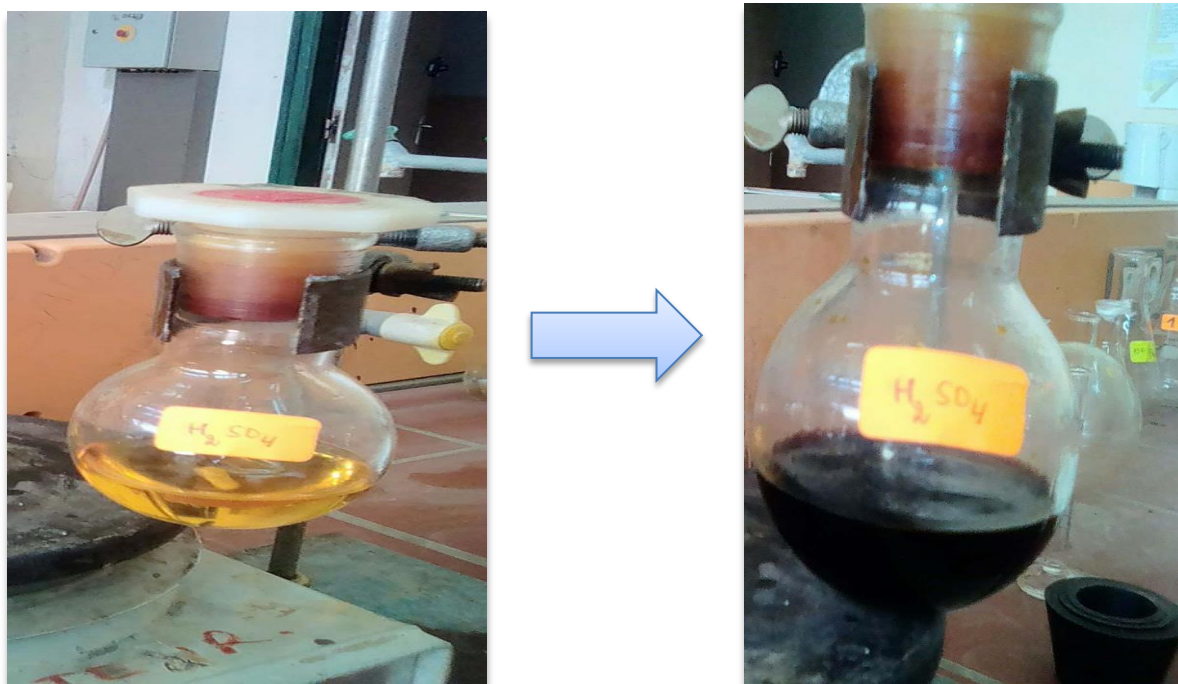
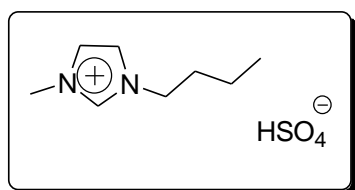


Figure III.13 : Métathèse anionique du [BMIM] T Avec H_2SO_4



Rdt : 85%

Aspect : Huile marron

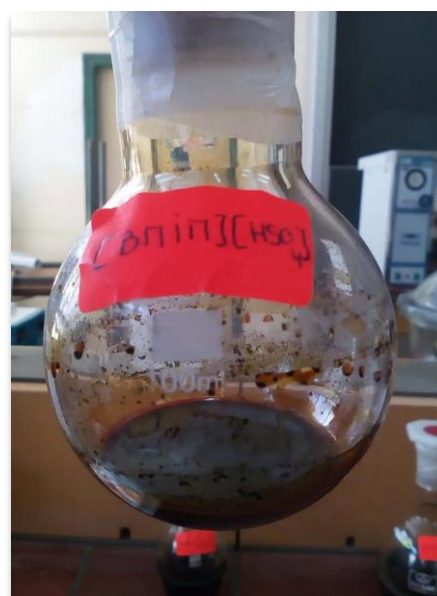
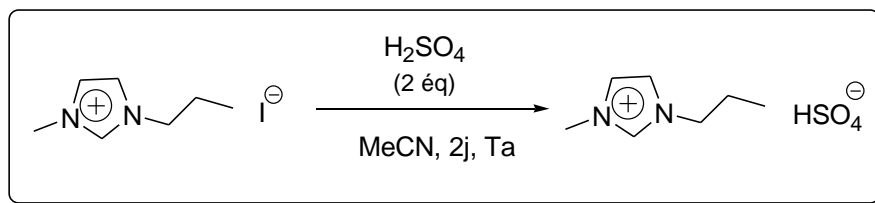


Figure III.14: Hydrogénosulfate de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium obtenu

III.4.2.1.1.c. Synthèse de hydrogénosulfate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium:



Une quantité d'iodure de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium (31 mmol, 3.08 g) et de l'acide sulfurique (3.3 ml, 62 mmol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

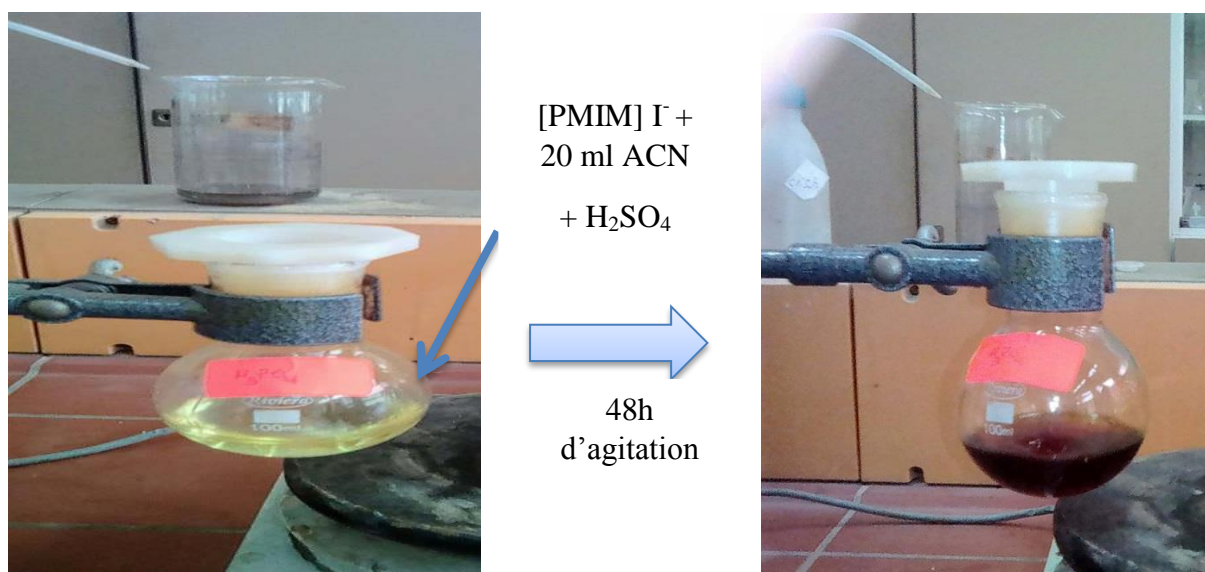
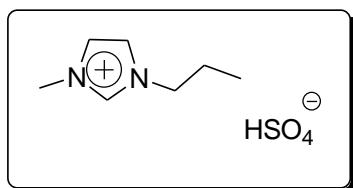


Figure III.15 : Métathèse anionique du [PMIM] I avec H₂SO₄



Rdt : 83%

Aspect : Huile marron



Figure III.16 : *Hydrogénosulfate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium*

III.4.2.1.2. Caractérisation du hydrogénosulfate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium :

III.4.2.1.2.1. Spectroscopie IR :

Groupement	Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Référence
CH ₃ (Chaîne propyle) ou C-H (élongation)	3070	[1]
C-H (harmonique des déformations C-H)	1730	[1]
C=N (élongation)	1520	[1]
C-N (élongation)	1230	[1]
C-C (élongation)	1050	[1]
C-H (déformation)	748	[1]

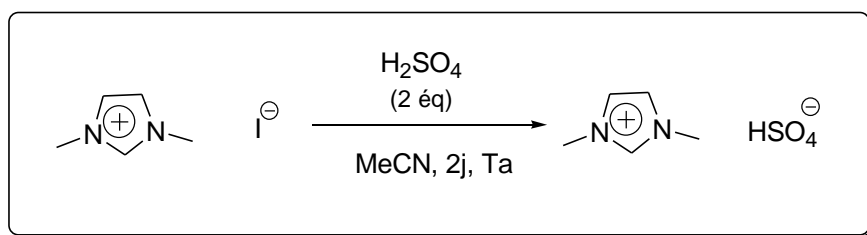
Tableau III.4 : *Bandes d'absorption d'hydrogénosulfate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium*

III.4.2.1.2.2. RMN :

RMN¹H (600 MHz, D₂O): δ = 13.88 (s, 1H, H-2), 12.51 (s, 1H, H-4 ou H-5), 12.45 (s, 1H, H-4 ou H-5), 8.87 (t, 2H, NCH₂), 8.60 (s, 3H, NCH₃), 6.55 (t, 2H, CH₂CH₂CH₃), 5.59 (t, 3H, CH₂CH₂CH₃).

RMN¹³C (150.93 MHz, D₂O): $\delta = 141.81$ (C-2), 128.90, 127.39 (C-4, C-5), 55.43 (NCH₂), 40.91 (CH₂CH₂CH₃), 28.06 (NCH₃), 15.61 (CH₂CH₂CH₃).

III.4.2.1.1.d .Synthèse d' hydrogénosulfate de 3-methyl-1-méthylimidazol-3-ium:



Une quantité d'iodure de 3-methyl-1-méthylimidazol-3-ium (24 mmol, 2.36 g) et de l'acide sulfurique (2.6 ml, 48 mmol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

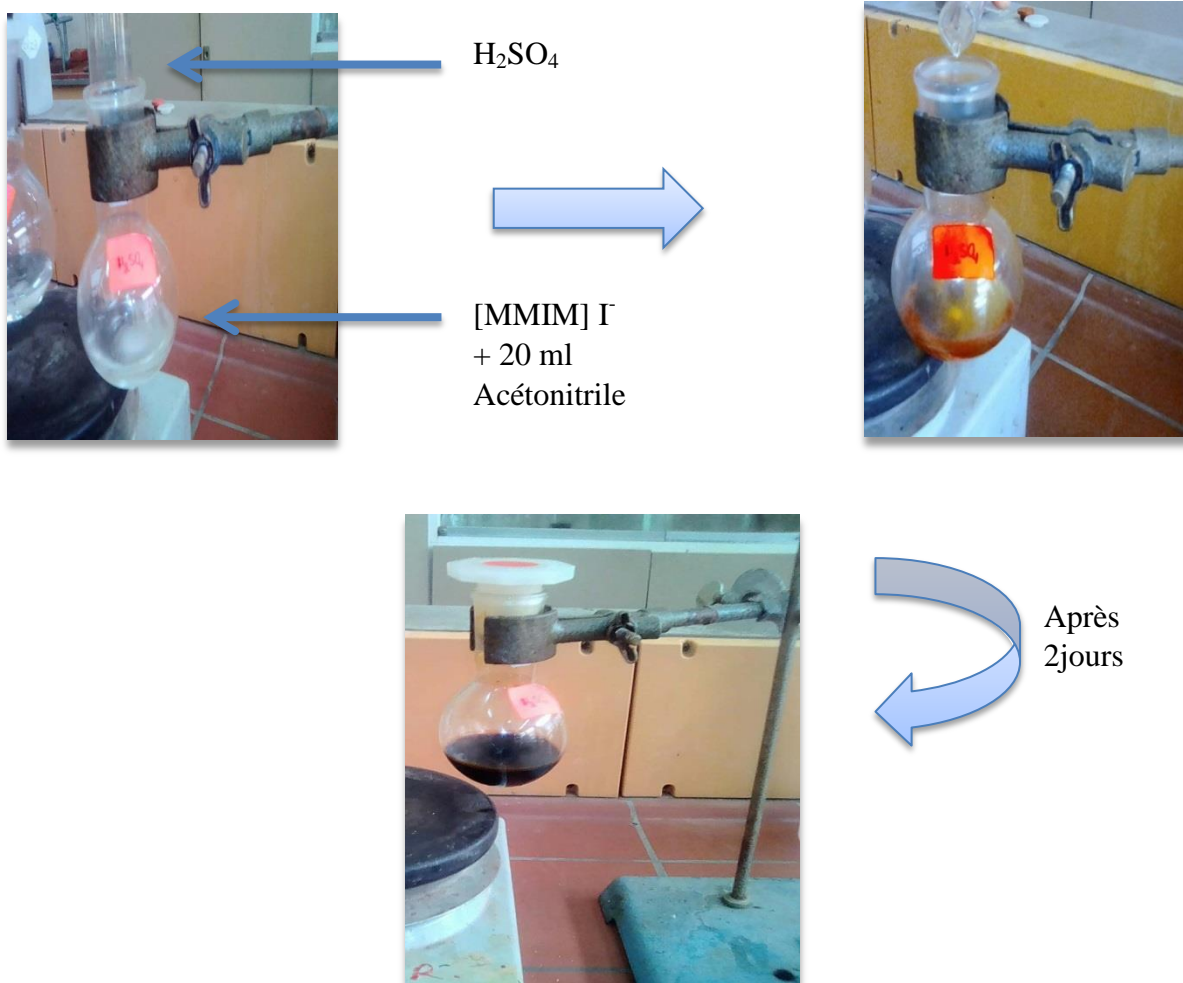
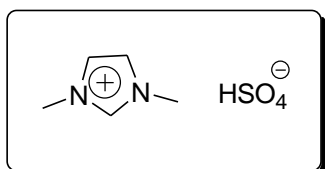


Figure III.17 : Métathèse anionique du [MMIM] I avec l'acide sulfurique



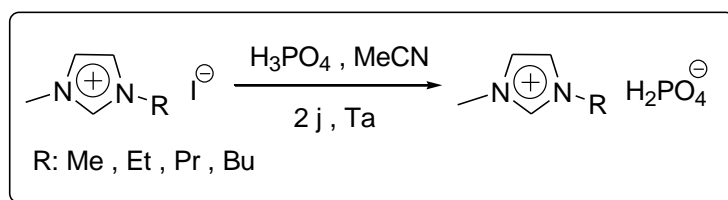
Rdt : 76%

Aspect : Huile marron



Figure III.18 : Hydrogénosulfate de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium

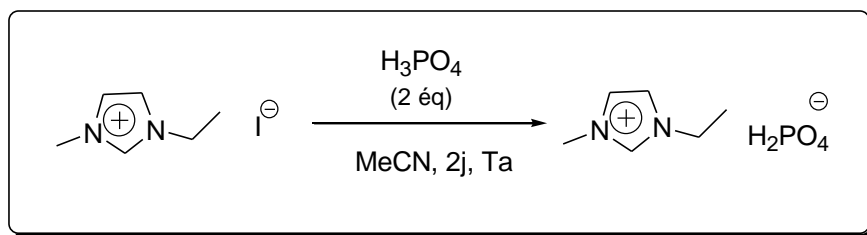
III.4.2.2. Métathèse anionique avec l'acide Ortho-phosphorique:



III.4.2.2.1. Protocole générale :

Un mélange d'iodure de 3-alkyl-1-méthylimidazol-3-ium et de l'acide ortho-phosphorique dans 20 à 30 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

III.4.2.2.1.a. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-éthyl-1-méthylimidazol-3-ium :



Un mélange d'iodure de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium (9 mmol, 2.36 g) et de l'acide ortho-phosphorique (1 ml, 18 mmol) dans 30 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

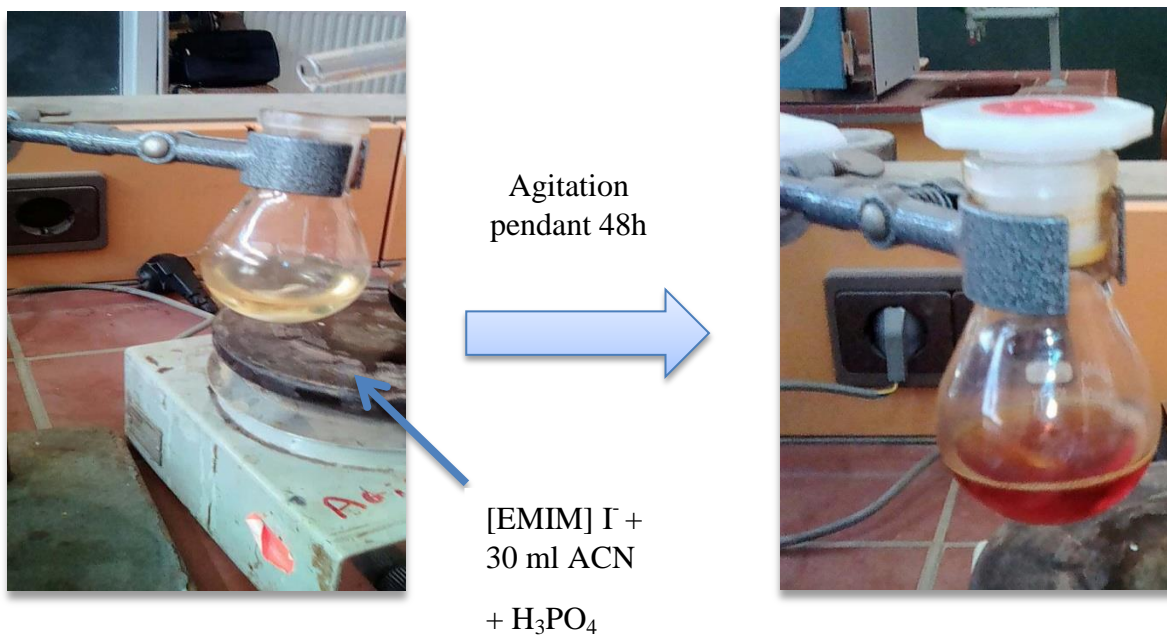
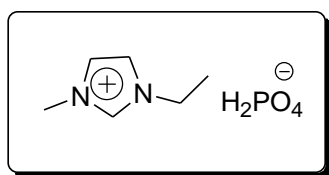


Figure III.19 : Métathèse anionique du [EMIM] I avec H₃PO₄



Rdt : 33%

Aspect : Huile marron

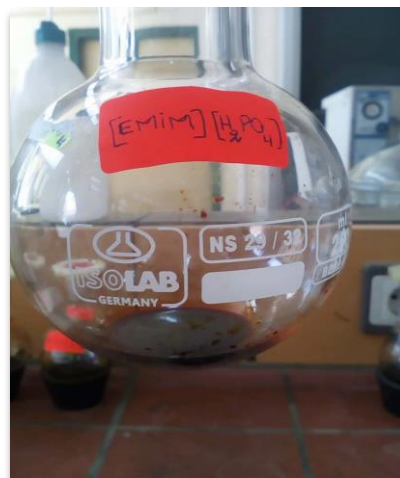
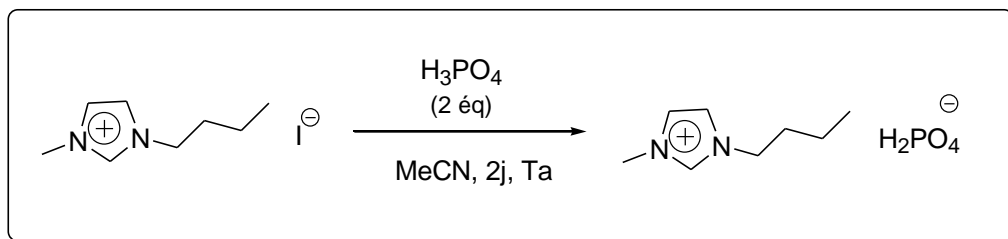


Figure III.20 : Dihydrogénophosphate de 3-ethyl-1-méthylimidazol-3-ium

III.4.2.2.1.b. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-butyl-1-méthylimidazol-3-ium :



Un mélange d'iodure de 3-butyl-1-éthylimidazol-3-ium (15 mmol, 2.94 g) et de l'acide ortho-phosphorique (2 ml, 30 mmol) dans 30 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

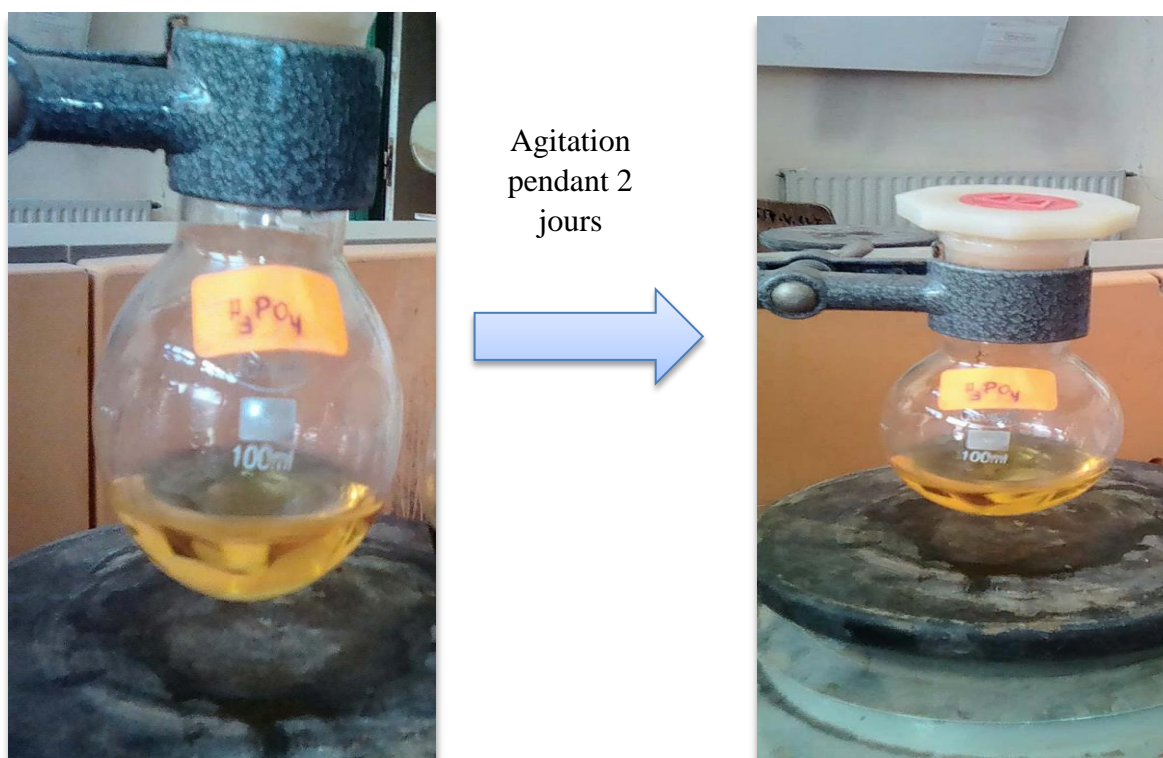
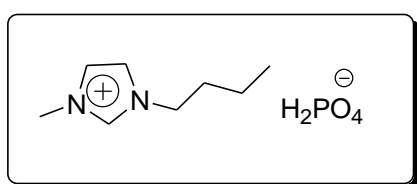


Figure III.21 : *Métathèse anionique d'iodure de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium avec l'acide ortho-phosphorique*



Rdt : 62%

Aspect : Huile marron

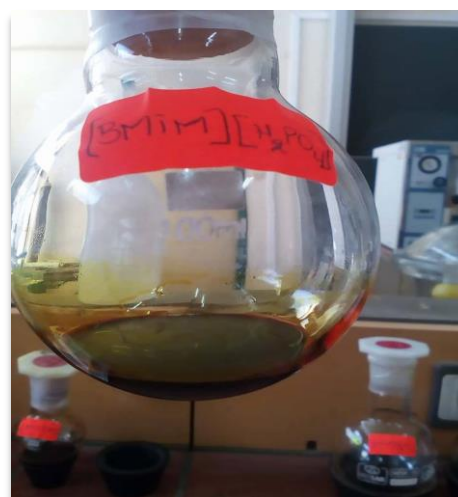
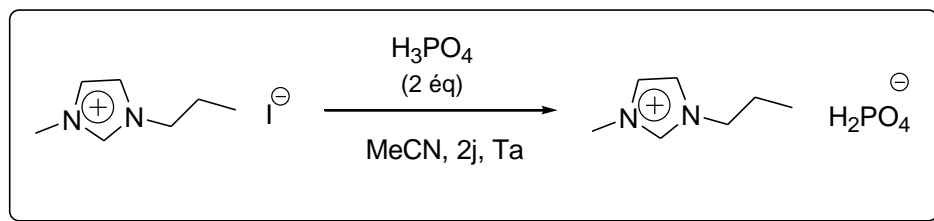


Figure III.22 : *Dihydrogénophosphate de 3-butyl-1-methylimidazol-3-ium obtenu*

III.4.2.2.1.c. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium :



Un mélange d'iodure de 3-propyl-1-ethylimidazol-3-ium (34 mmol, 3.42 g) et de l'acide ortho-phosphorique (4 ml, 68 mmol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite

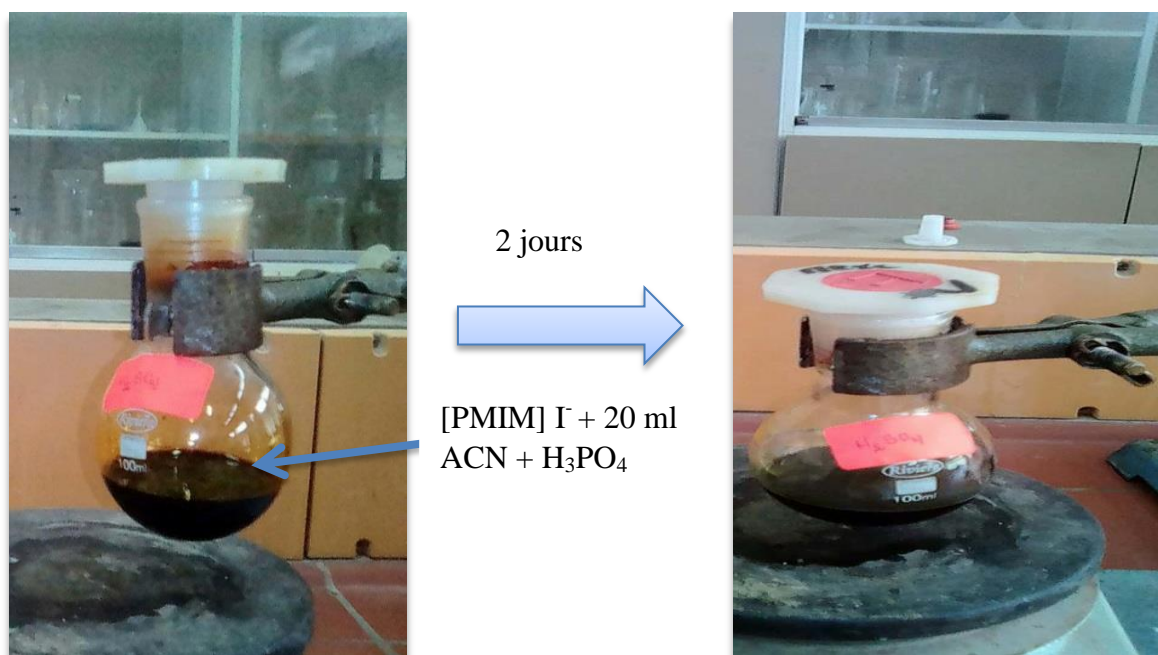
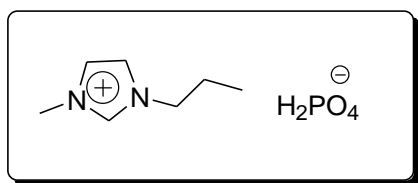


Figure III.23 : Métathèse anionique du [PMIM] I avec H₃PO₄



Rdt : 93%

Aspect : Huile marron



Figure III.24: Dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium

III.4.2.2.2. Caractérisation du dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium :

III.4.2.2.2.1. Spectroscopie IR :

Groupement	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Référence
=C-H (élongation)	3080	[1]
C=N (élongation)	1580	[1]
C=C (élongation)	1470	[1]
C-N (élongation)	1230	[1]
C-C (élongation)	1000	[1]
C-H (déformation)	750	[1]

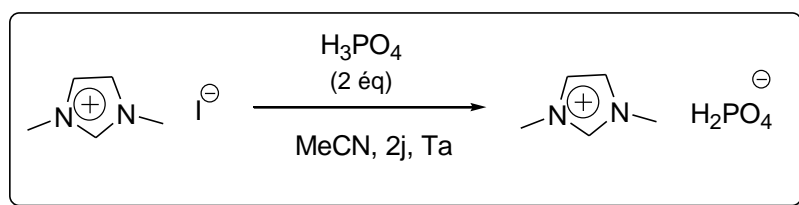
Tableau III.5: Bandes d'absorption de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium

III.4.2.2.2.2. RMN:

RMN¹H (600 MHz, D₂O): $\delta = 10.31$ (sl, H₂PO₄), 9.76 (s, 1H, H-2), 7.64 (s, 1H, H-4 ou H-5), 7.58 (s, 1H, H-4 ou H-5), 4.27 (t, 2H, NCH₂), 4.08 (s, 3H, NCH₃), 1.91 (t, 2H, CH₂CH₂CH₃), 0.92 (t, 3H, CH₂CH₂CH₃).

RMN¹³C (150.93 MHz, D₂O): $\delta = 135.66$ (C-2), 123.70, 122.27 (C-4, C-5), 51.13 (NCH₂), 36.92 (CH₂CH₂CH₃), 23.34 (NCH₃), 10.45 (CH₂CH₂CH₃).

III.4.2.2.1.d. Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-méthyl-1-méthylimidazol-3-ium :



Un mélange d'iodure de 3-méthyl-1-éthylimidazol-3-ium (13 mmol, 1.28 g) et de l'acide ortho-phosphorique (1.5 ml, 26 mmol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 2 jours à température ambiante et à l'abri de l'air. Le produit obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

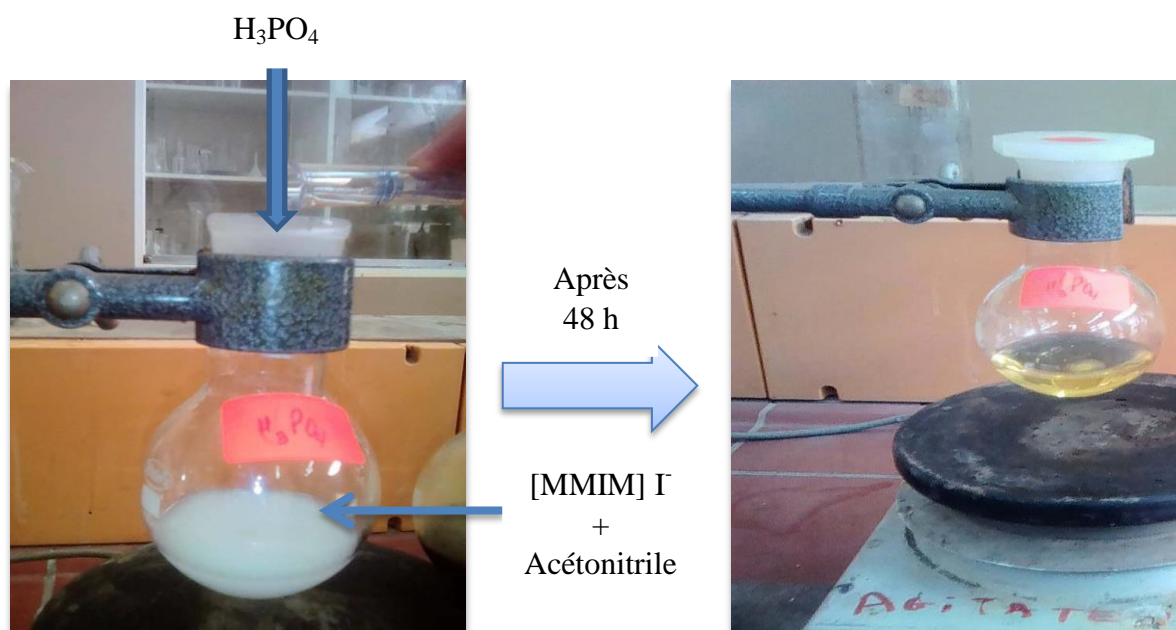
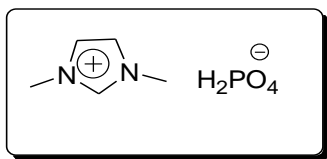


Figure III.25: Métathèse anionique du [MMIM] I avec l'acide ortho-phosphorique



Rdt : 43%

Aspect : Huile jaune

Références bibliographiques

[1]: Haddad, B., Mokhtar, D., Gousseem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S. & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 582-590.

[2] : Atef Arfan and Jean Pierre Bazureau (2005). Efficient Combination of Recyclable Task Specific Ionic Liquid and Microwave Dielectric Heating for the Synthesis of Lipophilic Esters. *Organic Process Research & Development*, 9,743–748.

[3]: a)-Vitor H. Paschoal, Luiz F. O. Faria, and Mauro C. C. Ribeiro (2016). Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical reviews*.b)- Ribeiro, M. C. C. High Viscosity of Imidazolium Ionic Liquids with the Hydrogen Sulfate Anion: A Raman Spectroscopy Study.*J. Phys. Chem. B*2012, 116, 7281–7290. c)-Yassine Chaker, Hocine Iikiti, Mansour Debdab, Taqiyeddine Moumene, El Habib Belarbi, Anne Wadouachi, Ouissam Abbas, Brahim Khelifa,Serge Bresson (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 182-190.

Conclusion

Générale :

Conclusion générale :

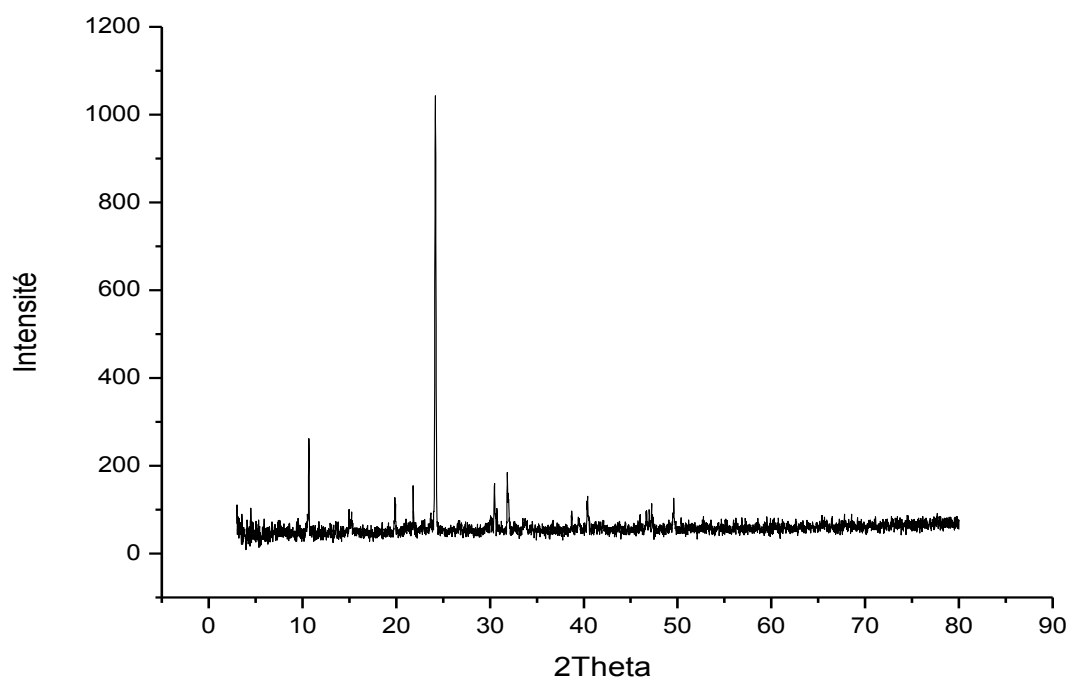
Le travail présenté dans ce mémoire est basé sur la synthèse de nouveaux liquides ioniques à base d'imidazolium avec un anion dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) en changeant la chaîne alkyle portée par le cation, nous avons aussi fait varier les conditions opératoires en réalisant ces synthèses.

Comme une première étape nous avons synthétisé avec de très bons rendements des liquides ioniques de première génération (en iodure) à partir d'imidazole qui, après métathèse, ont tous été obtenus avec les anions HSO_4^- et H_2PO_4^- .

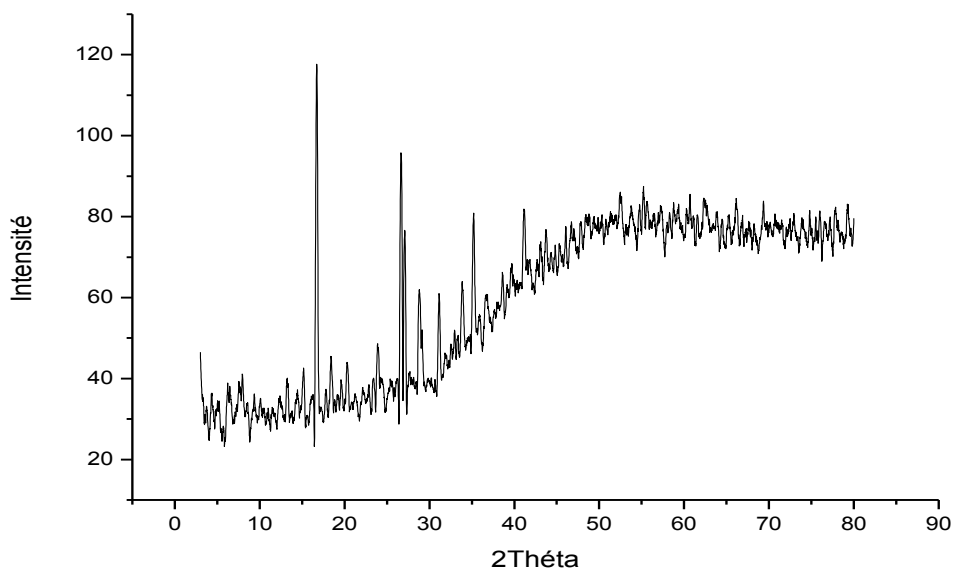
La caractérisation des liquides ioniques a été réalisée par la Diffraction des RX, la spectroscopie IR et RMN et chacune d'entre elles a donné une information sur les liquides ioniques synthétisés.

Annexe :

Diffractogramme RX :

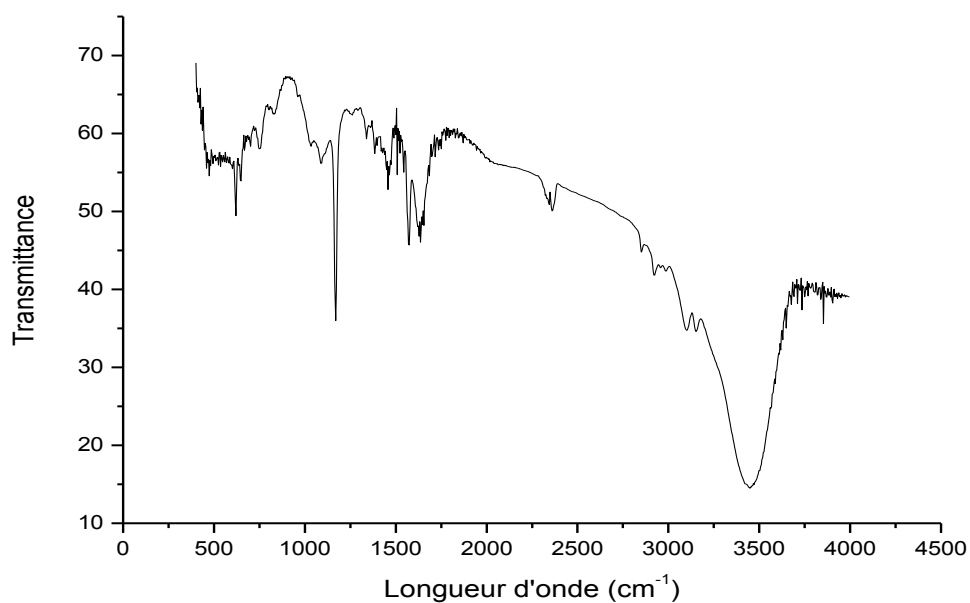


Diffractogramme RX d'iodure de 3-ethyl-1-methylimidazo-3-ium

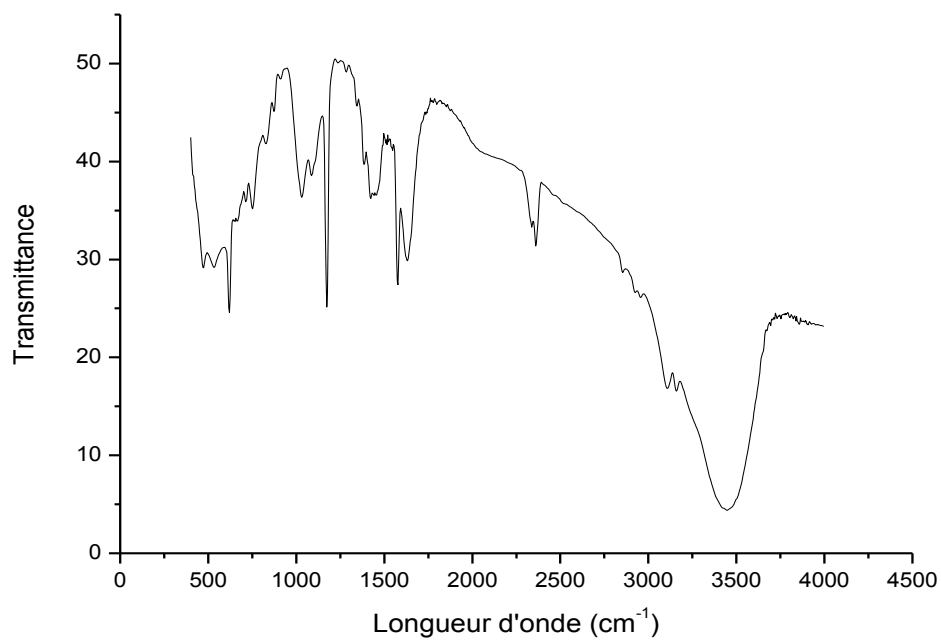


Diffractogramme RX d'iodure de 3-methyl-3-methylimidazol-3-ium

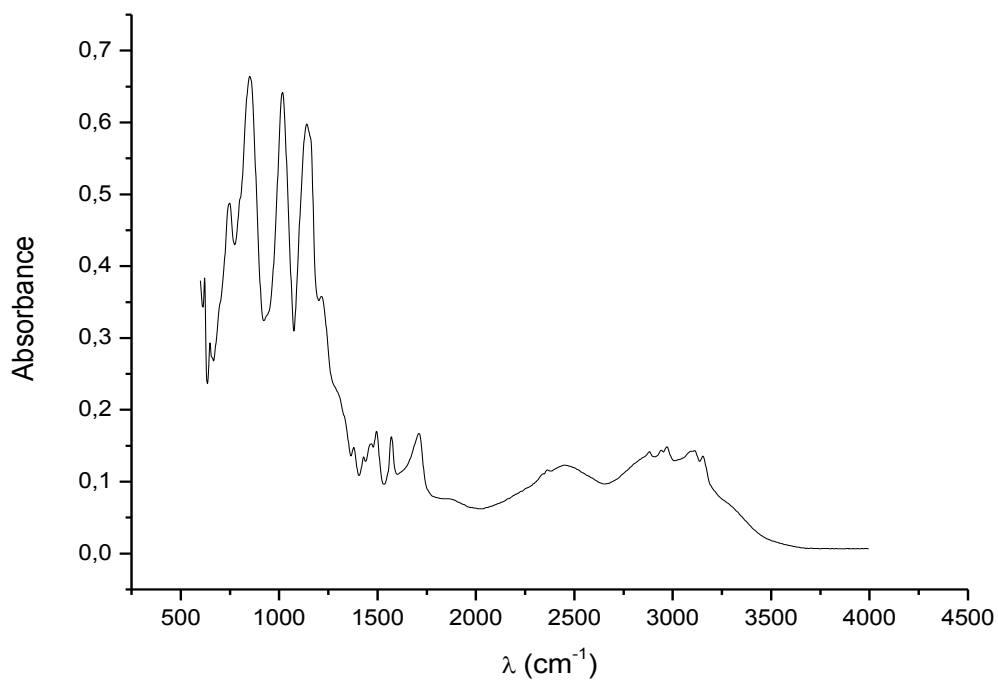
Spectres Infrarouge :



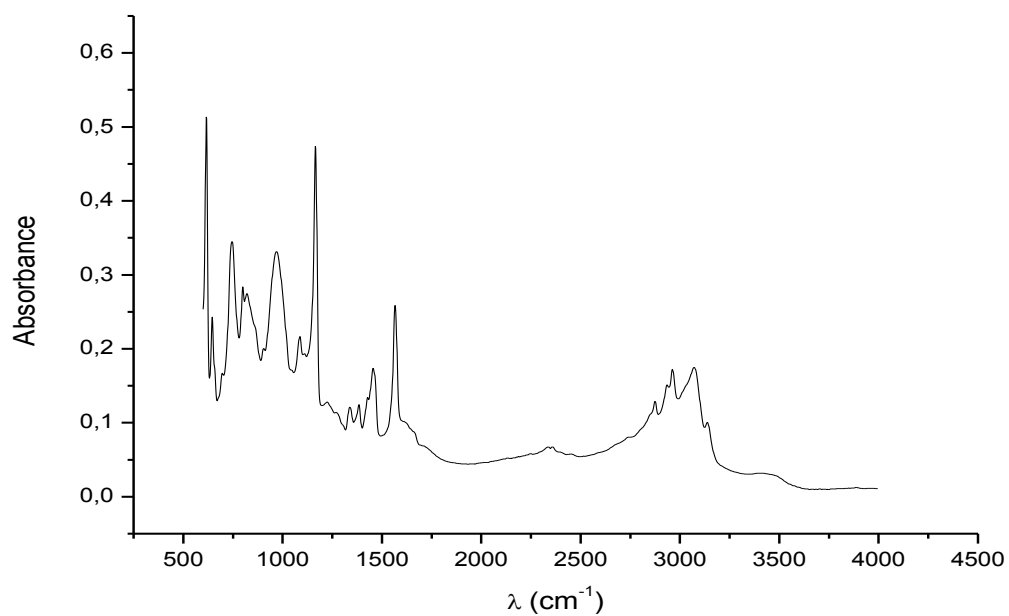
Spectre IR d'iodure de 3-ethyl-1-methylimidazol-3-ium



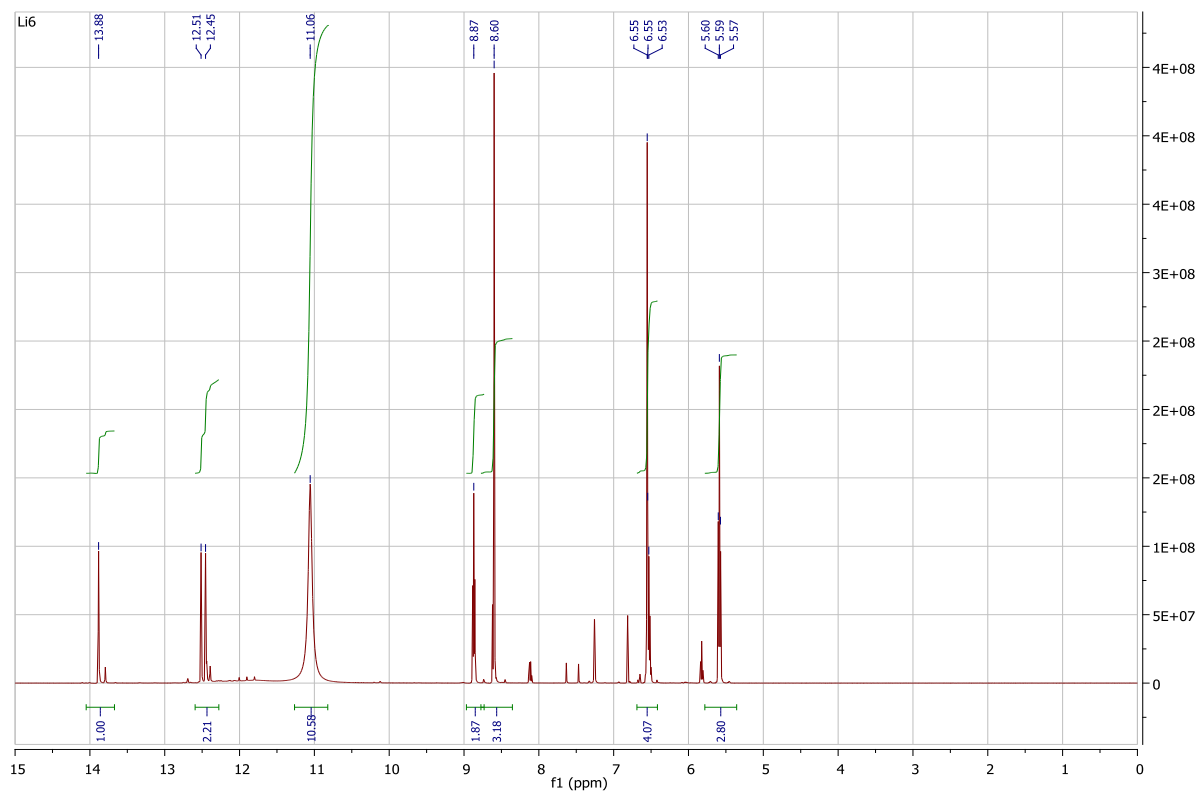
Spectre IR d'iodure de 3-methyl-3-methylimidazol-3-ium



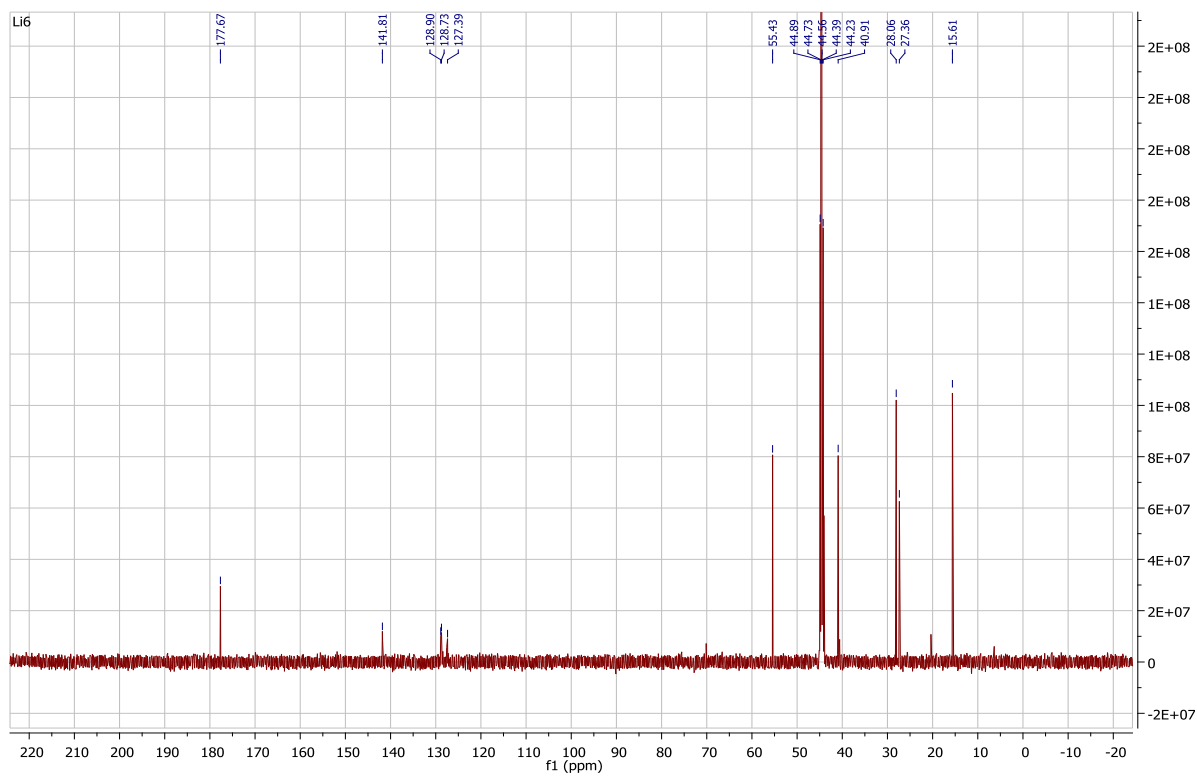
Spectre IR d'hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium



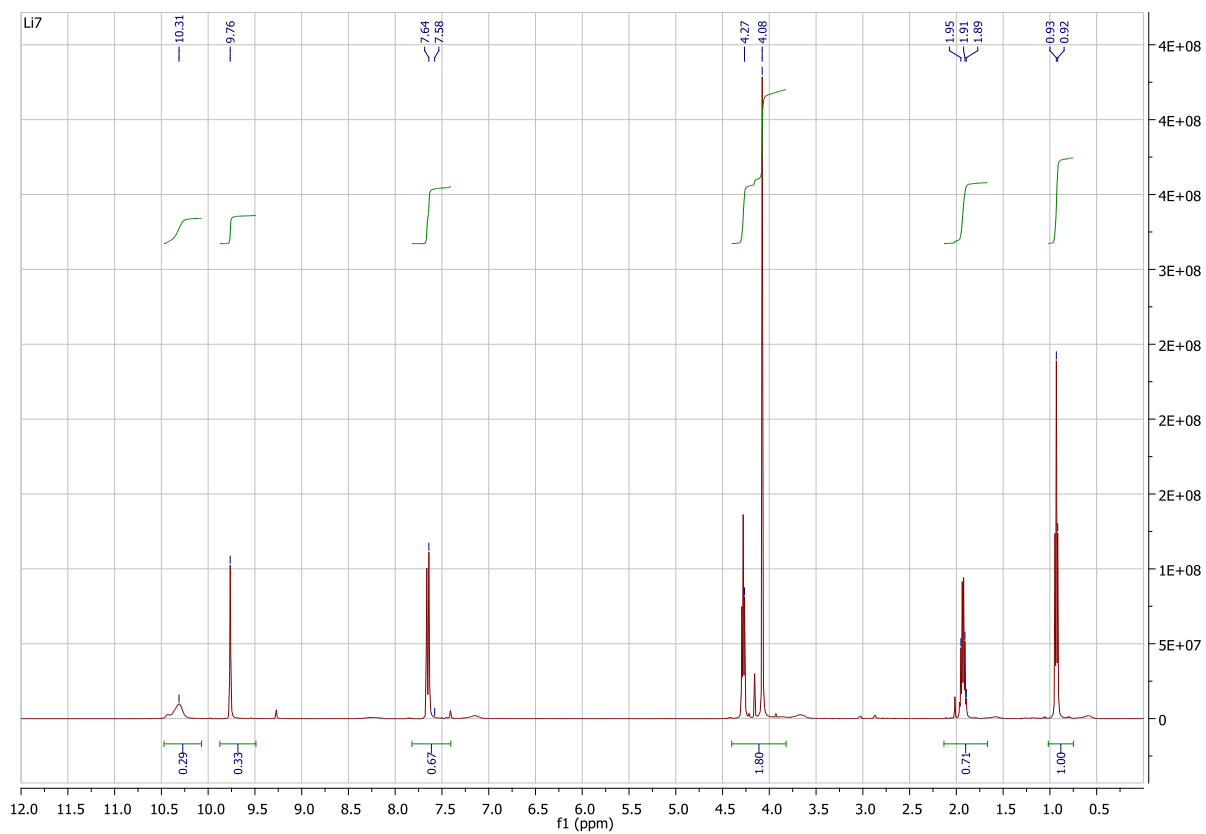
Spectre IR de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium

Spectres RMN :

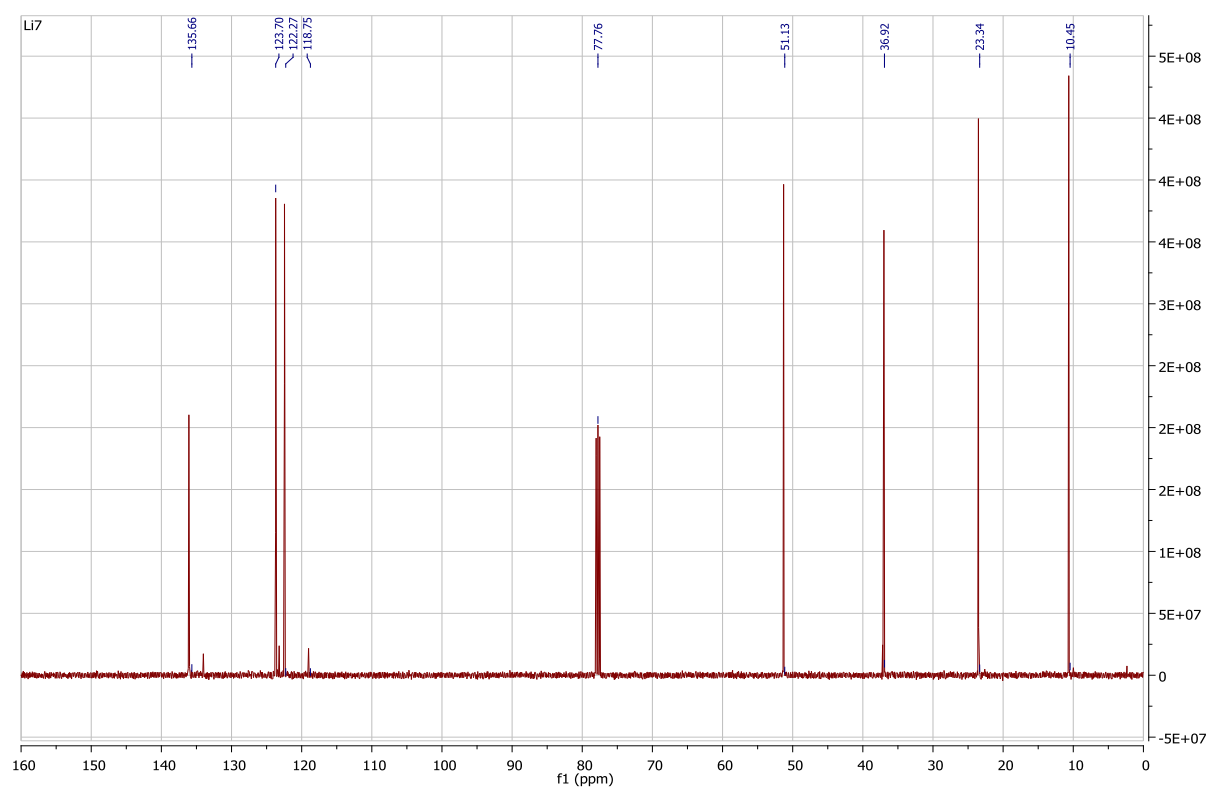
Spectre RMN¹H d'hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium



Spectre RMN¹³C d'hydrogénosulfate de 3-propyl-1-methylimidazol-3-ium



Spectre RMN¹H de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium



Spectre RMN¹³C de dihydrogénophosphate de 3-propyl-1-méthylimidazol-3-ium

ملخص :

في هذا العمل قمنا بتحضير مجموعة متنوعة من السوائل الايونية القائمة على الشحنة الموجبة للايميدازوليوم. وهذا عن طريق تغيير عدد وطبيعة الأنيونات ، فضلا عن طول السلسلة الالكيلية .

تم هذا التحضير بواسطة خطوتين :

1-رباعية الرابطة لذرة النيتروجين للإميدازول.

2- تبادل الايونات بواسطة حمض السلفريك و حمض الفسفريك.

و قد تم تنفيذ توصيف السوائل الايونية عن طريق حيود الاشعة السينية , التحليل الطيفي للاشعة الحمراء و الرنين المغناطيسي النووي و كل واحد منهم اعطانا فكرة مهمة حول خصائص السوائل الايونية

الكلمات المفتاحية : سوائل ايونية , ايميدازوليوم , رباعية الرابطة, تبادل الايونات

Résumé :

Dans ce travail, nous avons synthétisés une variété des liquides ioniques à base du cation imidazolium, en jouant sur le nombre et la nature des anions ainsi que sur la longueur de la chaîne alkyle.

Cette synthèse a été effectuée deux étapes :

- 1- Quaternisation de l'atome d'azote de l'imidazole
- 2- Echange d'anions avec l'acide sulfurique et l'acide ortho phosphorique (Métathèse anionique).

La caractérisation des liquides ioniques a été réalisée par Diffraction des Rayons X, spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique. Chacune d'entre elles nous a donné une information très importante.

Mots clés : Liquide ionique, Imidazolium, Quaternisation, Métathèse anionique.

Abstract:

In this work, we have synthesized a variety of ionic liquids based on the imidazolium cation, by varying the number and the nature of the anions as well as the length of the alkyl chain.

This synthesis has been carried out in two steps:

- 1- Quaternization of the nitrogen atom of imidazole
- 2- Exchange of anions with sulfuric acid and ortho phosphoric acid (anionic metathesis).

The characterization of ionic liquids was carried out by X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy and nuclear magnetic resonance. Each of them gave us very important information.

Keywords: Ionic liquid, Imidazolium, Quaternization, Anionic metathesis.