

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث 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}. MEDJAHED Nassima
M^{elle}. MAHDANE Hanane

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie Organique

Thème :

Synthèse et caractérisation structurale des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium

Soutenu le : 26/06/2019
Devant le jury:

Mr. KADARI Ahmed	Président	Pr	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Mr. HADDAD Boumediene	Examineur	Pr	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
M ^{elle} . DAHANE Soraya	Examinatrice	MCB	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Mr. DEBDAB Mansour	Encadreur	Pr	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions le bon **Dieu** notre créateur et mètre de l'univers, de s'avoir envoyer à nous tous le prophète « Mohamed » qui doit être notre premier éducateur, pour nous avoir menées jusqu'ici. Puis de nous avoir donné le courage et la force d'impulsion car la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

Le travail a été effectué au Laboratoire de synthèse et catalyse (**LSCT**) de l'université « Ibn Khaldoun » Tiaret sous la direction de **Mr BELARBI EL-Habib**, professeur à l'université « Ibn Khaldoun » Tiaret qu'il doit bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'accueil qui nous a réservé. On pense tout particulièrement à notre encadreur **Mr DEBDAB Mansour**, professeur à l'université « Ibn Khaldoun » Tiaret. On le remercie chaleureusement pour la qualité de son enseignement, ses conseils et son intérêt incontestable qu'il porte à tous les étudiants ainsi pour nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mr KADARI Ahmed**, professeur à l'université « Ibn Khaldoun » Tiaret, qui nous fait l'honneur de présider ce jury, que vous trouvez ici notre profond respect.

Que nos examinateurs **Mr HADDAD Boumediene**, professeur à l'université Université « Moulay Tahar » Saida et **M^{elle} DAHANE Soraya**, Maître de conférences classe « B » à l'université « Ibn Khaldoun » Tiaret ; reçoivent 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, que vous trouvez ici notre profond respect.

Nous adressons nos remerciements chaleureusement à tous qui nous ont enseignés au cours des études primaires jusqu'aux années du cursus universitaire pour l'obtention du diplôme de Master.

Et bien sûr, merci à tous les travailleurs de L'Universitaire Tiaret.

Un dernier remerciement à toute la promotion 2018-2019 de chimie organique de l'université **Ibn Khaldoun**, merci à vous qui avez, par votre sympathie et votre hmeur, rendu les 5ans qu'on a partagés ensemble si agréables et si enrichissantes.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents

*Je remercie, **Abderrahim** et **Fatima** qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier. Je vous aime beaucoup qu'Allah vous me garde toute ma vie ».*

*A ma très chère sœur « **Madjida** » notre future pharmacienne*

*A mes frères « **Mohamed** » et « **chamseddine** » Qui étaient toujours présents pour moi*

*A ma très chère amie « **manel** » et sa respectueuse famille*

*A « **Mr. Benallou Tahar** » je vous remercie infiniment pour votre présence, votre aide et votre disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir*

*A mes très chères amie « **Soumia** », « **Rania** », « **Bochra** », « **Chaima** », « **wahiba** »,
« **kheira** », « **mokhtaria** », « **Zahira** »*

*A ma sœur et mon binôme « **Hanane** » et sa respectueuse 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, je pense notamment
à « **Mr. Chadli Elhadj** » et « **Mr. Bouhadjar Larbi** »*

A toutes celle et ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon travail

Medjahed Nassima



Dédicace

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents **Abdelkader** et **Zineb** qui m'ont soutenue moralement et financièrement et de tendresse qu'**Allah** me les garde durant toute ma vie.*

*A mes très chères sœurs : **Badra**, **Nadia**.*

*A mes frères : **Mohamed**, **Mansour**, **Abdelazize**, **Abdelbasset**.*

*Ma grand-mère **Badra** et mon oncle **Benhalima** et sa famille.*

*Ma grand-mère **Khadra** et mon oncle **Kadda** et tout la famille **Mekteb**.*

*A ma sœur et mon binôme **Medjahed Nassima** et sa respectueuse famille.*

*A mes ami(e)s intimes : **Mimi**, **Zahra**, **Hanane**, **Amira**, **Hadjer**, **Soumia**, **Meriem**, **Marwa**,*

***Rofaida**, **Imane**, **Sakina**, **Rania**, **Rima**, **Hiba**, **Habiba**, **Zahia**, **Samia**, **Amel**, **Fatima**,*

***Khadidja**, **Mouna**, **Kamel**, **Abdelillah**, **Omar** et **Mekki**.*

*A toute la famille : **Mehdane**.*

Toutes les autres qui je n'ai pas cité nommément et qui se reconnaissent dans ma dédicace.

A tous ma promotion de Chimie organique 2018/2019.

Mehdane Hanane

Sommaire

Liste des tableaux	I
Liste des Figures	II
Liste des Abréviations	III
I.1. Introduction	3
I.2. Définition des liquids ioniques	4
I.3 Historique des liquides ioniques	5
I.4. Synthèse des liquids ioniques	6
I.4.1. Réaction de quaternisation	7
I.4.2. Réaction d'échange d'anion	7
I.4.2. a. Traitement par un acide de Lewis	8
I.4.2. b. Métathèse anionique	8
I.5. Propriétés physico-chimiques des liquids ioniques	10
I.5.1. Point de fusion	10
I.5.2. Viscosité et densité	10
I.5.3. Solubilité	11
I.5.4. Stabilité thermique	11
I.5.4. Toxicité et biodégradabilité	12
I.5.5. Polarité	13
I.6. Application des liquids ioniques	14
I.6.1. Application en électrochimie	14
I.6.2. Application en chimie organique et en catalyse	15
I.6.2. a. Application dans des catalyses à médiation par des métaux de transition	15
Hydrogenation	15
Oxydation	15
Alcoxycarbonilation	16
Métathèse de fermeture de cycle	16
Couplage croisé de Suzuki	17
Réaction de Diels-Alder	17
Réaction de Friedel ET Craft	18
Esterification	18
Alkylation régeoselective	19
Halogenation stéréoselective	19
Réduction des aldehydes et des cétones	19
Réarrangement de Beckmann	20
Cycloaddition	20
I.6.3. Application en chimie analytique	21
I.6.3. a. Extraction	21
I.6.4. Application en chimie pharmaceutique	21
Références bibliographiques	22
II. 1. Généralités	24
II. 1. 1. Liquides ioniques dicationiques homoanioniques	24

Sommaire

II. 1. 1. a. Liquides ioniques dicationiques symétriques (gémisés)	24
II. 1. 1. b. Liquides ioniques dicationiques dissymétriques	25
II. 1. 2. Liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques	25
II. 2. Synthèse des Liquides ioniques dicationiques	26
II. 3. Propriétés des liquides ioniques dicationiques	30
II. 4. Applications des liquides ioniques dicationiques	32
II. 4. 1. Matériel de séparation	32
II. 4. 2. Catalyseur	32
Hydrolyse	32
Production de biodiesel	33
Estérification de l'acide carboxylique	35
Références Bibliographiques	36
III. 1. Produits utilisés	40
III. 2. Appareillage	40
III. 2. 1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire	40
III. 2. 1. a. Principe de la méthode	40
III. 2. Diffraction des rayons X (DRX)	42
III. 2. 1. Principe de la DRX	43
III. 3. Synthèse et caractérisation des phases liquides ioniques dicationiques	44
III. 3. 1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)	44
III. 3. 1. 2. Caractérisation de Diiodure de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)	45
Autres informations supplémentaires	46
III. 3. 2. Synthèse de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium) :	47
III. 3. 2. 2. Caractérisation de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)	47
III. 3.1. Synthèse de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)	48
III. 3. 2. Caractérisation de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)	49
III. 4. 1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)	50
III. 4. 2. Caractérisation de diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)	52
Autres informations supplémentaires	53
III. 5. 1. Synthèse de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)	53
III. 5. 2. Caractérisation de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)	54
III. 6. 1. Synthèse de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)	55
III. 6. 2. Caractérisation de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)	56
III. 7. 1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)	57
III. 7. 2. Caractérisation de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)	58
Autres informations supplémentaires	59
Etude comparative entre diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium) et le diiodure 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)	59

Sommaire

<i>Conclusion générale</i>	63
<i>Annexe</i>	64
<i>Résumé :</i>	74

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I. 1	Exemples de liquides ioniques préparés par métathèse anionique	9
Tableau I. 2	Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques	11
Tableau I. 3	<i>La toxicité de quelque exemples de liquides ioniques</i>	12
Chapitre II		
Tableau II. 1	Conditions de réaction utilisées pour la synthèse de bromure de liquides ioniques dicationiques à base de pipéridinium	27

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I. 1	Le chlorure de sodium (à gauche solide à température ambiante et ne fond qu'à 800 °C)- le liquide ionique à droite ([hmim][PF6]), est liquide à température ambiante	4
Figure I. 2	Structure des principaux cations et anions rencontrés dans les LIs.	5
Figure I. 3	Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques	5
Figure I. 4	Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium	6
Figure I. 5	Différence de point de fusion entre un sel organique (liquide ionique) et un sel inorganique (NaCl)	10
Chapitre II		
Figure II. 1	Exemple de Liquide ioniques dicationique symétrique	25
Figure II. 2	Structure de liquides ioniques dicationiques dissymétrique à base d'imidazolium et d'ammonium	25
Figure II. 3	Synthèse de liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium	26
Figure II. 4	Processus de synthèse de bromure de 1,4-bis(3-tetradecylimidazolium-1-yl) butane	26
Figure II. 5	Schéma de synthèse de liquides ioniques dicationiques à base de piperidinium	27
Figure II. 6	Structure de liquides ioniques dissymétriques à base d'imidazolium et d'ammonium (Zhang et al)	28
Figure II. 7	Schéma de synthèse de liquides ioniques dicationiques contenant des chaines latérales butyle ou méthyle	28
Figure II. 8	Schéma de synthèse de liquides ioniques dicationiques contenant des chaines latérales décyle	29
Figure II. 9	Structure de dibromure de liquides ioniques dicationiques synthétisés par Gugliemer et al	29
Figure II. 10	Structure de LIDs synthétisés par a) Fang et al b) Chang et al	34
Figure II. 11	Structure de LIDs synthétisés par a) Aghabarari et al b) Ghiaci et al	34
Chapitre III		
Figure III. 1	Orientation aléatoire	41
Figure III. 2	Alignement des spins selon B_0	41
Figure III. 3	Précession des spins avec B_1	41
Figure III. 4	Oscillateur	41
Figure III. 5	Application de B_1 basculement de M	41
Figure III. 6	Retour à l'équilibre relaxation	41
Figure III. 7	Appareil RMN	42

Liste des Abréviations

LIs: Liquides ioniques

PF₆⁻: Hexafluorophosphate

CF₃SO₂⁻: Trifluoromethanesulfonate

(CF₃SO₂)₂N⁻ ou NTf₂⁻: Bis
(trifluorométhanesulfonyl) imide

(CF₃SO₂)₃ N⁻: Tris (trifluorométhanesulfonyl)
imide

Na₂CO₃: Carbonate de Sodium

N(CN)₂: Dicyanamide

AcOH: Acide acétique

Ac₂O: Anhydride acétique

Pd(Pph₃)₄: Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)

TsOH: Acide paratoluènesulfonique

PdCl₂(phCN)₂: Chlorure de
bis(benzonitrile)palladium(II)

EtOSO₃⁻: Ethylsulfate

CF₃CO₂⁻: Trifluoroacétate

BF₄⁻: Tétrfluoroborate

NO₃⁻: Nitrate

Tf / CF₃SO₃⁻: Trifluorométhanesulfonate

CuCl: Chlorure de cuivre

NH₄BF₄: Tetrafluoroborate d'ammonium

AgNO₃: Nitrate d'argent

NaNO₃: Nitrate de sodium

CH₃SO₃⁻: Méthane sulfate

THF: Tetrahydrofurane

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Analyse
différentielle calorimétrique)

ATG: Analyse thermogravimétrique

EtOSO₃⁻: Ethylsulfate

MTEOA: Tri-(2-hydroxyethyl) méthylammonium

Nbd: Norbornadiène

Ru: Ruthénium

PCl₅: Pentachlorure de phosphore

POCl₃: Trichlorure de phosphoryle

P₂O₅: Pentoxyde de phosphore

Pph₃: Triphenylphosphonium

Rh: Rhodium

PdCl₂: Dichloropalladium

EtPy: N-éthylpyridinium

BPy: N-butylpyridinium

PO: Oxyde de prop

LPME: Microextraction en phase liquid

MAE: Microwave Assisted Extraction (extraction par micro-onde)

HPLC: Chromatographie en phase liquide à haute pression

LIDs: Liquids Ioniques Dicationiques

MIBK: Methyl isobutyl ketone (methyl isobutyl cétone)

CMC: Concentration micellaire critique

TG: Triglycerides

Tg : Température de transition vitreuse

FFA: Free Fatty Acids (acides gras libres)

DES: Solvants eutectiques profonds

MPy: N-méthylpyridinium

NiB: Nickelbore

NMDPP: Néomenthyldiphenylphosphine

SPME: Microextraxtion en phase solide

TPPTS: Triphenylphosphinetrisulfonate

MCR: Ring-Closing Metathesis (metathèse de fermeture de cycle)

DMF: N, N-Diméthylformamide

TC: Catalyse par transfert de phase

PO: Oxyde de propylène

To: Toluène

OTf: Triflate (trifluorométhanesulfonate)

EMIM: N-Ethyl-3-méthylimidazolium

HMIM: N-Hexyl-3-méthylimidazolium

BMIM: N-Butyl-3-methyl imidazolium

RMN : Résonance magnétique nucléaire

IRM : Imagerie par résonance magnétique

DRX: Diffraction des rayons X

Rdt : Rendement

Liste des symboles

T_{eb} : Température d'ébullition

M : Masse molaire

d : Densité

°C : Degré Celsius

Partie Théorique

Introduction
Générale

Introduction générale

Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la chimie réside en la recherche, la découverte et l'exploitation de méthodes respectueuses de l'environnement. En effet, le développement durable s'impose comme un enjeu crucial.

L'objectif est d'atteindre un développement qui soit à la fois socialement équitable, écologiquement durable et économiquement viable selon la règle des 3 « E » (équité, environnement et économie, interprétation francophone des 3 « P » : people, planet, profit).

La chimie a aussi un rôle à jouer dans le cadre de problèmes environnementaux comme le réchauffement de la planète associé aux émissions de gaz à effet de serre. Cette nouvelle chimie doit viser la prévention. Elle doit concevoir et mettre en œuvre des procédés propres et sûrs, moins coûteux en matières premières, en énergie, et limitant la production de déchets et d'effluents.

Le traitement et l'élimination de ces derniers doivent donc être pris en considération dès les phases précoces de recherche de nouveaux procédés. La mise au point d'une chimie « verte » n'a pas pour but d'éliminer les déchets, mais plutôt d'éviter d'en produire. Cette évolution est déjà engagée : méthodes de synthèse plus efficaces, activation, catalyse, optimisation et intensification de procédés, techniques performantes de traitement, autant de pistes actuellement défrichées par les chimistes.

Dans le cadre d'une chimie éco-compatible, l'un des aspects prioritaires vers lequel convergent nombre d'approches consiste à remplacer ou même à supprimer les solvants organiques.

Certains ont proposé de développer des réactions sans solvant. D'autres ont envisagé l'utilisation de nouveaux milieux comme les microémulsions, les fluides supercritiques, les phases fluorées et les **liquides ioniques**. Parmi ces propositions, ces derniers se révèlent particulièrement prometteurs. Plusieurs de leurs caractéristiques répondent aux critères recherchés, comme leur tension de vapeur quasi nulle qui interdit leur évaporation (et donc toute pollution atmosphérique) et facilite leur recyclage. La plupart d'entre eux semblent peu toxiques et sont ininflammables. Leur utilisation stimule l'imagination des chercheurs, tant pour leurs propriétés appropriées à la chimie éco-compatible, que pour les défis scientifiques nouveaux qu'ils suscitent.

Les **liquides ioniques dicationiques** présentent un sous ensemble de la famille de liquides ioniques composés d'un dication et deux monoanions, ces derniers ont suscités un intérêt croissant au cours des dernières années et la gamme d'application dans lesquelles ils sont étudiés est en constante expansion. En comparaison avec les liquides ioniques classiques, les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques peuvent être ajustés en modifiant la longueur et le type de chaînes reliant les têtes cationiques ainsi que le type de cation. Ceci pourrait à son tour donner lieu à des liquides ioniques dicationiques symétriques ou dissymétriques.

Introduction générale

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce mémoire qui vise à synthétiser de nouveaux liquides ioniques dicationiques et leur caractérisation.

Afin d'avoir une meilleure connaissance sur ces nouveaux composés le chapitre 1 offre une étude bibliographique sur les liquides ioniques en générale ce chapitre est consacré à leurs définition, leur historique, leur synthèse, leurs propriétés et leurs applications.

Ensuite, le chapitre 2 doit permettre d'identifier les liquides ioniques dicationiques comprenant des généralités sur ces derniers, leurs différentes voies de synthèse, leurs propriétés en comparaison aux liquides ioniques classique, finissant ce chapitre en citons quelques exemples sur leurs applications.

Finalement, le chapitre 3 comprend la démarche de la partie expérimentale de ce travail, une explication des méthodes caractéristiques utilisées, les étapes de synthèse, les résultats obtenus et l'interprétations des spectres de caractérisation RMN et DRX.

Chapitre I :

Etude

*bibliographique sur
les liquides ioniques*

I.1. Introduction

Les LIs, qui sont la base de ce travail de mémoire, connaissent de plus en plus un grand espace dans la recherche de nouvelles synthèses, dans le cadre du développement durable, qui servent à la protection de l'environnement, la question à laquelle s'intéresse l'industrie chimique afin de réduire son impact sur l'environnement.

Les premiers LIs étudiés avaient un lien direct avec les sels fondus à haute température traditionnels et étaient instables à l'air et à l'eau. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité chimique des LIs, ce qui a permis d'élargir leur champs d'application à tous les domaines de la chimie, les LIs sont aujourd'hui utilisés en synthèse, en catalyse ainsi que pour l'extraction liquide-liquide.

Le nombre croissant d'études académiques s'accompagne d'une disponibilité commerciale liée en partie à une maîtrise approfondie de leur synthèse.¹

Les LIs sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques². Les propriétés physico-chimiques de LIs telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électronique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, 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

I.2. Définition des liquides ioniques

Ce sont des sels organiques liquides^{3,4}. Ils se composent de charges positives (cation) et négative (anion) liés par des interactions électrostatiques⁵. Cependant, pas comme les sels solides qui s'assemblent parfaitement en formant une structure cristalline, les LIs sont composés d'ions qui n'assemblent pas bien ensemble, permettant une liberté de mouvement, et permettant ainsi au sel prendre la propriété d'écoulement. Le LI peut être considéré comme une mer de charges incapable de s'organiser en une structure très régulière, tout en maintenant de fortes associations les unes avec les autres.⁶

Ce terme désigne les sels organiques, liquides à température ambiante dont la température de fusion est inférieure à 100 °C.



Figure I. 1: Le chlorure de sodium (à gauche solide à température ambiante et ne fond qu'à 800 °C), le LI à droite ($[hmim][PF_6]$), est liquide à température ambiante

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques, ce qui contribue à gêner les empilements cristallins et diminue donc la température de fusion. Les plus fréquemment rencontrés sont les N-N dialkylimidazolium (a)^{7,8}, les alkylpyridinium (b)^{9,10}, les alkylamonium (c)^{11,12} et les alkyles phosphoniums (d) associés à divers anions inorganiques (I, Cl, Br, BF₄, PF₆, NTf₂) ou organiques (triflate, tosylate, acétate).

L'immense diversité des appariements permet d'accéder à des LIs « sur mesure » dont les propriétés physico-chimiques peuvent être modulés pour une application donnée.¹³

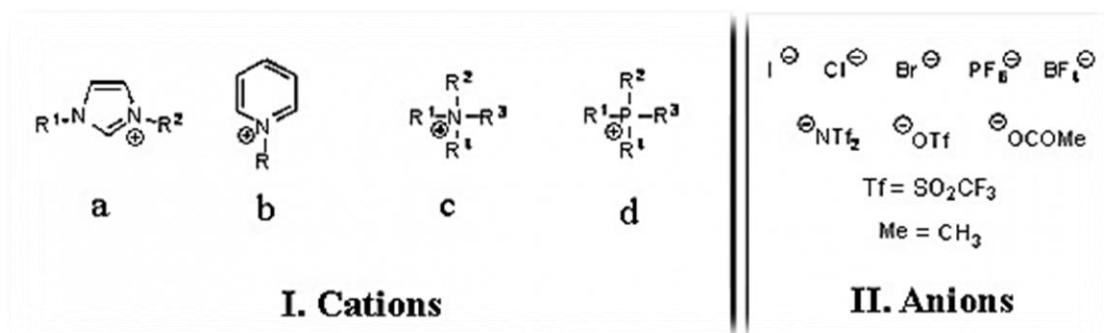


Figure I.2 : Structure des principaux cations et anions rencontrés dans les LIs.

Les symboles R, R1 à R4 représentent des chaînes carbonées du type CH₃ ou CH₃-CH₂, etc.

I.3. Historique des liquides ioniques

Le premier matériau, qui répondrait à la définition d'un LI a été observé dans la réaction de Friedel-Craft au milieu XIXe siècle en tant que phase liquide distincte appelée « red oil » ou « huile rouge ». Le fait que l'huile rouge était un sel a été déterminé lors que la spectroscopie RMN est devenue un outil couramment disponible.

Au début de XXe siècle, des sels de nitrate d'alkylammonium se sont avérés être des liquides. Des agents propulseurs liquides pour pistoles ont été mis au point à l'aide de liquides nitriques binaires ioniques.⁶

Le domaine principal d'utilisation des LIs dans les années 1970 et 1980, était l'électrochimie. Au milieu des années 1980 ces nouveaux matériaux étaient mis en œuvre comme solvants pour des synthèses organiques. Depuis les années 1990 jusqu'à aujourd'hui, les LIs ont connu un vrai engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines d'électrochimie, la synthèse organique, dans la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire.¹⁴

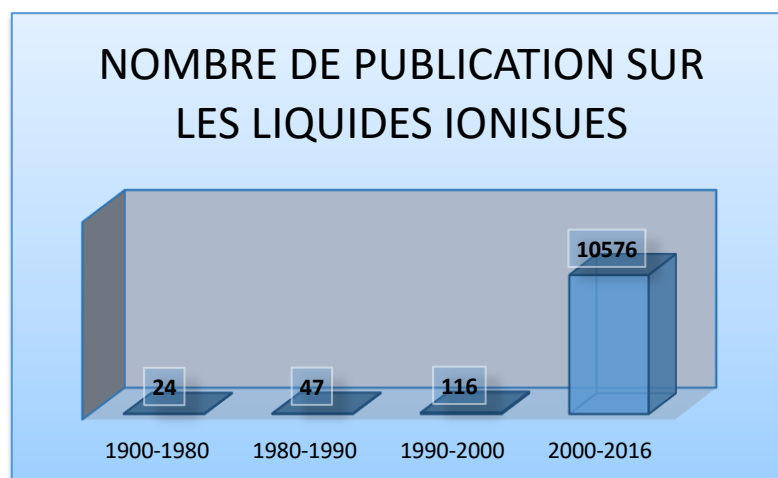


Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

I.4. Synthèse des liquides ioniques

L'histoire des LIs est généralement considérée commençant par le premier rapport de préparation du nitrates d'éthylamonium en 1914. Cette espèce a été formée par addition d'acide nitrique concentré à l'éthylamine, après l'eau a été éliminée par distillation pour donner un sel pur qui était liquide à température ambiante.¹⁵ La protonation de produits de départ appropriés (généralement des amines et des phosphines) représente toujours la méthode la plus simple pour la formation de tel matériau, mais malheureusement, elle ne peut pas être utilisée que pour une petite gamme de sels utiles. La possibilité de la décomposition par déprotonation a fortement limité l'utilisation de ces sels, et donc des méthodes plus complexes sont généralement nécessaires. Probablement le sel le plus largement utilisé de ce type est le chlorhydrate de pyridinium.⁶

La synthèse des LIs est généralement réalisée en deux étapes :

- La première est une réaction de quaternisation afin d'obtenir le cation souhaité.
- La seconde est une réaction d'échange d'anion.

Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coup, l'anion souhaité sous forme d'halogénure ; De ce fait, la synthèse des liquides ioniques se résume à la réaction d'échange d'anions.¹⁶

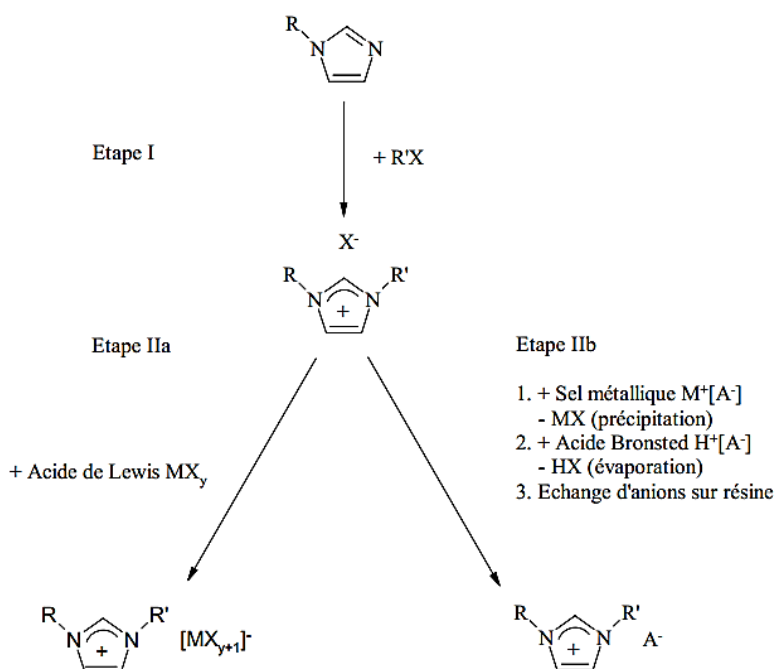


Figure I. 4 : Schéma de différentes voies de synthèse de sels 1,3-dialkylimidazolium

I.4.1. Réaction de quaternisation

La formation des cations peut être réalisée soit par protonation avec un acide libre, ou par quaternisation.

Dans le cas de protonation par un acide libre, Evas et al, ont réalisé la synthèse d'un sel de nitrate d'éthylammonium par l'addition d'un acide nitrique 3M dans une solution aqueuse d'éthylamine, ce procédé généralisé peut être employé pour la préparation de tous les sels. Par contre, il existe un grand risque de contamination des produits résiduels aminés pour la synthèse de sels d'amine de plus hauts poids moléculaire.¹⁶

Le procédé d'alkylation présente tout d'abord l'avantage d'avoir une large gamme d'halogénoalcanes disponibles commercialement et peu onéreuse, mais aussi le fait que la réaction est douce et a lieu généralement à des températures raisonnables. De plus, les sels d'halogénures peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions. La synthèse décrite sur la **figure-1** qui met en jeu un sel 1,3-dialkylimidazolium, peut être généralisée pour les sels de pyridine· 1-méthylpyrrolidine et phosphine entre autre.

En principe les réactions de quaternisation sont extrêmement simples : l'amine (ou phosphine) est mélangée avec l'agent d'alkylation souhaité, puis le mélange est agité et chauffé ; Les techniques sont généralement similaires. La température de la réaction et le temps dépendant de l'agent alkylation utilisé et de la longueur de chaîne alkyl, les chloroalcanes étant les moins réactifs et les iodoalcanes les plus. La réactivité des halogénoalcanes diminue également généralement avec une longueur de chaîne alkyle croissante.

Une technique alternative pour la réaction de quaternisation des amines et des phosphines avec les halogénoalcanes a été rapportée dans la littérature. Elle met en jeu l'utilisation d'une irradiation aux micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en un temps très rapide (quelques minutes comparées à quelques heures). Malheureusement cette technique ne peut s'appliquer que pour de très faibles quantités de réactifs.

Il est à noter que la quaternisation des amines et des phosphines n'est pas une technique réservée uniquement aux LIs à base d'anion halogénure. Cette voie de synthèse peut en effet être mise en œuvre pour d'autres types d'anions comme le tosylate et le triflate. Cette méthode présente l'avantage de réaliser une synthèse en une seule étape avec la possibilité de s'affranchir des impuretés d'ions halogénures. Le principal désavantage de cette méthode est le fait que les réactifs d'alkyltosylate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau ; il faut donc travailler sous atmosphère inerte.⁶

I.4.2. Réaction d'échange d'anion

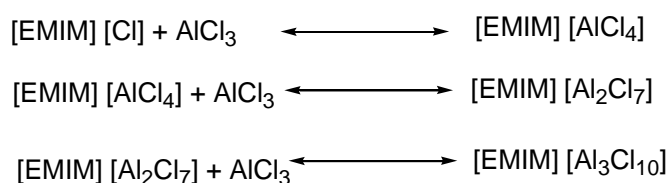
Ce type de réaction peut se diviser en deux voies de synthèse : le traitement direct des sels d'halogénure par les acides de Lewis, et la formation d'anion par métathèse anionique

I. 4. 2. a. Traitement par un acide de Lewis

La formation des LIs par réaction d'un sel d'halogénure avec des acides de Lewis (le plus notable AlCl_3) a été la méthode précurseurs dans ce domaine de la chimie.

Une grande avancé est venue en 1951 avec Hurley et al, qui réalisèrent la formation d'un sel liquide à température ambiante basé sur la combinaison du 1-butylpyridinium avec AlCl_3 dans des proportions molaires 1 :2. Robinson et al et Wilkes et al, ont développé des techniques pour la synthèse des LIs chloroaluminates à base de cation 1-alkylpyridinium, et 1,3-dialkylimidazolium. Le paramètre principal de cette voie de synthèse est la proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis.

En effet, il est possible que l'excès d'acide de Lewis puisse impliquer la formation d'autres espèces anioniques comme le montrent les équations suivantes :



Ce schéma réactionnel met en jeu les anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels que AlEtCl_2 , CuCl , SnCl_2 permettent, par la même méthode la synthèse de LIs. ⁶

I. 4. 2. b. Métathèse anionique

La première synthèse de LIs à l'aire et l'humidité à base de cation 1,3-dialkylmethylimidazolium (désigné parfois comme LIs de deuxième génération) a été rapporté par wilkes et al en 1992.

Cette préparation comprenait une réaction metathétique entre $[\text{EMIM}][\text{I}]$ et une série de sels d'argent (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , Ag_2SO_4 et $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$) dans le méthanol dans des mélanges eau/méthanol.

La très faible solubilité d'iodure d'argent de ces solvants permet sa séparation par simple filtration, et l'élimination des solvants permet d'isoler des LIs de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse des LIs miscibles à l'eau, mais elle est évidemment limitée par le cout relativement élevé des sels d'argent, et les grandes quantités de sous-produits solides.

Le **tableau-1-** représente les réactions d'échange d'anion qui ont été investiguées dans la préparation des LIs ces dernières années.

Il est à noter que les réactions d'échange d'anions peuvent être réalisées par des résines échangeuses d'anions. Wassercheils et al, suggèrent que cette méthode est la meilleure pour la synthèse de LIs de pureté très élevée. Cette alternative, bien qu'elle soit intéressante, n'est pas très répandue et les travaux qui mentionnent les échangeurs d'anion pour les préparations à grande échelle sont rares. ⁶

Sel	Source d'anion
[cation] [PF ₆]	HPF ₆
[cation] [BF ₄]	HBF ₄ , NH ₄ BF ₄ , NaBF ₄
[cation] [(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	Li[(CF ₃ SO ₂) ₂ N]
[cation] [(CF ₃ SO ₃)]	CF ₃ SO ₃ CH ₃ , NH ₄ [(CF ₃ SO ₃)]
[cation] [CH ₃ CO ₂]	Ag[CH ₃ CO ₂]
[cation] [CF ₃ CO ₂]	Ag[CF ₃ CO ₂]
[cation] [CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂]	K[CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂]
[cation] [NO ₃]	AgNO ₃ , NaNO ₃
[cation] [N(CN) ₂]	Ag[N(CN) ₂]
[cation] [CB ₁₁ H ₁₂]	Ag[CB ₁₁ H ₁₂]
[cation] [AuCl ₄]	HAuCl ₄

Tableau I. 1: Exemples de liquides ioniques préparés par métathèse anionique

I. 5. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

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

I. 5. 1. Point de fusion

Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des LIs sont : la distribution de charges sur les ions, la possibilité de liaison hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Vander-Waals.¹⁷

Concernant l'effet de l'anion sur le point de fusion, les études indiquent que dans le cas des LIs constitués de cations imidazolium combinés avec des anions TfO⁻ ou NTf₂⁻, de faibles valeurs de point de fusion sont mesurés. Ce constat est probablement attribué à une importante délocalisation de charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogènes¹⁸

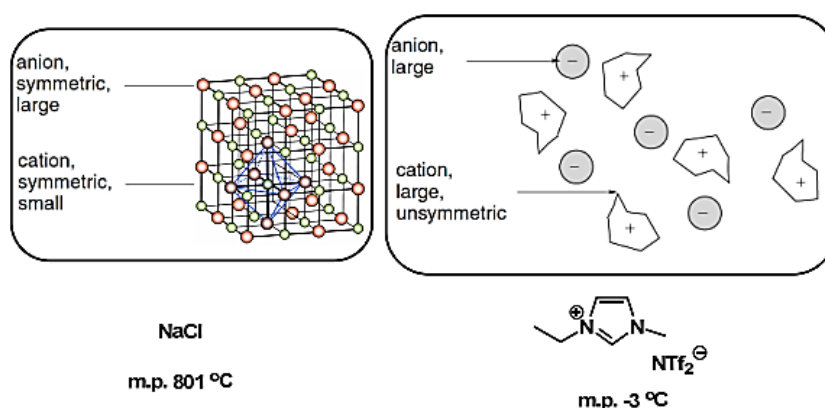
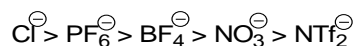


Figure 1. 5 : Différence de point de fusion entre un sel organique (liquide ionique) et un sel inorganique (NaCl)

I. 5. 2. Viscosité et densité

En tant que groupe, les LIs sont plus visqueux que la plupart des solvants moléculaires courants. En général, la viscosité des LIs 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.¹⁹

Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion, dans l'ordre :



Les densités de LI semblent être la propriété physique les moins sensible aux variations de température.

I. 5. 3. Solubilité

La solubilité de ces LIs dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium. Le **Tableau 2** donne qualitativement la solubilité de quelques LIs dans l'eau et certains solvants organiques. ²⁰

Liquide ionique		Solvant					
		eau	MeOH	ACN	THF	EtOAc	Acetone
EMIM	PF ₆ ⁻	M	M	-----	-----	-----	M
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M	-----	M	-----	-----	M
	CF ₃ CO ₂ ⁻	-----	-----	-----	M	PM	-----
	CF ₃ SO ₃ ⁻	IM	-----	-----	M	M	-----
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	IM	M	M	-----	-----	-----
BMIM	Cl ⁻	M	-----	-----	-----	-----	-----
	PF ₆ ⁻	IM	M	-----	-----	-----	M
	I ⁻	M	-----	-----	-----	-----	-----
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M	-----	M	-----	-----	M
	BF ₄ ⁻	M	M	-----	-----	M	IM
	CF ₃ CO ₂ ⁻	-----	-----	-----	M	M	-----
	CF ₃ SO ₃ ⁻	IM	M	M	-----	-----	-----
	(CF ₃ SO ₂)N ⁻	IM	M	M	-----	-----	-----

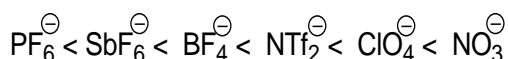
M : Miscible I : Immiscible PM : Partiellement miscible

Tableau I. 2: Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques

Les LIs ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère. ¹⁴

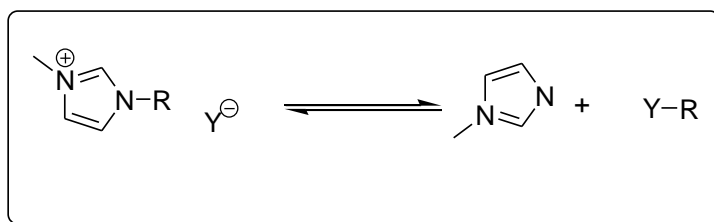
Cammarata et coll. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les LIs sont à l'état « libre » en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF₆⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻, ClO₄⁻, Tf⁻ et NTf₂⁻ avec des concentrations allant de 0,2 à 1.10⁻³ mol.L⁻¹. ²¹

La force des interactions hydrogène entre l'anion du LI et l'eau augmente suivant l'ordre :



I. 5. 4. Stabilité thermique

Dans la plupart des cas, les LIs présentent des stabilités thermiques remarquablement élevées, supérieures à 200 ° C. Une voie de décomposition du LI à base d'imidazolium, généralement très stable, est l'alkylation en retour de l'anion (**réaction 1**). ⁶



Réaction 1

La température à laquelle cette réaction se produit dépend le plus probablement de la nucléophilie de l'anion.

Il s'est avéré que les mesures initiales effectuées uniquement par DSC ne permettent pas de déterminer la stabilité thermique. L'analyse par ATG fournit une indication plus valable qui montre la perte de poids due à la distillation des agents alkylants volatils ou d'autres produits de décomposition. ²²

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 ²³. La stabilité thermique pour un LI 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 suivant ²⁴ :



I. 5. 4. Toxicité et biodégradabilité

La toxicité des LIs est l'un des paramètres les plus importants comptés tenus de leurs applications pratiques à l'échelle industrielle ^{25,26}

Des données précieuses ont été publiées. Ces données ont été collectées pour le processus de notification des LIs correspondants et représentent des exemples des classes de cations les plus courantes: EMIM, BMIM et ammonium (**tableau 3**).

	BMIM Cl	EMIM EtOSO₃	MTEOA MeOSO₃
Toxicité orale aiguë	Toxique	Pas dangereux	Pas dangereux
Irritation de la peau	Irritant	Non irritant	Non irritant
Irritant oculaire	Irritant	Non irritant	Non irritant
Sensibilisation	non sensibilisant	Non sensibilisant	Non sensibilisant
Mutagénicité	Non mutagénitique	Non mutagénique	Non muta génique
Dégradabilité biologique	Pas facilement dégradable	Pas facilement dégradable	Facilement biodégradable
Toxicité pour les daphnies	auto-toxique	Vraiment pas nocif	Vraiment pas nocif
Toxicité pour le poisson	Vraiment pas nocif	-----	Vraiment pas nocif

Tableau I. 3: La toxicité de quelque exemples de liquides ioniques

Ranke et coll démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. ²⁷ 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 ».

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. ²⁸

I. 5. 5. Polarité

La définition qualitative la plus simple est qu'un solvant polaire dissout et stabilise des solutés dipolaires ou chargés. Il est largement admis, bien que cela ne soit pas encore généralement démontré, que selon cette définition, les LIs seront des solvants hautement polaires. ²⁹

I. 6. Application des liquides ioniques

Il y a plus de vingtaine d'années les LIs ont été identifiés, dans le domaine d'électrochimie, pour but de découvrir une nouvelle source d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...). Depuis lors, leurs utilisations sont développées dans divers domaines de la synthèse organique et de la catalyse.

Les LIs sont largement utilisés en chimie comme solvants (solvants verts) qui ont un impact environnemental réduit. Cependant, grâce à leurs propriétés inhabituelles, leur utilisation originale comme procédés de séparation à émergée.

Dans la section suivante, on va citer des exemples d'applications de LIs dans les domaines d'électrochimie, la synthèse organique et catalyse, en chimie analytique et en chimie pharmaceutique.

I. 6. 1. Application en électrochimie

Les propriétés des LIs 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...).^{30,31}

Les LIs peuvent être utilisés comme électrolytes dans les systèmes solaires sensibilisés aux colorants. Cellules où de bonnes propriétés de transport pour les espèces d'iode sont nécessaires.³²

Les LIs peuvent être utilisés aussi comme électrolyte de batterie. Pour les applications de batterie il est souvent nécessaire d'employer des additifs avec le LI pour former une interface électrolytique solide couvrant l'électrode, protégeant ainsi le LI.³³

I. 6. 2. Application en chimie organique et en catalyse

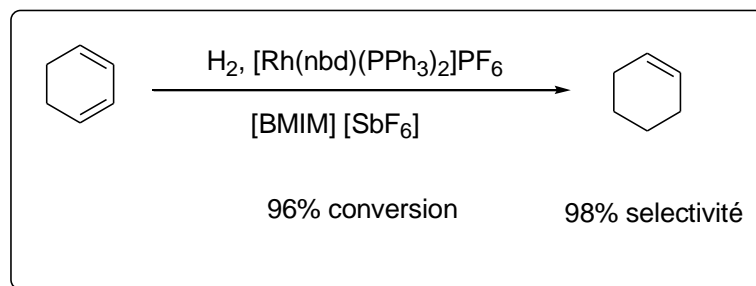
I. 6. 2. a. Application dans des catalyses à médiation par des métaux de transition³⁴

Les LIs peuvent dissoudre des composés organométalliques et fournir un milieu de coordination polaire aux catalyseurs à base de métaux de transition. Dans ce cas, les LIs sont utilisés en tant que solvants inertes ou co-catalyseurs.

Hydrogenation

L'hydrogénation diphasique catalysée par le $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ de 1-pentène dans des LIs $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ et $[\text{BMIM}][\text{SbF}_6]$ a été signalé pour la première fois en 1995 par Chauvin et ses collaborateurs. La vitesse de réaction dans le LI était cinq fois supérieure à celle obtenue en utilisant de l'acétone comme solvant.

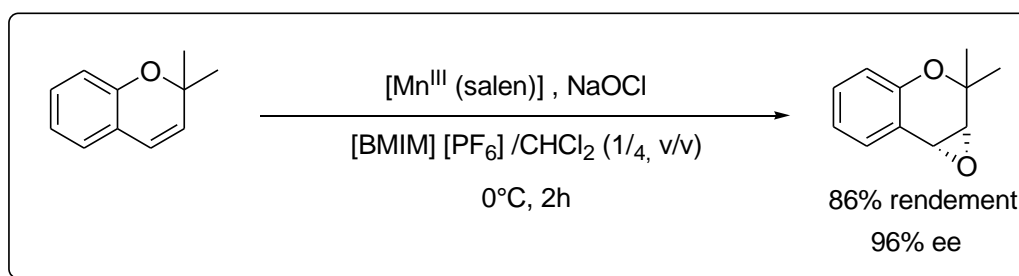
En outre, la solution de catalyseur dans le LI a été réutilisée sans perte significative de rhodium. Le groupe de Chauvin a également signalé une hydrogénation sélective du 1,3-cyclohexadiène en cyclohexène (sélectivité de 98% à 96% de conversion) en tirant parti du système réactionnel diphasique (**réaction 2**), la solubilité du 1,3-cyclohexadiène dans $[\text{BMIM}][\text{SbF}_6]$ est environ cinq fois supérieur à celui du cyclohexène.



Réaction 2

Oxydation

Une publication de Song and Roh est l'une des premières études sur les oxydations catalytiques dans les LIs. Dans cette étude, des époxydations asymétriques de Jacobsen-Katsuki ont été réalisées avec NaOCl dans $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ et ont été catalysées par un complexe chiral Mn (Catalyseur de Jacobsen) (**réaction 3**). Une nette amélioration de l'activité catalytique a été observée en ajoutant le LI au solvant dichlorométhane. Le LI contenant le catalyseur a été réutilisé dans quatre essais consécutifs sans perte de rendement significative; Cependant, après la 5ème manche, la conversion est passée de 83% à 53%. On pense que cette baisse de conversion est due à une dégradation du complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]$.

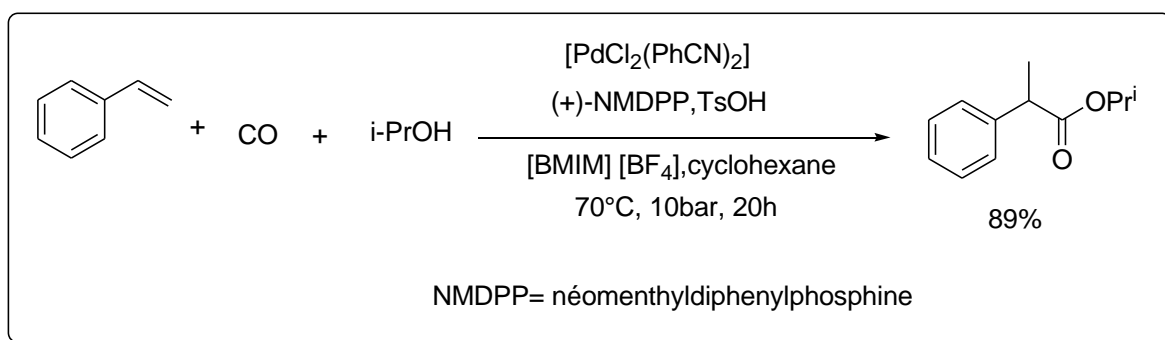


Réaction 3

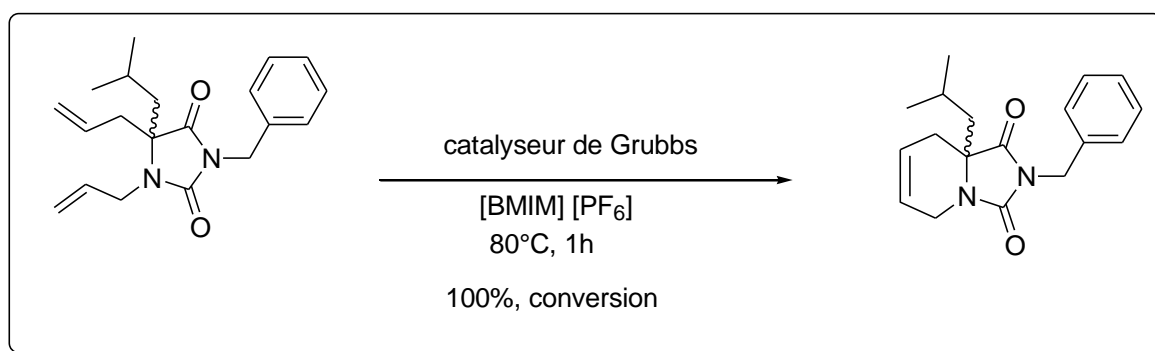
Alcoycarbonilation

Les réactions de carbonilation dans des LIs ont reçu beaucoup moins d'attention que les réactions analysées précédemment, catalysées par un métal de transition. Un exemple d'alcoycarbonilation du styrène catalysé par le palladium a été rapporté par Monteiro et collaborateurs (**réaction 4**).

Dans le milieu réactionnel [BMIM] [BF₄] / cyclohexane, le styrène a réagi avec de l'alcool isopropylique et du monoxyde de carbone pour former de l'isopropyl 2 phénylpropionate. En utilisant la (+) - néomenthylidiphénylphosphine [(+) NMDPP] comme ligand, le produit a été obtenu avec un rendement de 89% et une régiosélectivité de 99,5%, mais avec une très faible induction asymétrique (ee <5%).

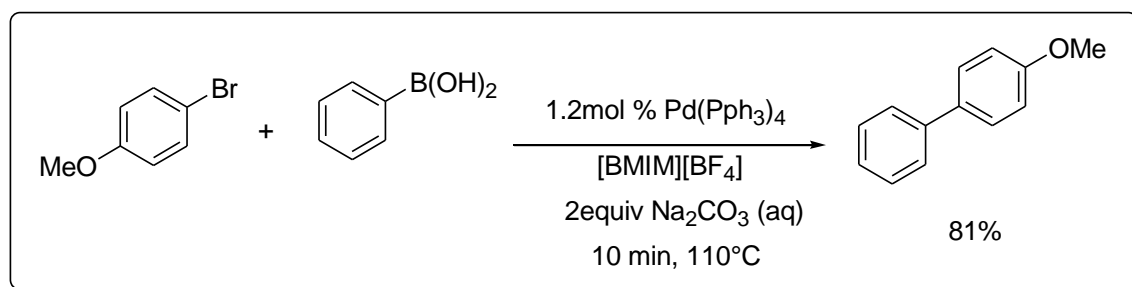
**Réaction 4****Métathèse de fermeture de cycle**

La métathèse de fermeture de cycle (MCR) est largement reconnue comme une méthode puissante pour créer des hétérocycles, des peptides sous contrainte et des produits naturels complexes. [BMIM] [PF₆] a été utilisé comme moyen efficace de métathèse de fermeture de cycle (MCR) induite par catalyseur de Grubbs (**réaction 5**). Après extraction du produit, le [BMIM] [PF₆] et le catalyseur au ruthénium ont été réutilisés pendant trois cycles. Des conversions élevées et une large tolérance au substrat ont été observées.

**Réaction 5**

Couplage croisé de Suzuki

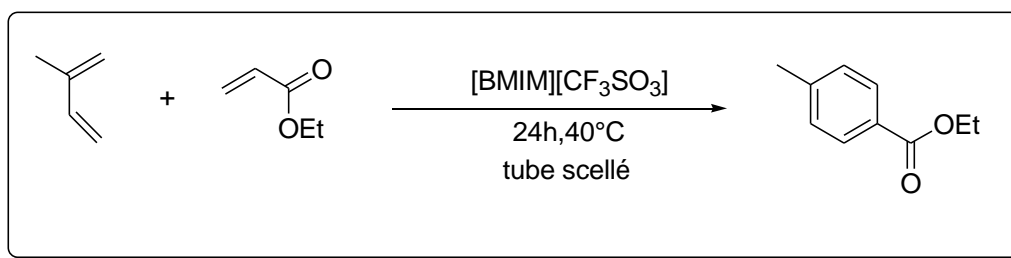
La réaction de couplage croisé de Suzuki est une autre méthode polyvalente pour générer de nouvelles liaisons carbone-carbone. Cependant, la réaction classique présente plusieurs inconvénients, tels que l'incorporation du catalyseur dans le produit, la décomposition du catalyseur et / ou une faible solubilité dans les réactifs. Afin de remédier à ces inconvénients, une étude de la réaction de couplage croisé de Suzuki catalysée par le palladium d'halogénures d'aryle avec des acides arylboroniques a récemment été menée dans le LI à température ambiante [BMIM][BF₄] (**réaction 6**). Des réactivités sans précédent ont été observées en plus de l'isolement facile du produit et de la récupération du catalyseur. Cette étude a mis en évidence plusieurs avantages du couplage croisé de Suzuki effectué dans des LIs, à savoir: (a) une augmentation significative de la réactivité est observée à une valeur réduite; concentration de catalyseur, en particulier pour les bromures d'aryle non activés; (b) l'homocouplage est évité; (c) la réaction peut être conduite sous air sans perte de rendement ni dégradation du catalyseur; et (d) des essais répétitifs peuvent être effectués sans perte d'activité du catalyseur.

**Réaction 6****Réaction de Diels-Alder**

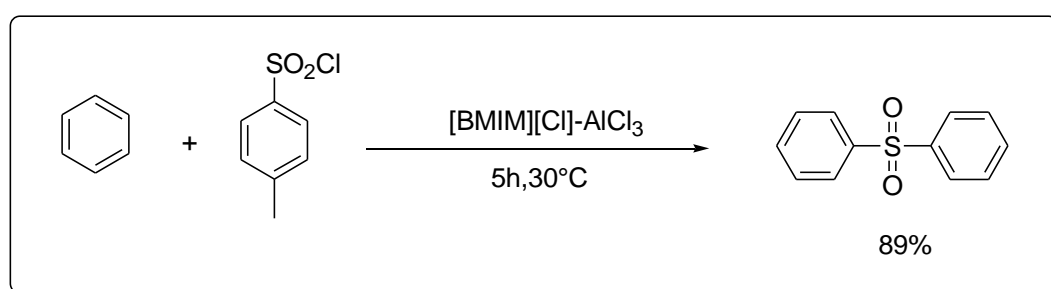
Des études ont montrés que des LIs pouvaient être utilisés dans ce type de réaction. Encouragées par ces découvertes, les réactions de Diels-Alder ont été conduites dans plusieurs autres LIs tels que [EMIM][PF₆], [EMIM][BF₄], [EMIM][CF₃SO₃], [BMIM][ClO₄], [EMIM][Cl] - AlCl₃, et [BMIM][CF₃SO₃].

Deux exemples de ces réactions sont illustrés dans les **réaction 7 et 8**

**Réaction 7**

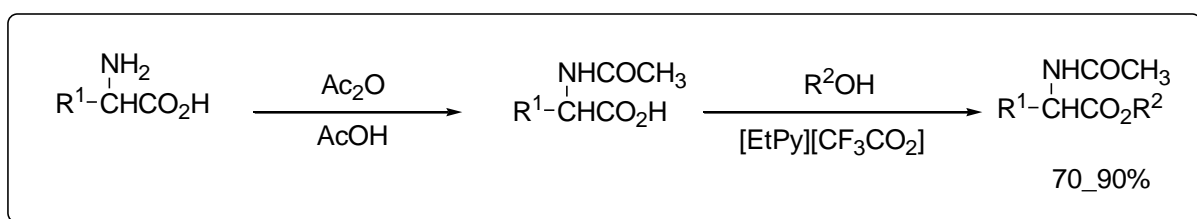
**Réaction 8****Réaction de Friedel ET Craft**

Un développement intéressant est l'utilisation du [BMIM [chloroaluminate] comme catalyseur acide de Lewis pour la sulfonylation de Friedel-Crafts du benzène et des benzènes substitués par du TsCl (**réaction 9**). –91% de rendement dans les conditions ambiantes.

**Réaction 9****Esterification**

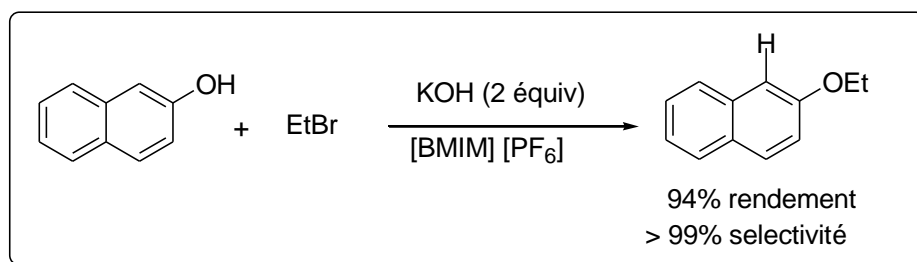
Des estérifications d'alcools et d'acides acétiques dans le chlorure de 1-butylpyridinium – aluminium (III) LI à température ambiante en tant que catalyseur « vert » ont été décrites par Deng et al. Des conversions et des sélectivités satisfaisantes ont été obtenues et la plupart des produits esters étaient facilement récupérables en raison de leur immiscibilité avec le LI.

Les esters d'acides aminés sont des intermédiaires très importants dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Ils sont généralement difficiles à préparer car les acides aminés existent sous la forme de zwitterions (ions dipolaires), dans lesquels le groupe carboxyle n'est pas sous la forme libre. Le groupe a mis au point une méthode efficace pour synthétiser des esters d'acides aminés en utilisant [EtPy] [CF₃CO₂] comme catalyseur « vert ». Ils ont généralement obtenu d'excellentes conversions pour les esters d'éthyle et d'isopropyle de nombreux acides (**réaction 10**).

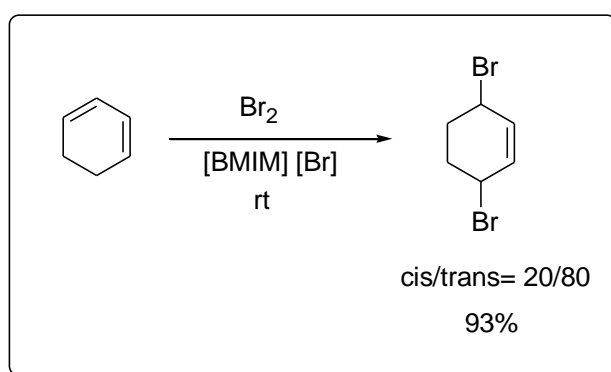
**Réaction 10**

Alkylation réégéoselective

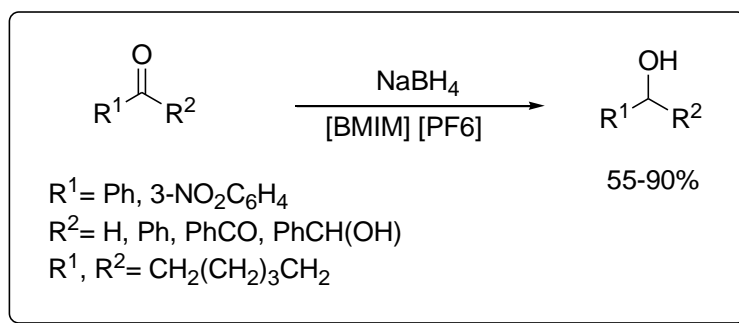
L'alkylation réégéoselective au niveau de l'hétéroatome de ces anions dépend du solvant et peut être obtenue en utilisant un solvant aprotique dipolaire tel que le DMF. En tant que solution de remplacement respectueuse de l'environnement, [BMIM] [PF₆] a été utilisé pour l'alkylation réégéoselective de l'hétéroatome de l'indole et du 2-naphtol (**réaction 11**). Parmi les avantages de ce procédé, citons le fonctionnement simple, l'isolement aisé du produit, l'absence de pression de vapeur du solvant mesurable, une réégéoselectivité élevée et le potentiel de recyclage du solvant.

**Réaction 11****Halogenation stéréoselective**

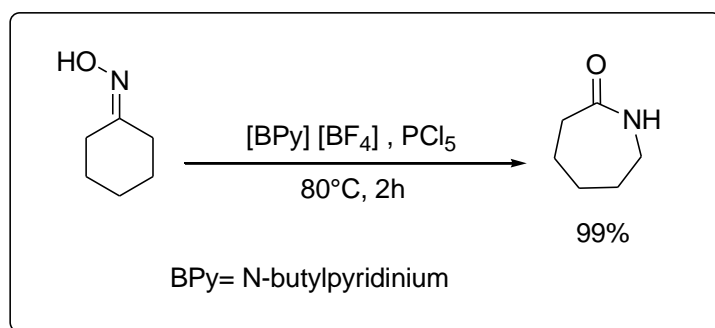
Plusieurs LIs - [BMIM] [PF₆], [BMIM] [BF₄], [BMIM] [Br], et [BMIM] [Cl] - ont été étudiés comme solutions de remplacement des solvants chlorés toxiques pour l'halogénéation stéréoselective des alcènes et des alcynes (**réaction 12**).

**Réaction 12****Réduction des aldéhydes et des cétones**

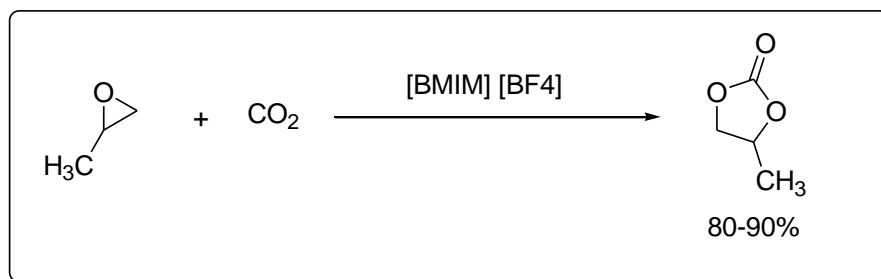
Howarth et al. ont étudié la réduction des aldéhydes et des cétones avec NaBH₄ dans [BMIM] [PF₆]. Dans cette étude, six aldéhydes et cétones courants ont été convertis en alcools correspondants avec des rendements modérés à élevés (**réaction 13**). Le LI a été recyclé et, dans certains cas, l'alcool produit a été distillé directement du liquide ionique.

Réaction 13**Réarrangement de Beckmann**

Dans une étude de Peng et Deng, le réarrangement de Beckmann catalytique de plusieurs cétooximes a été obtenu avec une conversion et une sélectivité satisfaisantes en sels de 1,3-dialkylimidazolium ou d'alkylpyridinium et des composés phosphorés (PCl_5 , POCl_3 ou P_2O_5) (**réaction 14**).

Réaction 14**Cycloaddition**

La cycloaddition de l'oxyde de propylène (PO) et du dioxyde de carbone a été réalisée dans des liquides ioniques à base de sels de [BMIM] ou de [BPy] et en l'absence de solvant organique. Des résultats optimaux ont été obtenus avec [BMIM][BF₄] comme catalyseur (**réaction 15**). Il a été constaté que les cations et les anions des LIs à la température ambiante exerçaient une forte influence sur l'activité catalytique, ainsi qu'une valeur molaire CO_2 / PO appropriée. Rapport était nécessaire pour la réaction. La conversion de l'oxyde de propylène augmentait avec la température de réaction, et le catalyseur LI était recyclé.

Réaction 15

I. 6. 3. Application en chimie analytique ³⁵

Les propriétés uniques des LIs, telles que : leur tension de vapeur négligeable, leur bonne stabilité thermique, leur viscosité modulable et leur miscibilité avec l'eau et les solvants organiques usuels, permettent leur utilisation dans les sciences séparatives.

I . 6. 3. a. Extraction

Dans une étude, M. Matsumoto et coll. ont examiné le remplacement des solvants organiques conventionnels par les LIs dans le cadre de la fermentation extractive du lactate.

Le bmimPF_6 a été employé avec succès pour l'extraction directe de l'ADN double brin. L'efficacité de l'extraction et les valeurs des coefficients de distribution ont indiqué que des traces d'ADN, à des niveaux inférieurs à $5 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$, peuvent être extraites, rapidement et quantitativement, tandis que la présence de protéines et d'espèces métalliques n'interfère pas sur les rendements d'extraction.

Dans d'autres études, les LIs ont démontré une grande affinité pour les hydrocarbures polycycliques par rapport aux solvants organiques classiques. Ainsi les LIs ont été présentés comme d'excellents solvants d'extraction soit par immersion directe soit par microextraction en phase liquide (LPME), couplée en ligne à une analyse par chromatographie en phase liquide (LPME-HPLC).

Dans le même esprit, la microextraction en phase solide (SPME), utilisant une couche de LI a été développée pour l'extraction du benzène et de composés analogues, présents dans des peintures commerciales.

L'utilisation de solutions aqueuses de LI à base de (BMIM), comme solvants pour la technique d'extraction par micro-onde (MAE) a également été rapportée, pour la première fois en 2007, lors de l'extraction de trans-resvératrol.

I . 6. 4. Application en chimie pharmaceutique

Au-delà de la fabrication des molécules, les LIs 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 LIs 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 LIs 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. ⁽³⁶⁾

Références bibliographiques

- (1) : E.Jobin, thèse de doctorat : Extraction d'actinides et de la lanthanides par des liquides ioniques fonctionnalisés ou nn, **2009**
- (2) : Erwan Durand, thèse de doctorat : Solvants de type eutectiques profonds, nouveaux milieux réactionnels aux réactions de lipophilisation biocatalysées par les lipases, **2013**
- (3) Hour.Krajian, Nadine.Mofaddel, Paul-Louis.Desbène : Liquides ioniques et sciences analytiques, revue spectra analyse N°268, Juin-Juillet, 34-41 **2009**
- (4) 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
- (5) Patricia C. Marr and Andrew C.Marr, Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, Green Chem., (**2016**), 18, 105–128
- (6) P.Wesserchield, T.Welton, Ionic liquids in synthesis, Wiles-VCH :Weirheim, **2003**.
- (7) S.V.Dzyuba, R.A.Bartsch, Journal of Heterocyclic Chemistry, **2001**, 38, 265-268
- (8) A.K.Burrell, R.E.Del Sesto, S.N.Sheila, N.Baker, T.M.McCleskeya, G.A.Bakerb, Green Chemistry, **2007**, 449–454
- (9) Docherty.K.M & Kupla,Jr ,C.F, Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, Green chemistry, **2005**, 7(4), 185-189
- (10) 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
- (11) J.Sun, M.Forsyth, D. R. MacFarlane, Journal of Physical Chemistry B **1998**,102, 8858-8864
- (12) H.Matsumoto, H.Kageyama, Y. Miyazaki, Chemical Communications, **2002**, 16, 1726-1727
- (13) Baudequin C., Baudoux J., Levillain J., Cahard D., Gaumont A.-C., Plaquevent J.-C., « Ionic liquids and chirality : opportunities and challenges », *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, p. 3081.
- (14) A.Berthod,S.Cardá-Broch, l'actualité chimique,**2004**,24.
- (15) J.S.Wilkes, A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. Green Chem; 4, **2002**, 73-80
- (16) W.Bouhassoun, mémoire de master : synthèse d'un liquide ioniquesulfate et application dans l'extraction de la (III),**2006**, Université ABOUBEKR BELKAID ,tlemcen
- (17) A.R.Katriky, R.Jain, J.R.Lomaka, R.Petrukhim, M.Karelson,A.E.Viser, R.D.Roger,Chem.Inf.Comput.Sci.**2004**,42,225.
- (18) J.M.Pringle, J.Golding, K.Baranyai, C.M.Eosyth, G.B.Deacon, J.L.Scott, D.R.MacEarlane, NewJ.Chem.**2003**,27,1504-1510.

- (19) L.Wu, S.H.Lee and T.Endo, *Bioresour, Technol*, **2013**, 140, 90-96
- (20) 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
- (21) L.Cammarata, S.G.Kazarian, P.A, Salter.T.Welton, *Phy.Chem.Phy.2003*, 3, 5192.
- (22) 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
- (23) 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
- (24) H.Ngo, K.Lecompte, L.Hargens, A.Mcewew, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochem.Acta*, **2000**, 357-358, 97-102
- (25) H.Tadesse and R.Luque, *Energy Environ, Sci*, **2011**, 4, 3913-3929
- (26) S.Stolte, M.Matzke, J.Arning, A.Boschen, W.Pitner, U.Welz-Bierman, B.Jastorff and J.Ranke, *Green Chem*, **2007**, 9, 1170, 1179
- (27) I.Rank and coll , Biological effects of ilidazolium ionic liquids with varising chain lenth inacute vibrio Fisheri and WST -1 cell viability essay . *Ecotoxicology and Environmental safety* ,88,(**2004**),398-404.
- (28) M.H.Fatemi and P.Izadiyan, *Chemosphere*, **2011**, 8, 553-563
- (29) T.Welton , Room temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis , *Chem , Rev .* **1999**,99,207-2038.
- (30) N.V.Plechkova and K.R.Seddon, *Chem. Soc. Rev*, **2008**, 37, 123.
- (31) 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.
- (32) 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.
- (33) H.Niedermeier and coll . Mixtures of ionic liquids . *Chem ,Soc,Rev.***2012**,41,7780-7802.
- (34) H.Zhao,S.M.Malhorta, Application of ionic liquids in organic synthesis, *AldrichimicaActa*.35,No.3.**2002**, 75-83
- (35) H. Kajjam, N.Moufaddel,P.L.Desbène, *liquides ioniques et science* .
- (36) Hachemi Chahrazed, Lazizi Loubna, Mémoire de Master: Influence des liquides ioniques sur la polymérisation de l'aniline, **2017**, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie.

Chapitre II :

***Les Liquides
Ioniques
Dicationiques***

II. 1. Généralités

Les propriétés des LIs sont influencées par la variation du couple cation / anion.¹ Plusieurs types de LIs existent en fonction du nombre de cations et d'anions, par exemple des LIs monocationiques et des LIs dicationiques.

Les LIDs sont constituées de deux groupes de tête reliés par un espaceur rigide ou flexible et de deux monoanions. Ces composés sont intéressants car le nombre de combinaisons possibles de cations et d'anions dans les LIDs est plus grand que dans les LI monocationiques.² plusieurs chercheurs se sont concentrés sur cette classe de LIs :

N.Rezki et al ont utilisés des nouveaux LIDs englobant des conjuges pyridinium hydrazone phenoxy en tant qu'agents antimicrobiens visant diverses souches microbiennes hautement résistantes,³ M.G. Montalbán et al. ont synthétisés et caractérisés des liquides ou de sels fondus ioniques monocationiques et dicationiques⁴, S.M.Alavi et al ont fait une étude de structures et de liaisons hydrogènes de LIDs contenant du bore et sans halogène, à base d'imidazolium⁵, X.Mei et al ont synthétisés des nouveaux LIDs et étudié leurs propriétés électrochimiques.⁶

La capacité de fonctionnalisation des LIDs permet de concevoir des structures en ce qui concerne les cations, pour obtenir des propriétés significatives basée sur des taches chimiques spécifiques. En particulier, les LIDs à base d'imidazolium et de pyrrolidinium présentaient diverses propriétés physicochimiques prometteuses dans de nombreuses applications.⁷

Les LIDs peuvent être classés en tant que LIs homoanioniques dicationiques et LIs hétéroanioniques dicationiques. Ces LIDs peuvent en outre être classés en LIDs symétriques et dissymétriques.⁸

II. 1. 1. Liquides ioniques dicationiques homoanioniques

Les LIDs homoanioniques sont composés de dications et deux anions identiques. La section suivante traite des LIDs homoanioniques symétriques et dissymétriques.

II. 1. 1. a. Liquides ioniques dicationiques symétriques (gémisés)

Ils peuvent être synthétisés en joignant deux cations généralement identiques tels que l'imidazolium ou le pyrrolidinium, qui peuvent contenir une chaîne cyclique ou aliphatique, via un espaceur rigide ou flexible.

Quelques exemples de LIDs symétriques sont montrés à la **figure 1**. Ils représentent plusieurs avantages par rapport aux LI monocationiques classiques en termes de stabilité thermique et de volatilité, ainsi que de tenabilité des propriétés physiques et chimiques.⁹

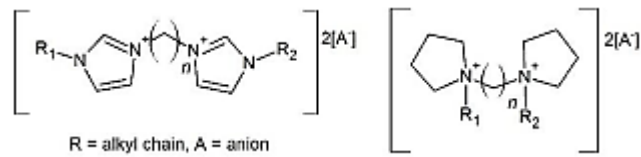


Figure II. 1: Exemple de LIDs symétriques

Par conséquent, ils ont un bon potentiel pour être utilisés comme lubrifiants, solvants pour utilisations à haute température, phases stationnaires de chromatographie en phase gazeuse, milieux de séparation et catalyseurs pour les réactions d'estérification et de transestérification.¹⁰

II. 1. 1. b. Liquides ioniques dicationiques dissymétriques

Les LIDs dissymétriques, sont un autre type de LIDs qui comportent différents groupes de cations qui sont également liés par l'intermédiaire d'un espaceur tel qu'une chaîne alkyle.¹¹

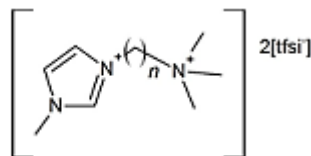


Figure II. 2: Structure de LIDs dissymétriques à base d'imidazolium et d'ammonium

II. 1. 2. Liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques

Ce sont des LIDs symétriques ou dissymétriques (par rapport au cation) qui ont deux anions différents.

II . 2. Synthèse des Liquides ioniques dicationiques

De nombreux chercheurs ont signalé la synthèse de LIDs à base d'imidazolium par diverses méthodes présentant leurs avantages et leurs inconvénients. Après avoir observé diverses méthodes, la principale limite est le temps consacré à la synthèse et à la fastidieuse procédure.¹²

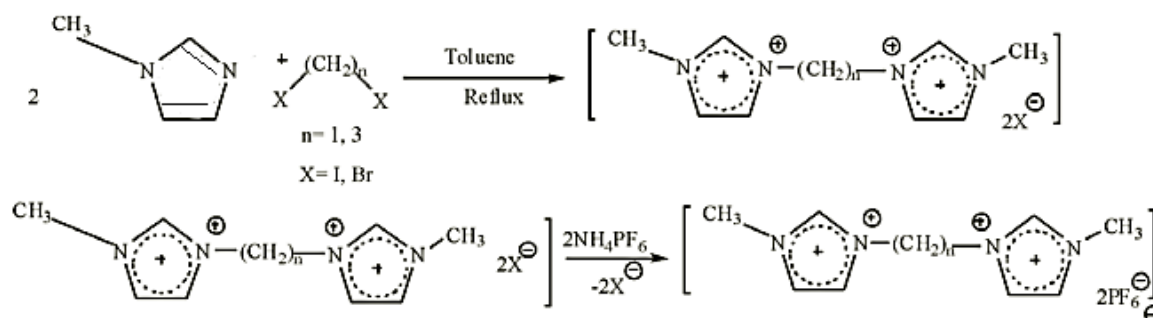


Figure II. 3 : Synthèse de LIDs à base d'imidazolium

En 2010, Chang et ses collaborateurs ont synthétisé une série LIDs dissymétriques hétéroanioniques en portant le groupe pyridine avec des composés aromatiques ou aliphatiques ces Lis comprend : l'addition d'un espaceur de chaîne alkyle par réaction de la pyridine avec le 1,3-dibromopropane, l'échange d'anions avec KPF_6 ou $LiNTf_2$ et l'ajout d'un second groupe de tête aromatique ou aliphatique.¹³

En 2007, Ding et ses collaborateurs ont synthétisé un LID à base d'imidazolium contenant un groupe alkyle substitué de 14 carbones de long. où il avait été synthétisé par une réaction d'élimination de sels d'ammonium quaternaire substitués. Le processus de synthèse implique quatre étapes consécutives, comme indiqué sur la **figure 4**.¹⁴

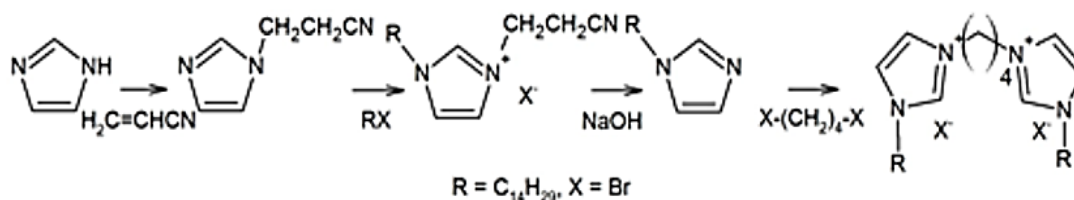


Figure II. 4 : Processus de synthèse de bromure de 1,4-bis(3-tetradecylimidazolium-1-yl)butane

En 2014 Haddad et al. Ont synthétisés une nouvelle classe de LIDs pour des applications électrochimiques à haute température. Les synthèses sont basées sur une réaction de dialkylation de N-alkylpipéridine suivie d'un échange d'anions. La synthèse générale des Lis étudiés est illustrée dans le **figure 5**.

Les synthèses sont basées sur l'échange d'anions du bromure à l'hexafluorophosphate. Les conditions de réaction des pipéridiniums dicationiques substitués et les rendements obtenus sont résumés dans le **tableau 1**. La synthèse du bromure de bis-méthyl pipéridinium butylidène est prise à titre d'exemple pour les descriptions expérimentales. ¹⁵

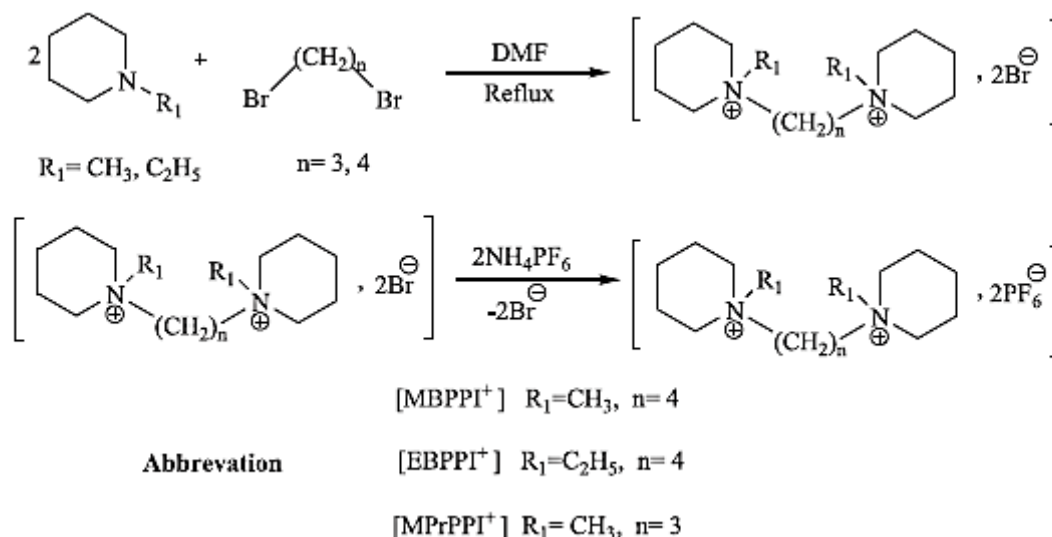


Figure II. 5 : Schéma de synthèse générale de LIDs à base de pipéridinium

LIs	Chaîne littéraire alkyle	Temps (h)	Rendement %
[(CH ₃ PPI ⁺) (CH ₂) ₄]	Br (CH ₂) ₄ Br	6	73
[(CH ₃ PPI ⁺) (CH ₂) ₃]	Br (CH ₂) ₃ Br	4	81
[(C ₂ H ₅ PPI ⁺) (CH ₂) ₄]	Br (CH ₂) ₄ Br	7	74

Tableau II. 4: Conditions de réaction utilisées pour la synthèse de bromures LIDs à base de pipéridinium

En 2008, Zhang et ses collaborateurs ont synthétisé deux LIDs dissymétriques à la fois d'imidazolium et d'ammonium aliphatique en tant qu'additifs électrolytiques potentiels appliqués aux batteries secondaires au lithium. Les LIDs dissymétriques ont été synthétisés en faisant réagir du méthyl imidazole avec du bromure de bromoéthyl triméthyl ammonium ou du bromure de bromopentyltriméthylammonium, puis en échangeant des anions avec Li NTf₂ pour obtenir le 1-(3-méthylimidazolium-1-yl) éthane-(triméthylammonium) imide], MIC2N111- (NTf₂)₂ sous forme d'un solide blanc et de 1-(3-méthylimidazolium-1-yl) pentane (triméthylammonium) bi [bis (trifluorométhanesulfonyl) imide], MIC5N111- (NTf₂)₂ sous une forme de liquide jaune clair. La structure des LIs est illustrée dans la **figure 6**, avec n = 2,5. ^(11,14)

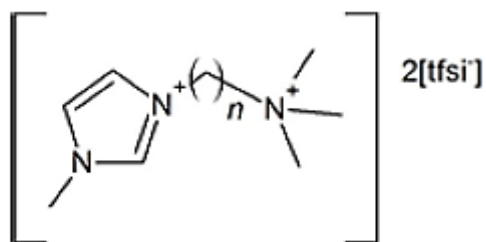


Figure II. 6 : Structure de LIDs dissymétriques à base d'imidazolium et d'ammonium (Zhang et al)

Baltazar et al ont synthétisé des séries de LIs de quatre classes : LIs monocationiques dissymétriques ; LIs monocationiques symétriques ; LIDs avec des chaînes latérales butyle ou méthyle et LIDs à chaînes latérales décyles.

Les LIDs avec des chaînes latérales butyle ou méthyle ont été synthétisées en mélangeant le 1-butylimidazole ou 1-méthylimidazole avec le dibromoalcane approprié. De l'isopropanol a été ajouté pour assurer la miscibilité de tous les produits de départ.

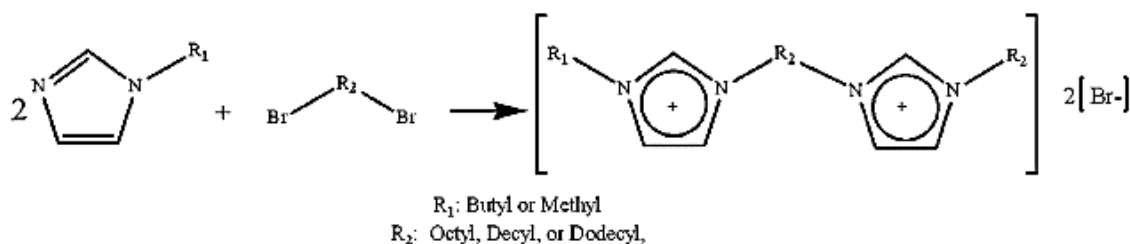


Figure II. 7 : Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales butyle ou méthyle

La synthèse de LIDs à chaînes latérales décyles (c'est-à-dire des LI possédant des chaînes de liaison butyle et dodécyle séparant les dication avec des groupes décyle sur la position trois du cation imidazolium) était un processus en deux étapes après une légère modification de la Procédure décrite par Nakajima et Ohno.

16

La réaction de métathèse anionique a été réalisée en faisant réagir 1 équivalent de ce produit avec 2 équivalent de 1-bromodécane dans l'isopropanol. ¹⁷

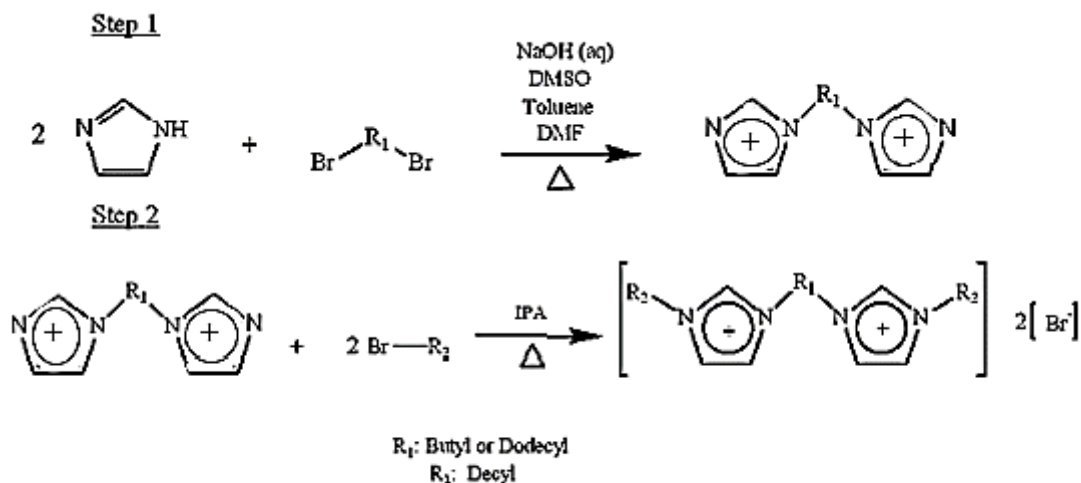


Figure II. 8 : Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales décyle

En 2018, une série de LIDs à base de bromure d'imidazolium, dont quatre n'avaient jamais été signalés auparavant (7, 10-12), variant à la fois en longueur de leur alkyle (de C3 à C6) et en longueur du substituant sur le noyau imidazolium (1-méthyle, 1-butyle et 1-hexyle) ont été synthétisés par Guglielmer et al (**Figure 6**).¹⁸

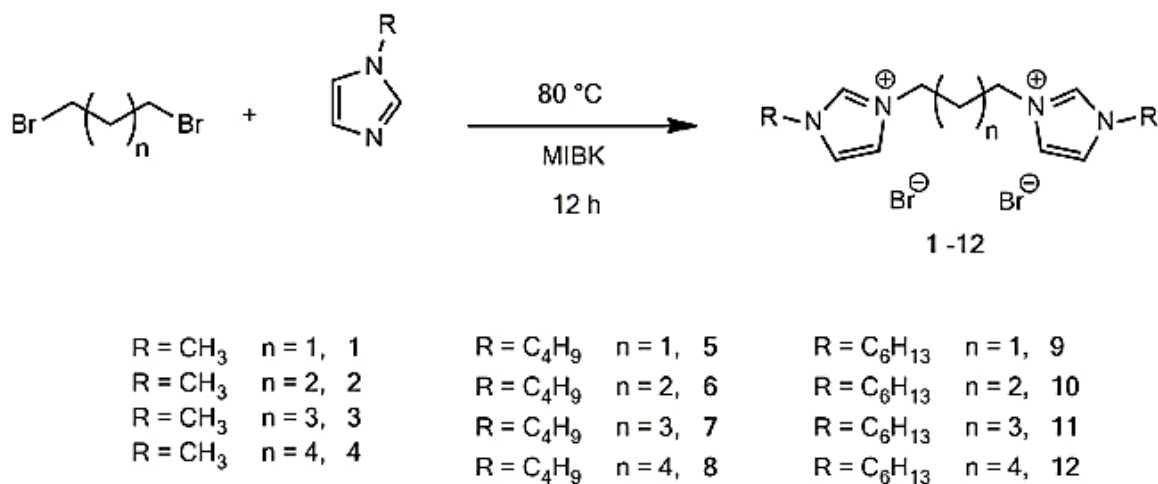


Figure II. 9: Structure de dibromure de LIDs synthétisés par Guglielmer et al

La réaction de Menshutkin généralement utilisée entre le 1-alkylimidazole sélectionné et le 1, n-dibromoalcane approprié a été réalisée dans du toluène dans les premières expériences,¹⁹ Cependant, le toluène a ensuite été remplacé par la (MIBK), conformément à un protocole déjà testé dans le cas des IL monocationiques,²⁰ sans observer de baisse de rendement. MIBK a des impacts aquatiques et atmosphériques moins importants que le toluène selon le Guide de durabilité des solvants de GSK ²¹

II. 3. Propriétés des liquides ioniques dicationiques

Etant donné que le nombre de combinaisons possibles de cations et d'anions dans les LIDs est supérieur à celui des LIs monocationiques, une variabilité plus grande des propriétés des LIDs serait possible. (22)

En 2005, Armstrong et ses collaborateurs ont étudié les relations structure-propriétés en synthétisant 39 LIDs à base d'imidazolium et de pyrrolidinium. Les cations étaient liés à une chaîne alkyle (de 3 à 12 atomes de carbone) et ont donc réagi avec quatre anions traditionnels différents (Br, NTf₂, BF₄ et PF₆). **La stabilité thermique** de ces LIs dans la gamme de -4 à > 400 ° C s'est avérée supérieure à celle de la plupart de leur homologues monocationiques. De plus, une diminution du point de fusion a été observée lorsque des chaînes alkyles plus longues étaient utilisées comme espaceur,

En revanche, **la densité** des LIDs diminuait avec l'augmentation de la chaîne alkyle. Cependant, la longueur de la chaîne alkyle (espaceur) ne donnait pas un effet significatif sur **la tension superficielle** des LIDs. Au lieu de cela, l'augmentation de la longueur du groupe alkyle substitué sur les cycles imidazolium a entraîné une diminution de la tension superficielle des LIDs. Alors que **la solubilité** des LIDs dans l'eau et l'heptane tend à être similaire à celles des LIs monocationiques, à l'exception d'un cas dans lequel le dication était très hydrophobe. (23)

En 2011, Shirota et ses collaborateurs ont comparé la densité, les propriétés thermiques (point de fusion, température de transition vitreuse et température de décomposition), la viscosité et la tension superficielle entre les LIDs et monocationiques à base d'imidazolium à quatre anions ([NTf₂]⁻, [NPF₂]⁻, [BF₄]⁻ et [NO₃]⁻).

Lorsqu'une comparaison équitable (mêmes anions et cations avec le groupe de liaison alkylène / groupe alkyle correspondant) a été faite, les caractéristiques remarquables des propriétés physiques des LIDs par rapport aux LIs monocationiques comprenaient:

La densité était élevée. La température de transition vitreuse et le point de fusion étaient élevés, ils étaient thermiquement stables, la tension superficielle était grande, la viscosité était élevée. (22)

Les propriétés des LIDs synthétisés par Ding et ses collaborateurs en 2007 ont été comparées à celles des LIs monocationiques avec une longueur similaire de groupe alkyle substitué. Il a été constaté que le LID possédait une stabilité thermique supérieure, des valeurs de **concentration critique en micelles (CMC)** inférieures. **La solubilité** des LIs monocationiques et dicationiques dans neuf solvants différents a également été étudiée. Il a été constaté que les deux composés n'étaient pas miscibles avec des solvants de faible polarité, tels que le toluène, le cyclohexane, l'acétate d'éthyle et l'éther de pétrole, mais miscibles dans le méthanol, l'acétonitrile et le chloroforme. Cependant, le LID a une solubilité inférieure dans l'acétone et dans l'eau par rapport à celle de LI monocationique. Cela pourrait être dû à la nature plus hydrophobe de LID ²⁴

En 2011, Chang et ses collaborateurs ont synthétisé à nouveau divers LIDs symétriques et dissymétriques, contenant des anions tétrachlorocobaltate (II) ou tétrachloromanganate (II). Les LIs contenant les anions tétrachlorocobaltate (II) étaient sous forme de solide bleu, tandis que les LIs contenant les anions tétrachloromanganate (II) étaient sous forme de solides blancs.²⁵

Dans l'étude, les LIDs se sont révélés solubles dans les solvants polaires tels que l'eau et le méthanol. En suivant l'ordre des dications, le point de fusion de ces liquides ioniques a été affecté:

Triphénylphosphinium > pyridinium > imidazolium et des LIDs symétriques > LIDs dissymétriques.²⁶

Pour les propriétés thermiques, la stabilité thermique de ces LIDs, affectées par différents cations, suit l'ordre croissant suivant :

ammonium < pipéridinium < imidazolium < pyrrolidinium.

Alors que pour l'effet anionique, les LIDs contenant $\text{PF}_6^- / \text{Br}^-$ ont une stabilité thermique supérieure à celle de $\text{NTf}_2^- / \text{Br}^-$, Cela pourrait être dû à une plus grande nucléophilie de l'anion bromure pour attaquer la double liaison électrophile $\text{S} = \text{O}$ dans l'anion NTf_2^- lors de l'étape initiale de perte de poids à température élevée.

(25)

II. 4. Applications des liquides ioniques dicationiques

Les LIDs sont des **catalyseurs** promoteurs pour la réaction d'estérification. Ils sont également été largement utilisé dans divers domaines scientifiques en raison de leur stabilité thermique élevée, d'une large gamme de température de l'état liquides et de leurs **activités biologiques** telles que les activités antivirales, antifongiques et anticancéreuses. Les liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium et de pyrrolidinium présentaient diverses propriétés physicochimiques prometteuses dans de nombreuses applications. ¹

II. 4. 1. Matériel de séparation

La diminution de la valeur calorifique des flux de gaz naturel contribue au réchauffement de la planète et au changement climatique. Plusieurs méthodes de séparation du CO₂ ont été explorées, notamment le bouclage chimique, l'absorption chimique et physique, l'adsorption de solides, et la séparation membranaire.

Le procédé de membrane liquide supporté classique présente plusieurs inconvénients, tels que l'évaporation de liquide, la sélectivité instable et le flux à travers la membrane. Les liquides ioniques dont la volatilité est négligeable deviennent le principal objectif de la technologie à membrane liquide assistée. ²⁷

L'application du **SILM** (Une membrane liquide ionique sur support à base d'imidazolium monocationique) ,conduit à une sélectivité élevée en CO₂ / CH₄ de 25 à 45 et de 100 à 120, respectivement. Shahkaramipour a appliqué le SILM dicationique à base d'imidazolium pour la séparation CO₂ / CH₄ et l'a comparé au SILM monocationique à base d'imidazolium comme référence. Les résultats montrent que les SILM à base de dicationique présentent des valeurs de perméabilité et de sélectivité au CO₂ / CH₄ plus faibles que les SILM à base monocationique en raison de leur viscosité plus élevée. ²⁸

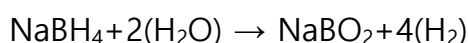
II. 4. 2. Catalyseur

Hydrolyse

L'hydrogène a un potentiel élevé en tant que vecteur d'énergie, avec une densité d'énergie trois fois supérieure à celle du pétrole ²⁹.

Il peut être stocké sous forme d'hydrogène moléculaire dans des réservoirs et des récipients, sous forme d'hydrogène atomique ou sous forme d'ion hydruure dans des composés protides tels que les borohydrures. Le borohydruure de sodium a beaucoup attiré l'attention en tant que matériau de stockage d'hydrogène potentiel, car il est stable dans l'air sec et facile à manipuler ³⁰.

L'hydrolyse du borohydruure de sodium pour former de l'hydrogène pourrait être réalisée par décomposition catalytique, comme suit :



Chinnapan et al ont étudié l'application de LIDs à base de pyridinium, à savoir le 1,1'-hexane-1,6-diylbis (3-méthylpyridinium) tétrachloronickel ([C₆ (Mpy)₂] [NiCl₄]) en tant que catalyseur entre deux types d'anions

halogénures métalliques qui sont $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ et $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse du borohydrure de sodium et comparés au nickel bore conventionnel (NiB) ³¹.

Ils ont découvert que le nouveau synthétisé $([\text{C}_6(\text{Mpy})_2][\text{NiCl}_4])$ génère une plus grande quantité d'hydrogène bien que la teneur en nickel soit 7 fois inférieure à celle d'un catalyseur au NiB conventionnel. Le catalyseur peut être réutilisé au moins cinq fois et génère 5048 ml d'hydrogène en 23h ³²

Le catalyseur pour le procédé d'hydrolyse est bénéfique pour la production continue d'hydrogène mais présente un inconvénient en terme de difficulté pour arrêter la réaction de fourniture d'hydrogène sur demande.

33

Production de biodiesel

Le biodiesel est un carburant sûr, renouvelable, non toxique, biodégradable et beaucoup moins polluant pour l'environnement que le diesel conventionnel. La voie de synthèse la plus courante dans la production de biodiesel est la transestérification des triglycérides (TG) et l'estérification des acides gras libres (FFA) avec de l'alcool qui est normalement du méthanol ou de l'éthanol.

Les LIs respectueux de l'environnement sont devenus des bons catalyseurs pour cette synthèse leurs propriétés de miscibilité et de solvation peuvent être ajustées en modifiant simplement le cation et l'anion résultant en une polarité différente. ³⁴ Leur potentiel dans le biodiesel est évident, car les études sur le rôle des LIs en tant que catalyseur, co-catalyseur, solvants et solvants eutectiques profonds (DES) pour la production de biodiesel ne cessent d'augmenter chaque année. ³⁵

En 2011, Fang a synthétisé une série de LIDs à base d'ammonium avec groupe dialkylsulfonique et HSO_4^- anion, et a comparé leurs performances en tant que catalyseur avec les LIs monocationiques. Le meilleur acide dicationique était l'hydrogénosulfate d'éthylène éthylènediammonium acide éthylènediammonium de N,N,N',N'-tétraméthylN. Ils ont découvert que l'utilisation de LID comme catalyseur entraînait une augmentation de 11% de la conversion (LIDs: 95%, LI monocationique: 85%).³⁶

Après cela, Chang a amélioré les performances en modifiant la structure des LIs synthétisées par Fang. La chaîne alkyle longue ajoutée (C12) a été ajoutée au résultat, ce qui a entraîné une conversion de 87% avec une quantité de LI 10 fois plus faible. Changer l'anion en p-CH₃ (C₆H₄) SO₃⁻ a également augmenté la conversion à 93,5%. L'ajout de la longue chaîne alkyle et de la structure anionique encombrante a favorisé l'estérification en raison d'un effet de « transfert de phase » où la micelle peut se former. La formation de micelles facilite le transfert de masse dans le système réactionnel. Les structures de ces LIDs à base d'ammonium de Fang et. Al et Chang sont illustrés à la **figure 5**.³⁷

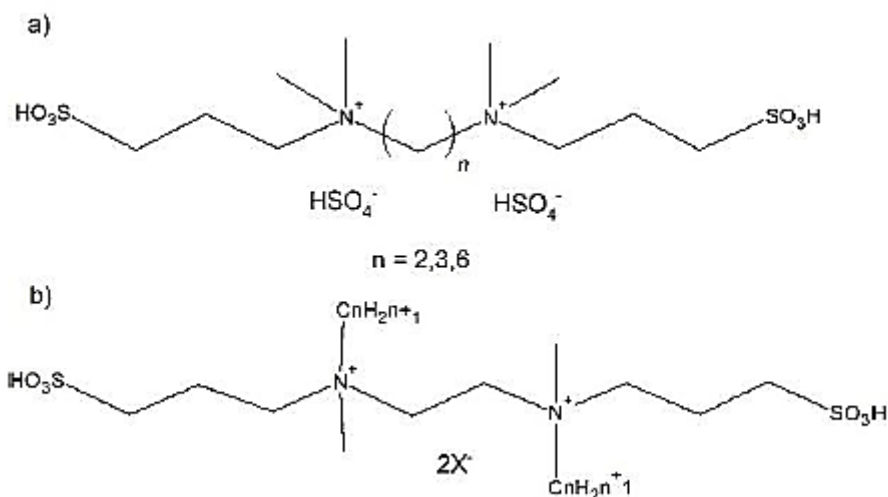


Figure II. 10 : Structure de LIDs synthétisés par a) Fang et al b) Chang et al

D'autre part, Aghabarari a utilisé le catalyseur à base de sulfate acide 4-sulfobenzylimidazolium comme catalyseur et a obtenu une conversion à 95% à la température de 50 ° C. Par ailleurs, Ghiaci a adopté un LID plus long en ajoutant un groupe sulfobenzyle des deux côtés du cation, comme le montre la **figure 11**.

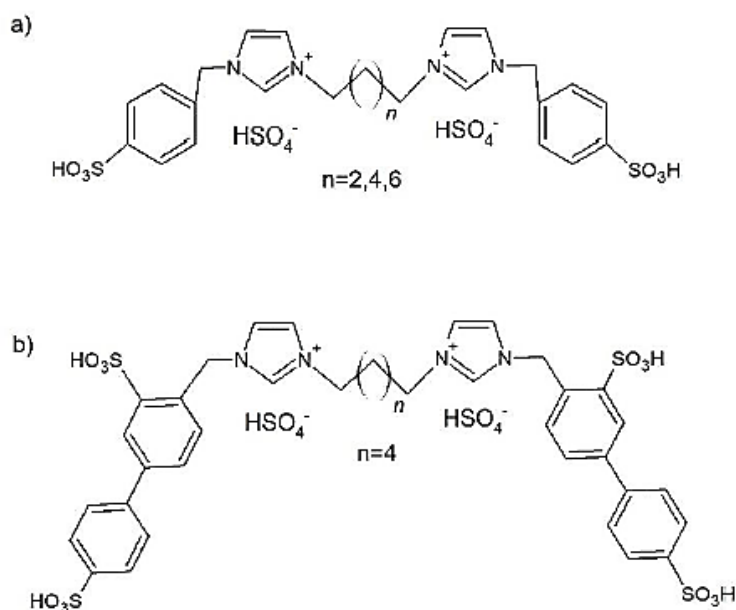


Figure II. 11: Structure de LIDs synthétisés par a) Aghabarari et al b) Ghiaci et al

L'ajout du groupe sulfobenzyle a doublé le site actif de la réaction d'estérification, qui devrait théoriquement améliorer la conversion du biodiesel. Cependant, l'estérification catalysée par leurs LID présente une performance légèrement inférieure à une température plus élevée et une quantité plus élevée de méthanol et de LI par rapport aux LIDs de Aghabarari et al.^{38,39}

Estérification de l'acide carboxylique

Les procédés d'estérification sont largement utilisés dans l'industrie pour une variété de produits finaux souhaités tels que les acides gras, les peintures, les arômes, les parfums, les monomères, les polymères, les plastifiants et les agents médicinaux.⁴⁰

Classiquement, les réactions d'estérification sont habituellement catalysées par des acides minéraux, des acides de Bronsted, des acides de Lewis, des résines échangeuses d'ions et des zéolithes. Cependant, le catalyseur traditionnel fait face à plusieurs inconvénients tels que les acides minéraux sont extrêmement corrosifs et nécessitent un effort important pour les éliminer et les neutraliser avec une énorme quantité de base à la fin.⁴¹

En outre, les catalyseurs traditionnels sont également coûteux, toxiques, complexes, peu acquis, volatiles et difficiles à séparer des produits.⁴²

En général, les LIDs pouvaient catalyser la réaction d'estérification à basse température (25 à 72 ° C) en un temps plus court (18 min à 2,5 h) avec un rendement satisfaisant (91 à 93%) par rapport aux IL monocationiques (température 80 à 90 °, temps 2 h, rendement 87-96%).⁴³

Les LIDs se sont révélés essentiels dans les domaines de **la catalyse**⁴⁴, des **cellules solaires**⁴⁵, des **lubrifiants**⁴⁶ et de plusieurs autres domaines. Cependant, ils sont aussi appelés cristaux de plastique ioniques organiques en raison de leur propriété d'électrolyte à l'état solide^{47,48}. Cette propriété typique les rend applicables dans les **piles à combustible**⁴⁹ et les **batteries**⁵⁰.

Les LIDs sont étudiées en détail avec des propriétés photovoltaïques améliorées pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants^{51,52}. La propriété d'être suffisamment stable aux points de fusion supérieurs à 200 ° C leur confère des propriétés de lubrification supérieures, ce qui leur permet d'être utilisés dans des lubrifiants à haute température⁵³. Ils ont montré des résultats prometteurs dans la **séparation des fractions aromatiques des extraits**, remplaçant ainsi les **solvants aromatiques**⁵⁴. En outre, ils ont été étudiés avec succès dans des applications de **zéolite bêta**, qui ont donné des résultats prometteurs.⁵⁵⁻⁵⁷

Références Bibliographiques

- (1): T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, and S. Bresson, *J. Mol. Struct.*, 1083, 179–186 (2015)
- (2): M. Claros, H. R. Galleguillos, I. Brito, and T. A. Graber, *J. Chem. Engin.*, 57, No. 8, 2147–2152 (2012)
- (3): N. Rezki, S.A. Al-Sodies, H.E.A. Ahmed, et al., A novel dicationic ionic liquids encompassing pyridinium hydrazone-phenoxy conjugates as antimicrobial agents targeting diverse high resistant microbial strains, *Journal of Molecular Liquid* (2019)
- (4): M.G. Montalban et al. Synthesis and characterization data of monocationic and dicationic ionic liquids or molten salts.19, 769-788 (2018)
- (5): S.M.Alavi et al. DFT study of structures and hydrogen bonds of imidazolium based halogen-free boron containing dicationic ionic liquids. *Journal of molecular liquids*. 256, 330-343 (2018)
- (6): Xinyi Mei, Zheng Yue, Qiang Ma, Hamza Dunya, Braja K. Mandal ,Synthesis and electrochemical properties of new dicationic ionic liquids. *Molliq* (2018).
- (7): T.Moumen and al.vibrational spectroscopic study of ionic liquids: comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*. 1065-1066 (2014) 86-92.
- (8): Masri AN, Abdul Mutalib MI, Leveque JM. A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application. *Ind Eng Manage* 5: 19 (2016)
- (9): Liang JH, Ren XQ, Wang JT, Jinag M, Li ZJ. Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38: 275-280). (2010)
- (10): Wei-Li D, Bi J, Sheng-Lian L, Xu-Biao L, Xin-Man T, et al. Polymer grafted with asymmetrical dication ionic liquid as efficient and reusable catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Catalysis Today* 233: 92-99) (2014)
- (11): Chang JC, Ho WY, Sun IW, Chou YK, Hsieh HH, et al.Synthesis and properties of new (μ -oxo)bis[trichloroferrate(III)] dianion salts incorporated with dicationic moiety. *Polyhedron* 29: 2976-2984). (2010)
- (12): M. Lee, Z. Niu, C. Sleboznick, H.W.J. Gibson, *J. Phys. Chem. B* 114, 7312 (2010)
- (13): Ding YS, Zha M, Zhang J, Wang SS. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298: 201-205). (2007)
- (14): Zhang ZX, Zhou HY, Yang L, Tachibana K, Kamijima K, et al. Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta* 53: 4833-4838. (2008)
- (15): B. Haddad et al. New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric Measurements, *Arabian Journal of Chemistry* (2014) 7, 781–787

- (16) : H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* 46 11499–11504. (2005)
- (17) : Q.Q. Baltazar et al. / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 150–156
- (18) : Guglielmero L, Mezzetta A, Guazzelli L, Pomelli CS, D'Andrea F and Chiappe C. Systematic Synthesis and Properties Evaluation of Dicationic Ionic Liquids, and a Glance Into a Potential New Field. *Front. Chem.* 6:612. (2018)
- (19) : Kishore, R., and Das, S. K. Diversities of coordination geometry around the Cu²⁺-center in bis(maleonitriledithiolato)metalate complex anions: geometry controlled by varying the alkyl chain length of imidazolium cations. *Cryst. Growth Des.* 12, 3684–3699. (2012).
- (20) : Chiappe, C., Mezzetta, A., Pomelli, C. S., Puccini, M., and Seggiani, M. Product as reaction solvent: an unconventional approach for ionic liquid synthesis. *Org. Proc. Res. Dev.* 20, 2080–2084. . (2016).
- (21) : Alder, C. M., Hayler, J. D., Henderson, R. K., Redman, A. M., Shukla, L., Shuster, L. E., et al. Updating and further expanding gsk's solvent sustainability guide. *Green Chem.* 18, 3879–3890. (2016).
- (22) : H. Shirota and al. Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. *Journal of chemical and engineering data*, 56, 2453-2459 (2011)
- (23) : Zhang Z, Yang L, Luo S, Tian M, Tachibana K. Ionic liquids based on aliphatic tetraalkylammonium dications and TFSI anion as potential electrolytes. *Journal of Power Sources* 167: 217-222. (2007)
- (24) : Ding YS, Zha M, Zhang J, Wang SS. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298: 201-205.) (2007)
- (25) : Chang JC, Ho WY, Sun IW, Tung YL, Tsui MC, et al. Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions. *Tetrahedron Letters* 66: 6150-61) (2010)
- (26) : Chang JC, Ho WY, Sun IW, Chou YK, Hsieh HH, et al. Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (II) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions. *Polyhedron* 30: 497-507). (2011)
- (27) : Camper D, Bara JE, Gin DL, Noble RD. Room-temperature ionic liquidamine solutions: tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47: 8496-8498) (2008)
- (28) : Shahkaramipour N, Adibi M, Seifkordi AA, Fazli Y. Separation of CO₂/ CH₄ through alumina-supported geminal ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science* 455: 229-235) (2014)
- (29) : Muir SS, Yao, X. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 5983-5997) (2011)
- (30) : Liu BH, Li ZP. A review Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources* 187: 527-534.) (2009)
- (31) : Chinnappan A, Kim H. Environmentally benign catalyst: Synthesis, characterization, and properties of pyridinium dicationic molten salts (ionic liquids) and use of application in esterification. *Chemical Engineering Journal* 187: 283-288.) (2012)

- (32): Chinnappan A, Kim H, Baskar C, Hwang IT. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts containing transition metal complexes. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 10240-10248). (2012)
- (33): Liu BH, Li ZP. A review Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources* 187: 527-534.). (2009)
- (34) : Welton T. Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* 248: 2459-2477. (2004)
- (35) :Yan Y, Li X, Wang G, Gui X, Li G, et al. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. *Applied Energy* 113: 1614-1631. (2014)
- (36): Fang D, Yang J, Jiao C. Dicationic Ionic Liquids as Environmentally Benign Catalysts for Biodiesel Synthesis. *ACS Catalysis* 1: 42-47.) (2011)
- (37): Chang T, He L, Zhang X, Yuan M, Qin S, et al. Bronsted acid surfactantcombined dicationic ionic liquids as green catalysts for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. *Chinese Journal of Catalysis* 36: 982-986.) (2015)
- (38): Aghabarari B, Dorostkar N, Ghiaci M, Amini SG, Rahimi E, et al. Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45: 431-435. (2014)
- (39): Ghiaci M, Aghabarari B, Habibollahi S, Gil A. Highly efficient Bronsted acidic ionic liquid based catalysts for biodiesel synthesis from vegetable oils. *Bioresource Technology* 102: 1200-1204. (2011)
- (40): Leng Y, Jiang P, Wang J .A novel Bronsted acidic heteropolyanionbased polymeric hybrid catalyst for esterification. *Catalysis Communications* 25: 41-44) (2012)
- (41): Gui J, Cong X, Liu D, Zhang X, Hu Z, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catalysis Communications* 5: 473-477) (2004)
- (42): Deng Y, Shi F, Beng J, Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165: 33-36. (2001)
- (43): Zhao D, Liu M, Zhang J, Li J, Ren P. Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification. *Chemical Engineering Journal* 221: 99-104. (2013)
- (44): P.N. Muskawar, K. Thenmozhi, J.M. Gajbhiye, P.R. Bhagat, *Appl. Catal. A* 482, 214 (2014).
- (45): L.J. Brennan, S.T. Barwich, A. Satti, A. Faure, Y.K. Gunko, *J. Mater. Chem. A* 1, 8379 (2013)
- (46): A.E. Somers, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Lubricants* 1, 3 (2013)
- (47): V. Armel, D. Velayutham, J. Sun, P.C. Howlett, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, *J. Mater. Chem.* 21, 7640 (2011)
- (48): Y.F. Wang, J.M. Zhang, X.R. Cui, P.C. Yang, J.H. Zeng, *Electrochim. Acta* 112, 247 (2013).
- (49): M. Diaz, A. Ortiz, I. Ortiz, *J. Membr. Sci.* 469, 379 (2014)

- (50): Lewandowski, A.S. Mocek, J. Power Sources 194, 601 (2009).
- (51): M.Gorlov, L. Kloo, Dalton Trans., pp. 2655–2666. (2008)
- (52): D. Hwang, D.Y. Kim, S.M. Jo, V. Armel, D.R. MacFarlane, D. Kim, S.Y. Jang, Sci. Rep. 3, 3520 (2013).
- (53): M.D. Bermudez, A.E. Jimenez, J. Sanes, F.J. Carrion, Molecules 14, 2888 (2009)
- (54): Bahadur, P. Singh, S. Kumar, K. Moodley, M. Mabaso, G. Redhi, Sep. Sci. Technol. 49, 1883 (2014)
- (55): R. Kore, B. Satpati, R. Srivastava, Chem. Eur. J. 17, 14360 (2011)
- (56): E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, Nature 430, 1012.(2004)
- (57): K. Arya, D.S. Rawat, H. Sasai, Green Chem. 14, 1956 (2012).

Partie Expérimentale



Ce chapitre est destiné pour la description de l'ensemble des réactions réalisées pour la synthèse ainsi les méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation ; on s'est intéresser à la synthèse de trois différents LIDs ; les deux premiers sont symétriques mais le dernier est dissymétrique, en utilisant, pour les deux premiers LIDs, deux métathèses par l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. Les LIDs obtenus après quaternisation et métathèse sont analysés par spectrométrie RMN et DRX.

III. 1. Produits utilisés

Au cours de notre synthèse, les produits suivants ont été utilisés

produits	Formule brute	caractéristiques
méthylimidazole	$C_4H_6N_2$	M=82,1 g/mol d=1,03g/cm ³ T _{eb} =198°C
imidazole	$C_3H_4N_2$	M=68,08 g/mol d=1.23g/cm ³
diiodométhane	CH_3I_2	
Acétate de nitrile	C_2H_3N	M : 41.04 g/mol d : 0.8 g /cm ³ T _{eb} : 81-83°C
Acide sulfurique	H_2SO_4	M : 98.07 g/mol d : 1.84 g/cm ³ Miscible avec l'eau et l'alcool
Acide ortho phosphorique	H_3PO_4	M : 98 g/mol d : 1.70 g/cm ³ Soluble dans l'alcool
éthanol	C_2H_6O	M=46,07 g/mol d=0,789 g/cm ³ T _{eb} = -141,1°C

Tableau III. 1: Récapitulatif des produits utilisés

III . 2. Appareillage

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

III. 2. 1. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse de petites molécules. Elle permet d'accéder à des informations sur la structure développée mais aussi sur la stéréochimie de la molécule. Cette technique est aussi utilisée pour des études conformationnelles de plus grosses molécules comme les protéines. Son application la plus courante est l'imagerie par résonance magnétique IRM

III. 2. 1. a. Principe de la méthode

Comme dans toute méthode spectroscopique, le principe réside sur la perturbation (magnétique) d'un système (de noyaux) et l'observation de son retour à l'équilibre. Le signal, caractéristique du noyau observé, est ensuite transformé par une opération mathématique.

Pourtant, tous les noyaux ne sont pas observables. Seuls, les noyaux présentant des propriétés magnétiques le seront. Il s'agit des noyaux présentant un spin I (quatrième nombre quantique) non nul :

Soit : $I = \frac{1}{2}$ (A est impair) tels que : ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F .

Ou : $I = 1$ (A pair et Z impair) tels que ^2H , ^{32}P .

Point de vue magnétique

Ces noyaux se comportent comme des aimants, c'est-à-dire que leur moment magnétique présente normalement une direction aléatoire mais alignée si on applique un champ magnétique externe B_0 . L'alignement se fait très majoritairement dans la direction du champ magnétique appliqué mais aussi dans la direction contraire.



Figure III 1 :
Orientation aléatoire

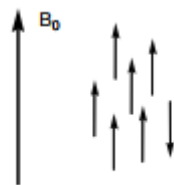


Figure III 2 : Alignement des spins selon B_0

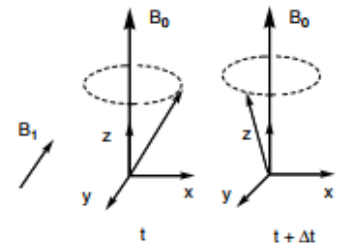


Figure III 3 : Précession des spins avec B_1

Lorsque l'on applique un champ B_1 , perpendiculaire à B_0 , dans un temps bref, il s'ensuit un basculement et un mouvement de rotation du spin autour de l'axe de B_0 . C'est la précession de Larmor ω_0 telle que :

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

La somme de tous les spins conduit à une aimantation macroscopique M dont le retour à l'équilibre après l'impulsion de B_1 s'appelle la relaxation :

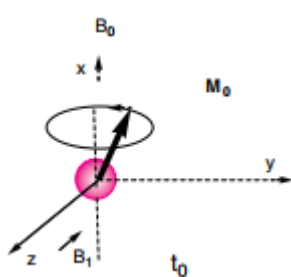


Figure III. 4 : Oscillateur

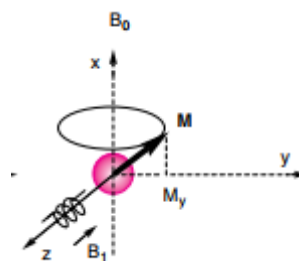


Figure III. 5 : Application de B_1 basculement de M

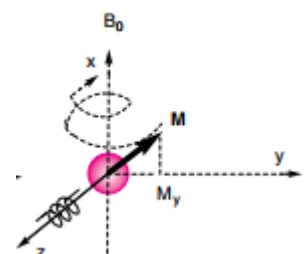


Figure III. 6 : Retour à l'équilibre relaxation

Concrètement, on utilise un champ B_1 tournant, envoyant une gamme de fréquence. Lorsqu'une fréquence correspond à l'énergie nécessaire pour induire une précession

(résonance) d'un noyau, on enregistre l'évolution de la composante M_y en fonction du temps jusqu'à relaxation. Les noyaux résonnent à des fréquences différentes et donnent un signal différent. Le signal subit ensuite une transformée de Fourier :



L'appareil est constitué d'un aimant créé par une bobine supraconductrice. Elle est donc à très basse température dans l'hélium liquide (-269 °C) puis l'ensemble est contenu dans un vase rempli d'azote liquide (-196 °C). La bobine est pilotée par ordinateur et nécessite des remplissages fréquents en azote liquide et hélium liquide. Le composé à analyser est solubilisé dans un solvant deutéré et la solution est introduite dans un tube fin placé dans l'aimant.



Nous avons utilisé la RMN ^1H et la RMN ^{13}C pour la caractérisation de nos échantillons. **Figure III. 7 : Appareil RMN**

III. 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 diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m}$).

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

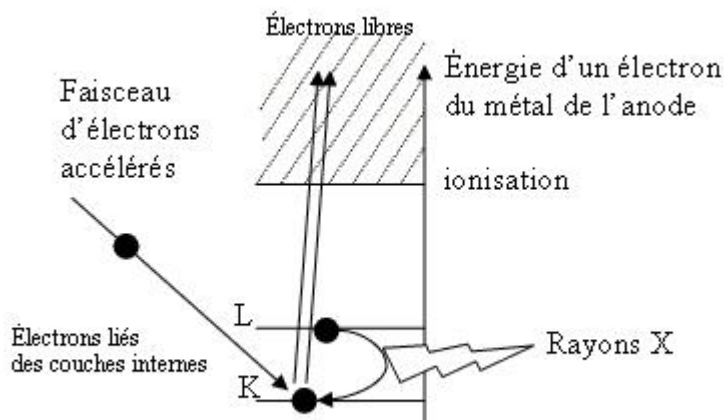


Figure III .8 : Transitions électroniques responsables de la production de rayons X

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées.

III. 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 :

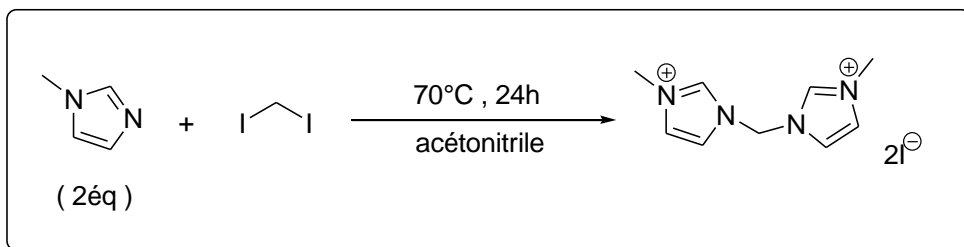
- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement 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).

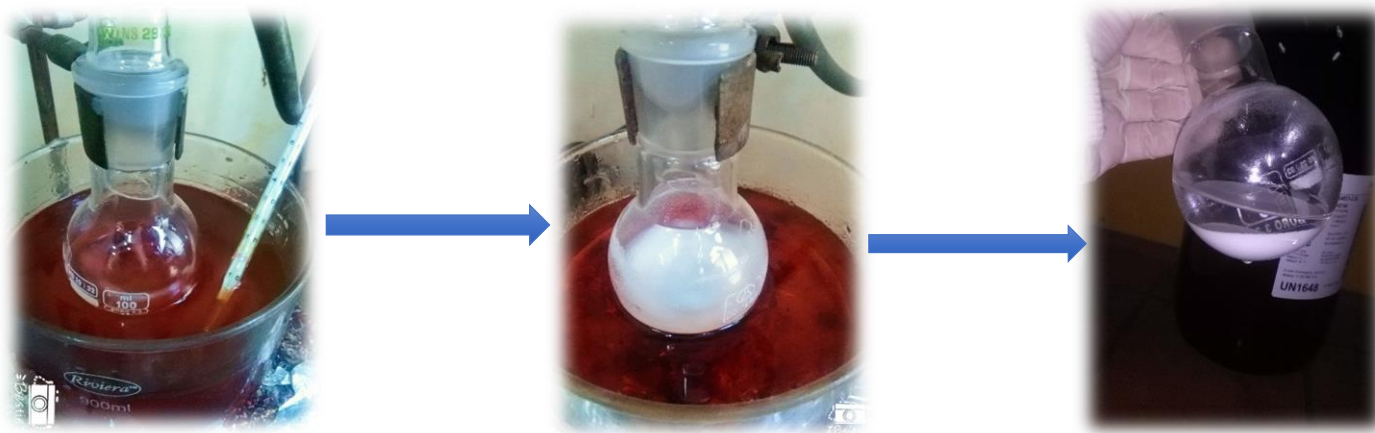
Les LIDs synthétisés et qui sont à l'état solide ont été caractérisés par DRX du Laboratoire de Synthèse et Catalyse (LSCT) –Université Ibn-Khaldoun de Tiaret.

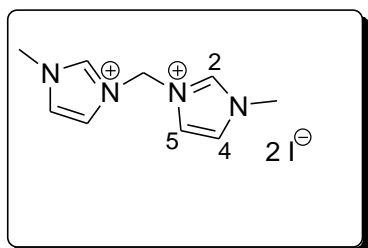
III. 3. Synthèse et caractérisation des phases liquides ioniques dicationiques

III. 1. 1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis(3-méthylimidazolium)



Pour cette réaction de quaternisation, un mélange de 37mmol de méthylimidazole ($m=3,09\text{g}$, $v=3\text{ml}$) et 18,6mmol de diiodométhane ($m=4.995\text{g}$, $v=1,5\text{ml}$) et 15ml d'acétonitrile est porté à 70°C pendant 24h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), ensuite séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant.





Rdt (%): 61

Aspect physique : poudre blanche

T_f (°C): > 260

III. 1. 2. Caracterisation de Diodure de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

RMN ¹H (300 MHz, D₂O) : δ = 7.81 (dd, 1H,H-2) ; 7.58 (dd,1H,H-4 ou H-5) ; 6.72(t,1H,H-4 ou H-5) ; 4.70 (s,2H,CH₂) ; 3.95(t,3H,CH₃).

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, H-2)	di-doublet	7.81
(1H, H-4 ou H-5)	di-doublet	7.58
(1H, H-4 ou H-5)	triplet	6.72
(2H,CH ₂)	Singulet	4.70
(3H,CH ₃)	Triplet	3.95

RMN ¹³C (300 MHz, D₂O) : δ =137.42 (C-2) ; 125.1 (C-4 ou C-5) ; 122.17 (C-4 ou C-5) ; 58.96 (CH₂) ; 37.07 (CH₃).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	137.42
(C-4 ou C-5)	125.1
(C-4 ou C-5)	122.17
(CH ₂)	58.96
(CH ₃)	37.07

DRX : La diffraction des rayons X est constituée des raies intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, ces pics montrent la nature cristalline du produit.

Autres informations supplémentaires

Calcul de la taille des particules (cristallites)

La méthode de Debye-scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2_100 nm. Dans de nombreux cas, comme notre cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les particules.

La formule de scherrer s'écrit :

$$D = \frac{K \times \lambda}{L \left[\cos\left(\frac{2\theta}{2}\right) \right]}$$

D_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plans (hkl).

K : constante

λ : longueur d'onde monochromatique.

L : largeur de la raie en radians. L = largeur intégrale de la raie β_i (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum) ou $L = \beta_{1/2}$ largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum).

2θ : angle de bragg au sommet de la raie.

On prendra $K = 1$ avec β_i et $K = 0.9$ avec $\beta_{1/2}$.

Dans notre cas $K = 0.9$.

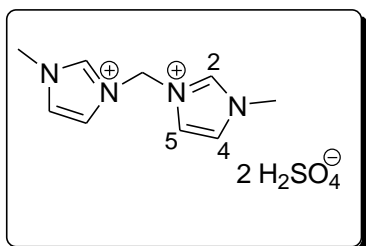
La taille du produit obtenu, selon la méthode de scherrer est :

$$D = \frac{0.9 \times 1.54059}{0.00042 \left[\cos\left(\frac{2(0.1426)}{2}\right) \right]} = 464,57 \text{ \AA}$$

III. 2. 1. Synthèse de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthylimidazolium) :



Pour cette réaction de métathèse anioniques, un mélange de 34mmol de Diiodure de 1-méthylène bis(3-méthylimidazolium) (m=1,5g), 7mmol d'acide sulfurique et 15ml d'acétonitrile est porté à température ambiante sous vive agitation magnétique pendant 24h. une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), puis séché à pression réduite afin d'éliminer toute trace de solvant.



Rdt (%): Quantitatif.

Aspect physique : liquide jeune visqueux

III. 2. 2. Caractérisation de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthylimidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

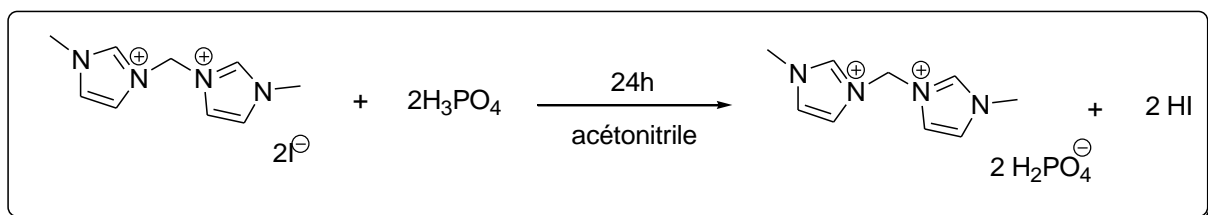
RMN ¹H (300 MHz, D₂O) : δ = 8.77 (s, 1H, HSO₄⁻) ; 7.38 (s, 1H, H-2) ; 7.18 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 6.27 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 3.57 (s, 3H, CH₃) ; 1.67 (d, 2H, CH₂).

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, H_{SO_4})	singulet	8.77
(1H, H-2)	singulet	7.38
(1H, H-4 ou H-5)	singulet	7.18
(1H, H-4 ou H-5)	Singulet	6.27
(3H, CH_3)	singulet	3.57
(2H, CH_2)	doublet	1.67

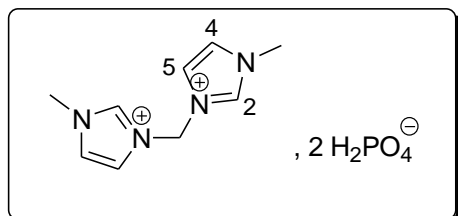
RMN ^{13}C (300 MHz, D $_2$ O) : δ = 137.14 (C-2) ; 124.71 (C-4 ou C-5) ; 121.61 (C-4 ou C-5) ; 58.47 (CH_2) ; 36.08 (CH_3).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	137.14
(C-4 ou C-5)	124.71
(C-4 ou C-5)	121.61
(CH_2)	58.47
(CH_3)	36.08

III. 3.1. Synthèse de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl-imidazolium)



Pour cette réaction de métathèse anionique, un mélange de Diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium) 34mmol (m=1,5g), 7mmol d'acide phosphorique (m=0,7g, v=0,36ml) et 15ml d'acétonitrile est porté à température ambiante sous vive agitaion magnétique pendant 24h. une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), puis séché à pression réduite afin d'éliminer toute trace de solvant.



Rdt (%): quantitatif

Aspect physique : liquide marron visqueux

III. 3. 2. Caracterisation de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3methyl imidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

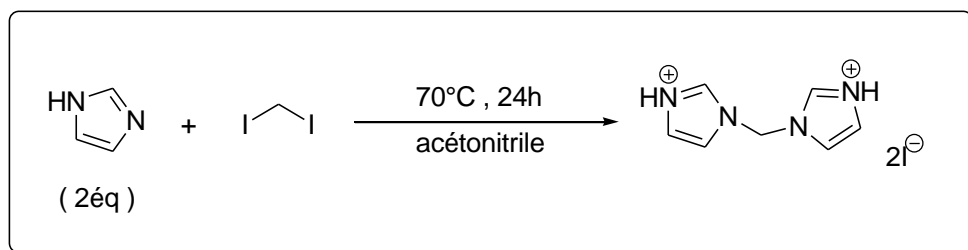
RMN ¹H (300 MHz, D₂O) δ = 8.764 (d, 1H, H₂PO₄⁻) ; 7.23 (d, 1H, H-2); 7.10 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 6.18 (d, 1H, H-4 ou H-5); 3.45 (s, 3H, CH₃); 1.56 (m, 2H, CH₂).

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, H ₂ PO ₄ ⁻)	doublet	8.64
(1H, H-2)	doublet	7.23
(1H, H-4 ou H-5)	doublet	7.10
(1H, H-4 ou H-5)	doublet	6.18
(3H, CH ₃)	di-doublet	3.45
(2H, CH ₂)	multiplet	1.56

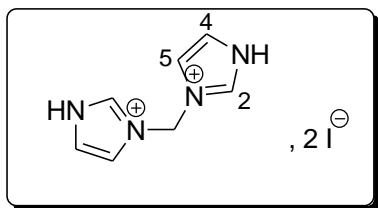
RMN ^{13}C (300 MHz, D $_2\text{O}$) : δ = 136.89 (C-2) ; 124.69 (C-4 ou C-5) ; 121.55 (C-4 ou C-5) ; 58.38 (CH $_2$) ; 0.79 (CH $_3$).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	136.89
(C-4 ou C-5)	124.69
(C-4 ou C-5)	121.55
(CH $_2$)	58.38
(CH $_3$)	0.79

III. 4. 1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)



Pour cette réaction de quaternisation, un mélange de 39mmol d'imidazole ($m=2,7226\text{g}$) et 24mmol de diiodomethane ($m=6,66\text{g}$, $v=2\text{ml}$) est porté à 70°C pendant 24h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), ensuite séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant.



Rdt (%): 67

Aspect physique : solide jaune

T_f (°C): 218



III. 4. 2. Caractérisation de diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

RMN ¹H (300 MHz, D₂O) δ = 7.85 (s, 1H, H-2); 6.92 (s, 2H, H-4 et H-5); 6.66 (s, 1H, NH); 5.86 (d, 1H, NH); 4.69 (m, 2H, CH₂).

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, H-2)	singulet	7.85
(2H, H-4 et H-5)	singulet	6.92
(1H, NH)	singulet	6.66
(1H, NH)	doublet	5.86
(2H, CH ₂)	multiplet	4.69

RMN ¹³C (300 MHz, D₂O) : δ = 134.44 (C-2) ; 120.22(C-4 et C-5) ; 55.85 (CH₂).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	134.44
(C-4 et C-5)	120.22
(CH ₂)	55.85

DRX : La diffraction des rayons X est constituée des rais intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, ces pics montrent la nature cristalline du produit.

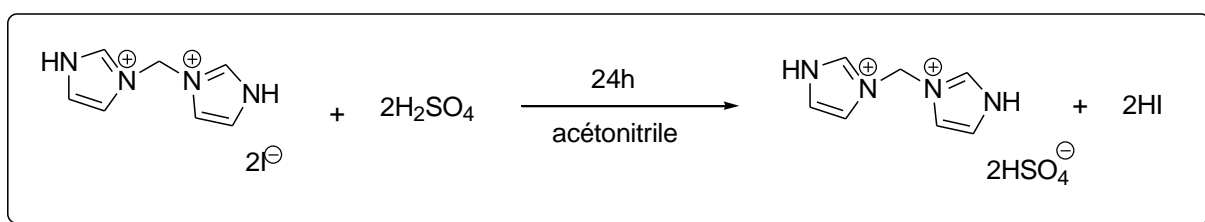
Autres informations supplémentaires

Calcul de la taille des particules (cristallites)

La taille du produit obtenu, selon la méthode de scherrer est :

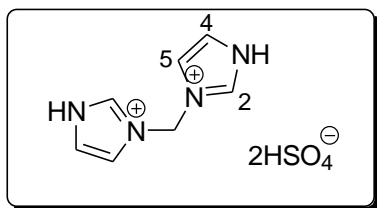
$$D = \frac{0.9 \times 1.54059}{0.0034 \left[\cos\left(\frac{2(0.1150)}{2}\right) \right]} = 405,31 \text{ \AA}$$

III. 5. 1. Synthèse de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)



Pour cette réaction de métathèse anionique, un mélange de 8 mmol de Diiodure de 1-méthylène bis(imidazolium) ($m=3,213\text{g}$), 16 mmol d'acide sulfurique ($m=1,57\text{g}$, $v=0,85\text{ml}$) et 15ml d'acétonitrile est porté à température ambiante sous vive agitation magnétique pendant 24h. une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml) ,puis séché à pression réduite afin d'éliminer toute trace de solvant.





Rdt (%): quantitatif

Aspect physique : liquide visqueux marron

III. 5. 2. Caractérisation de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

RMN ¹H (300 MHz, D₂O) : δ = 9.00 (t, 1H, HSO₄); 8.43 (s, 1H, H-2); 7.33 (s, 1H, NH); 7.20 (d, 1H, H-4 et H-5); 6.52 (s, 1H, NH); 4.75 (s, 2H, CH₂).

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, HSO ₄)	triplet	9.00
(1H, H-2)	Singulet	8.43
(1H, NH)	Singulet	7.33
(1H, H-4 et H-5)	Doublet	7.20
(1H, NH)	Singulet	6.52
(2H, CH ₂)	singulet	4.75

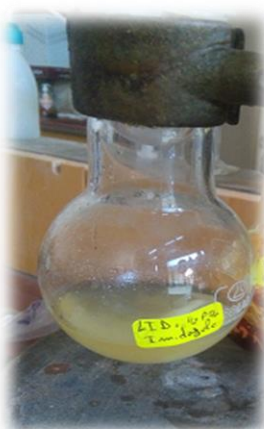
RMN ¹³C (300 MHz, D₂O) : δ = 132.24 (C-2) ; 118.76 (C-4 et C-5) ; 58.49 (CH₂).

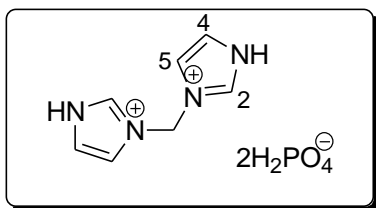
Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	132.24
(C-4 et C-5)	118.76
(CH ₂)	58.49

III. 6. 1. Synthèse de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)



Pour cette réaction de méthylation anionique, un mélange de 8mmol de Diiodure de 1-méthylène bis(imidazolium) (m=3,213g), 16mmol d'acide orthophosphorique (m=1,57 g, v=0,85 ml) et 15ml d'acétonitrile est porté à une température ambiante pendant 24h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), ensuite séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant





Rdt (%): quantitatif

Aspect physique : liquide jaune visqueux

III. 6. 2. Caractérisation de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

RMN ¹H (300 MHz, D₂O) : δ = 8.53 (d, 2H, H₂PO₄); 7.98 (s, 1H, H-2); 6.91 (s, 1H, NH); 6.76 (s, 1H, H-4 et H-5); 6.14 (d, 1H, NH); 4.71 (s, 2H, CH₂).

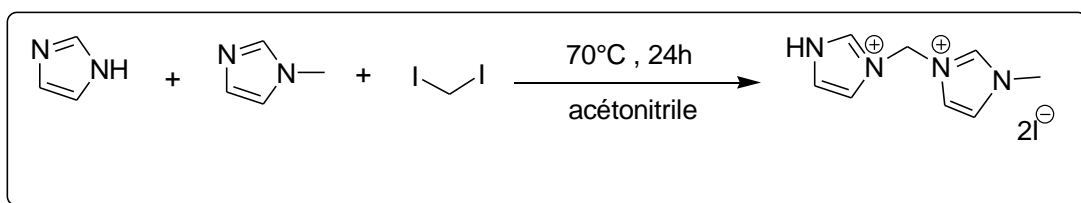
Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, H ₂ PO ₄)	doublet	8.53
(1H, H-2)	singulet	7.98
(1H, NH)	Singulet	6.91
(1H, H-4 et H-5)	singulet	6.76
(1H, NH)	doublet	6.14
(2H, CH ₂)	singulet	4.71

RMN ¹³C (300 MHz, D₂O) : δ = 132.69 (C-2) ; 118.30 (C-4 et C-5) ; 58.49 (CH₂).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	132.69
(C-4 et C-5)	118.30

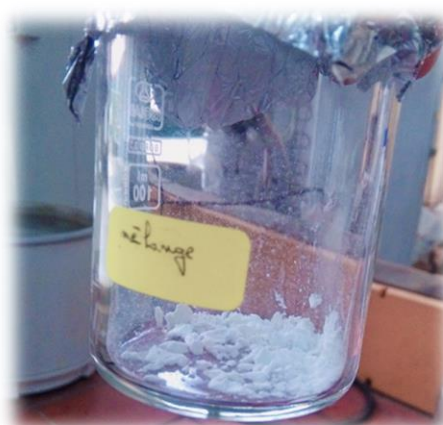
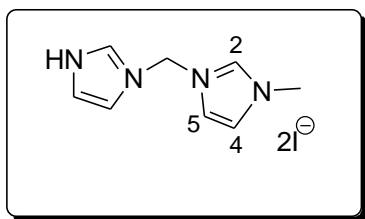
(CH₂)

58.49

III. 7. 1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

Un mélange de 25mmol d'imidazole (m=1,7082g), 25mmol de méthylimidazole (m=2.06g, v=2ml), 24mmol de diiodométhane (m=6,66g, v=2ml) et 15 d'acétonitrile est porté à 70°C pendant 24h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), ensuite séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant.





Rdt (%): 07

Aspect physique : Solide blanc

T_f (°C): > 260

III. 7. 2. Caractérisation de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

Les caractérisations par RMN¹H (300Hz, D₂O) et RMN ¹³C (300Hz, D₂O) ont donné la structure du produit désiré.

RMN ¹H (300 MHz, D₂O) : δ = 7.69 (s, 1H, H-2); 7.48 (s, 1H, NH); 6.61 (s, 1H, H-4 et H-5); 4.70(s, 2H, CH₂); 3.86 (d, 3H, CH₃).

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H,H-2)	singulet	7.69
(1H, NH)	Singulet	7.48
(1H, H-4 et H-5)	singulet	6.61
(2H, CH ₂)	singulet	4.70
(3H, CH ₃)	doublet	3.86

RMN ¹³C (300 MHz, D₂O) : δ =124.95 (C-2) ; 121.94(C-4 et C-5) ; 58.77 (CH₂) ;36.54 (CH₃).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	124.95
(C-4 et C-5)	121.94
(CH ₂)	58.77
(CH ₃)	36.54

DRX : La diffraction des rayons X est constituée des raies intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, ces pics montrent la nature cristalline du produit.

Autres informations supplémentaires

Calcul de la taille des particules (cristallites)

La taille du produit obtenu, selon la méthode de Scherrer est :

$$D = \frac{0.9 \times 1.54059}{0.0033 \left[\cos\left(\frac{2(0.1334)}{2}\right) \right]} = 415,92 \text{ \AA}$$

Etude comparative entre diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthylimidazolium) et le diiodure 1-méthylène bis-(3-méthylimidazolium, imidazolium)

La caractérisation par RMN des deux produits n'était pas suffisante pour pouvoir dire que ces deux produits sont différents. Donc, il était nécessaire d'effectuer une autre méthode de caractérisation pour confirmer qu'ils ne sont pas pareils.

La caractérisation DRX était la méthode choisie pour résoudre le problème. Effectivement, cette méthode a permis de confirmer que ces deux produits ont des structures différentes d'après leurs spectres et en calculant leurs tailles en utilisant la méthode de Debye-Scherrer.

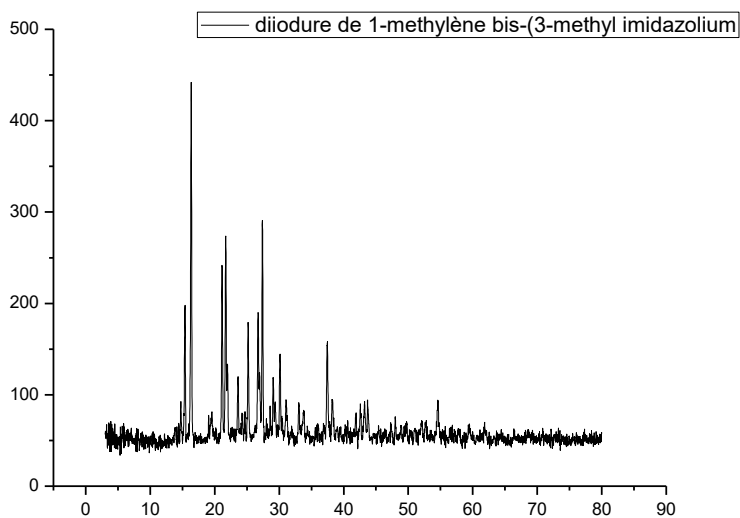


Figure III. 2 : La caractérisation DRX de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)

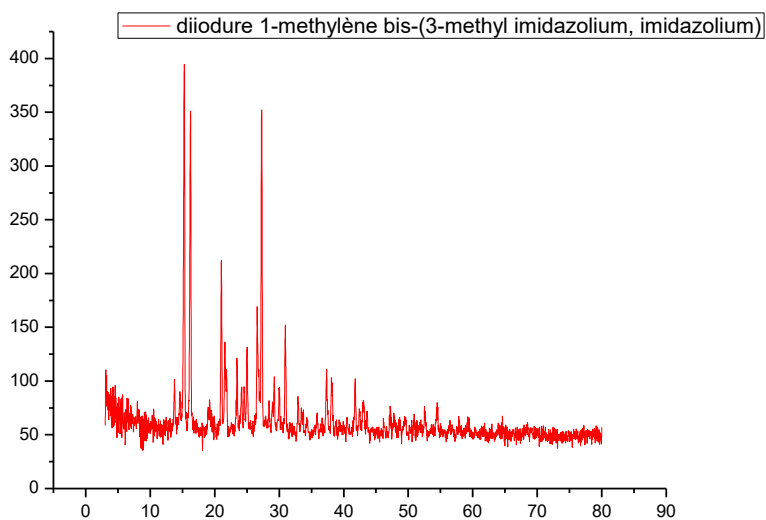


Figure III. 3 : La caractérisation DRX de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

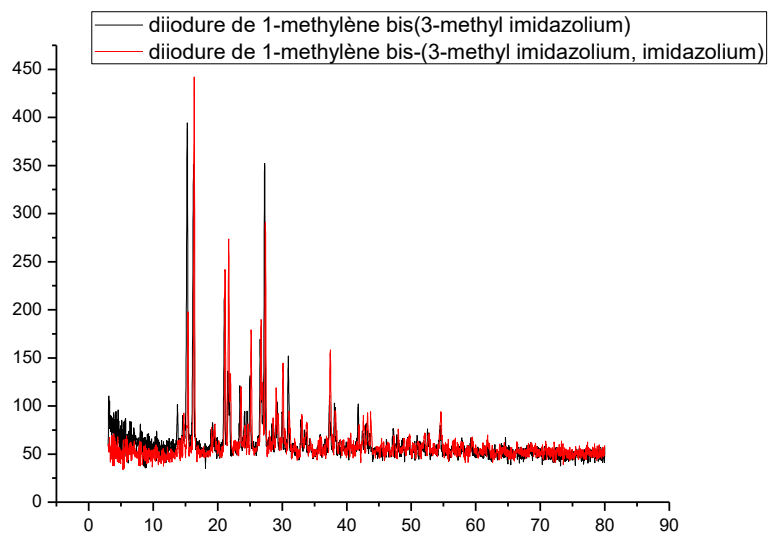


Figure III. 9 : *Superposition des deux diffractogrammes RX*

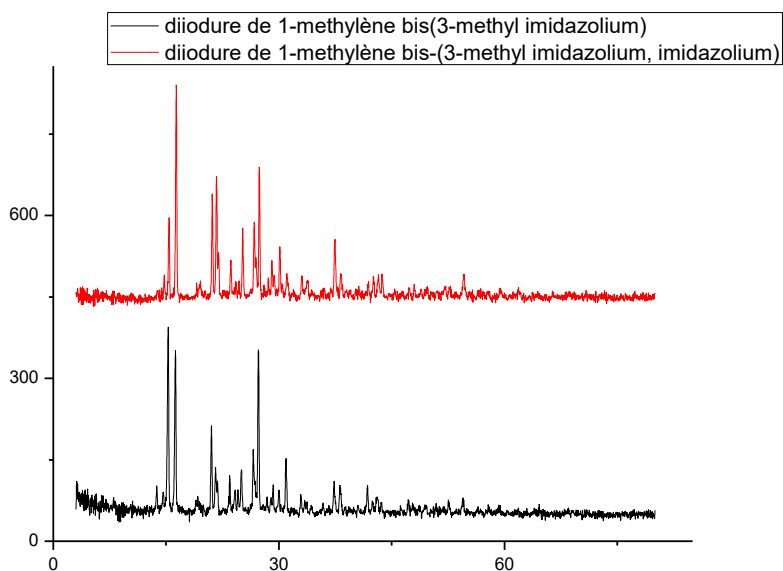


Figure III. 10: *Comparaison entre les deux diffractogrammes RX*

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de mémoire a été la synthèse de nouveaux liquides ioniques dicationiques dont l'un entre eux est dissymétrique.

La synthèse de ces nouveaux composés a été réalisée en deux étapes, la première étape a été la synthèse de deux liquides ioniques dicationiques symétriques et un liquide ionique dicationique dissymétrique dont les dications étaient l'imidazolium et/ou le méthylimidazolium avec les anions diiodure, en résultant d'une réaction de quaternisation.

La deuxième étape consiste à réaliser des réactions d'échange d'anions, où les liquides ioniques dicationiques symétriques avec des anions HSO_4^- et H_2PO_4^- ont été obtenus.

Les caractérisations des produits par spectroscopie RMN et diffraction RX ont confirmé le succès des réactions effectuées ainsi que la structure des produits obtenus.

Annexe

Annexe

Spectres RMN

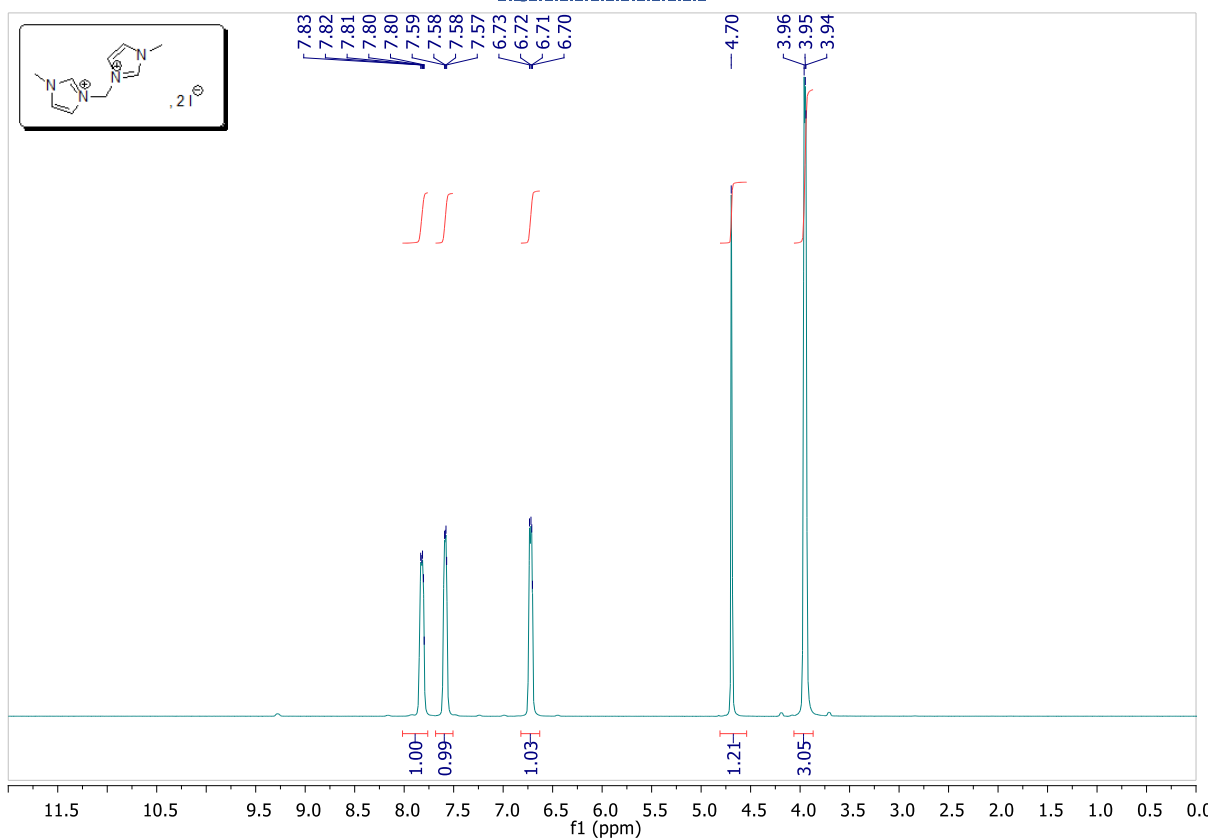


Figure 4 : Spectre RMN ^1H de Diodure de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)

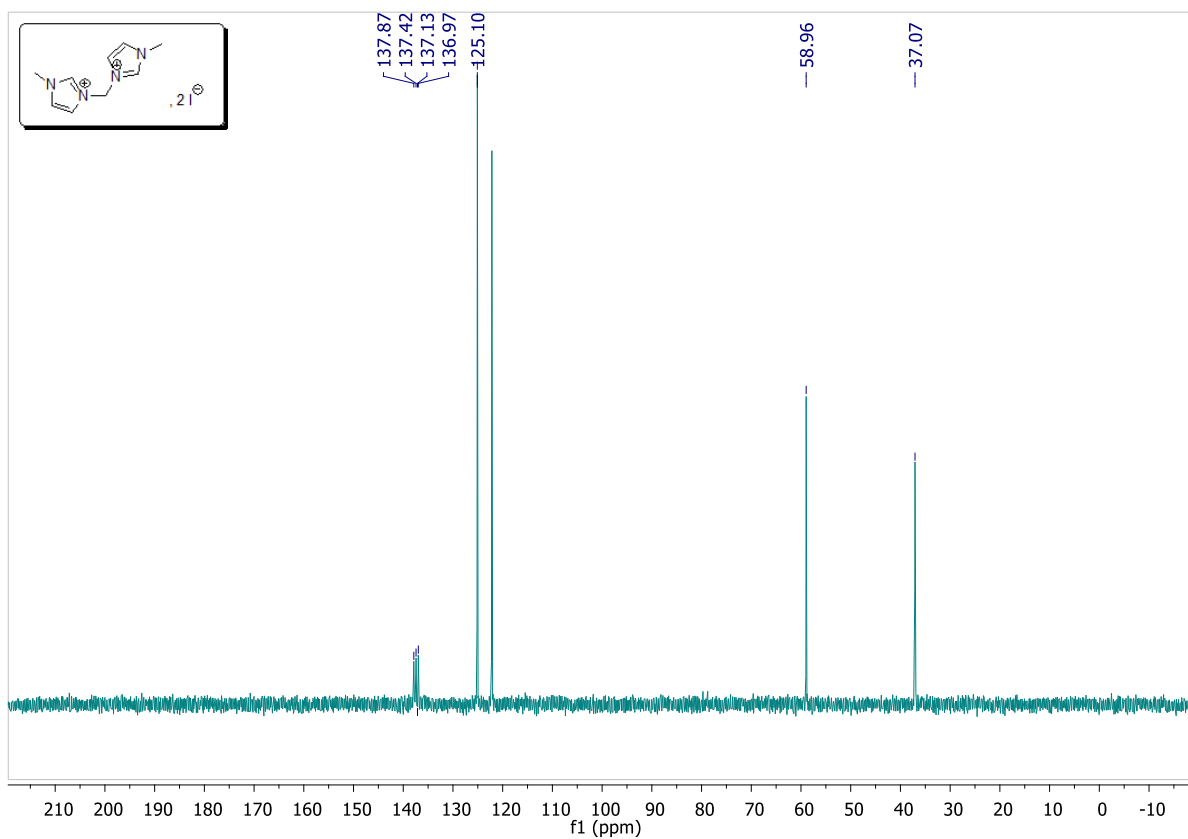


Figure 5 : Spectre RMN ^{13}C de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)

Annexe

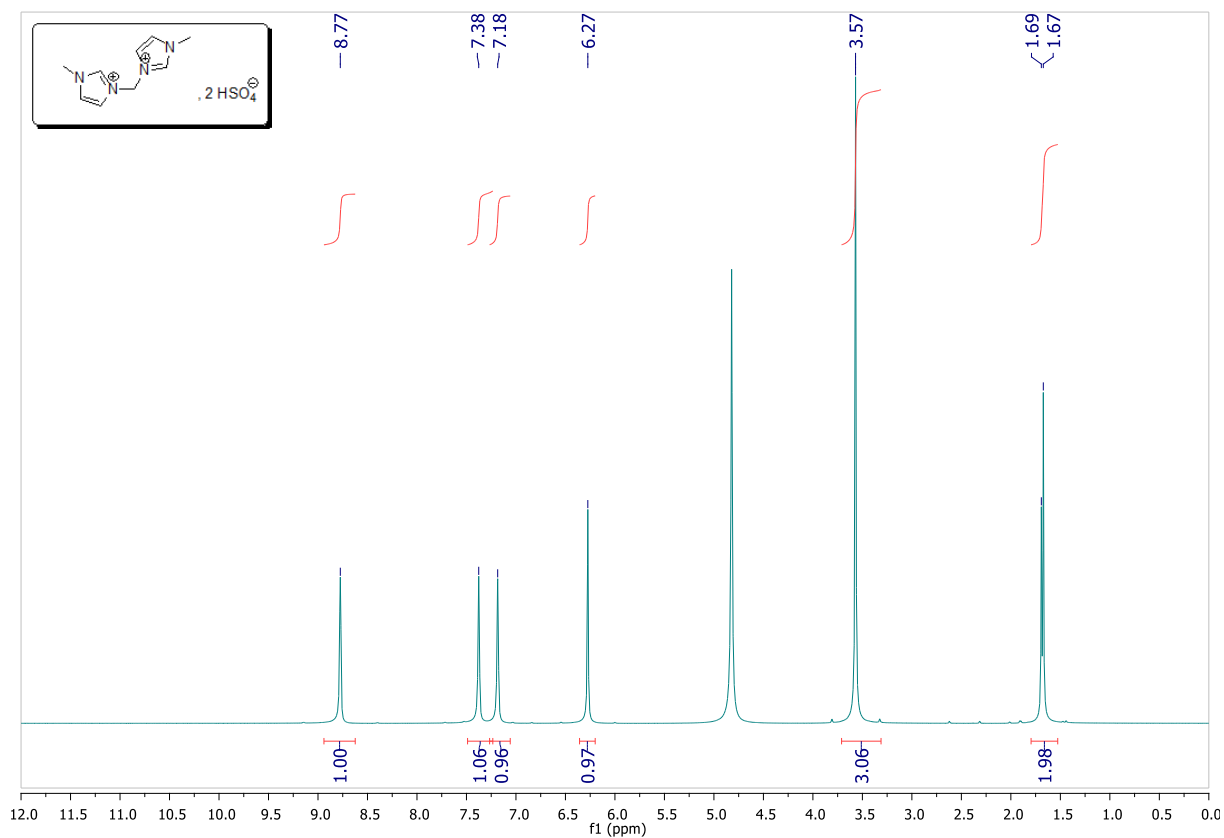


Figure 6 : Spectre RMN ^1H de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)

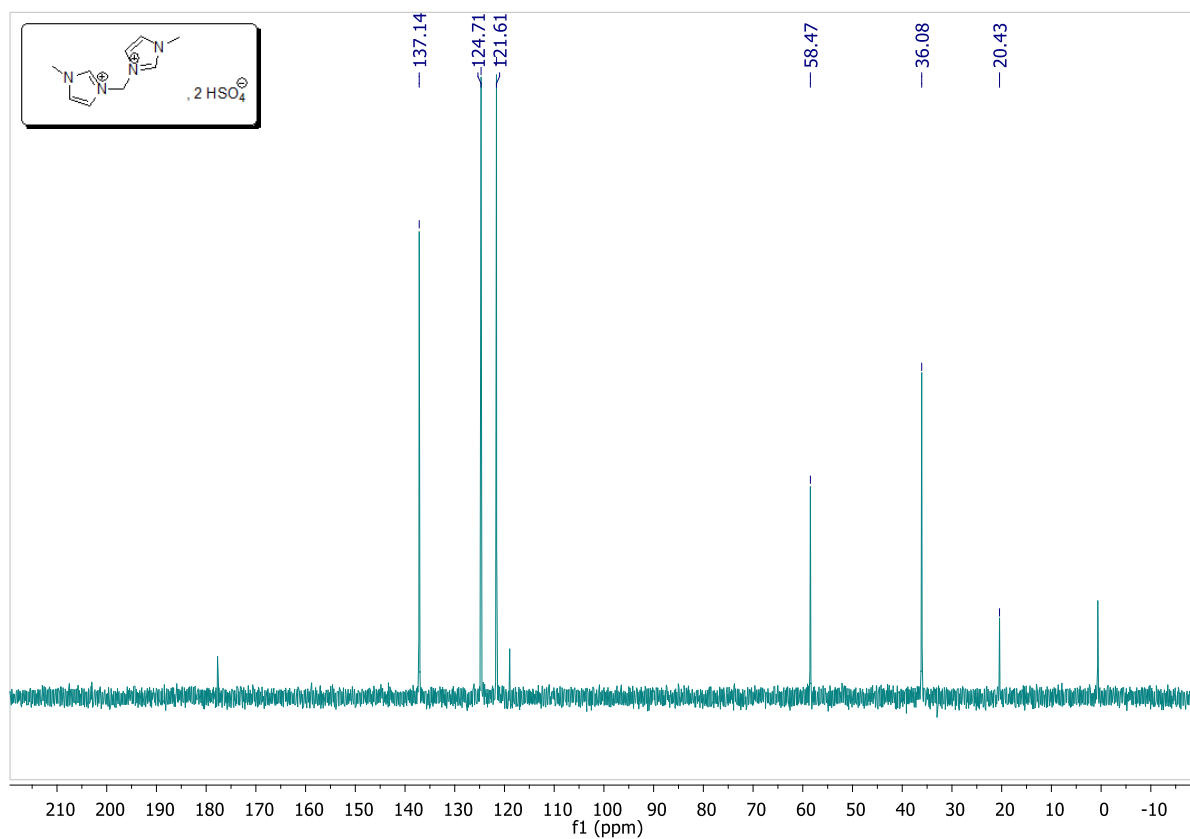


Figure 7 : Spectre RMN ^{13}C de Di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)

Annexe

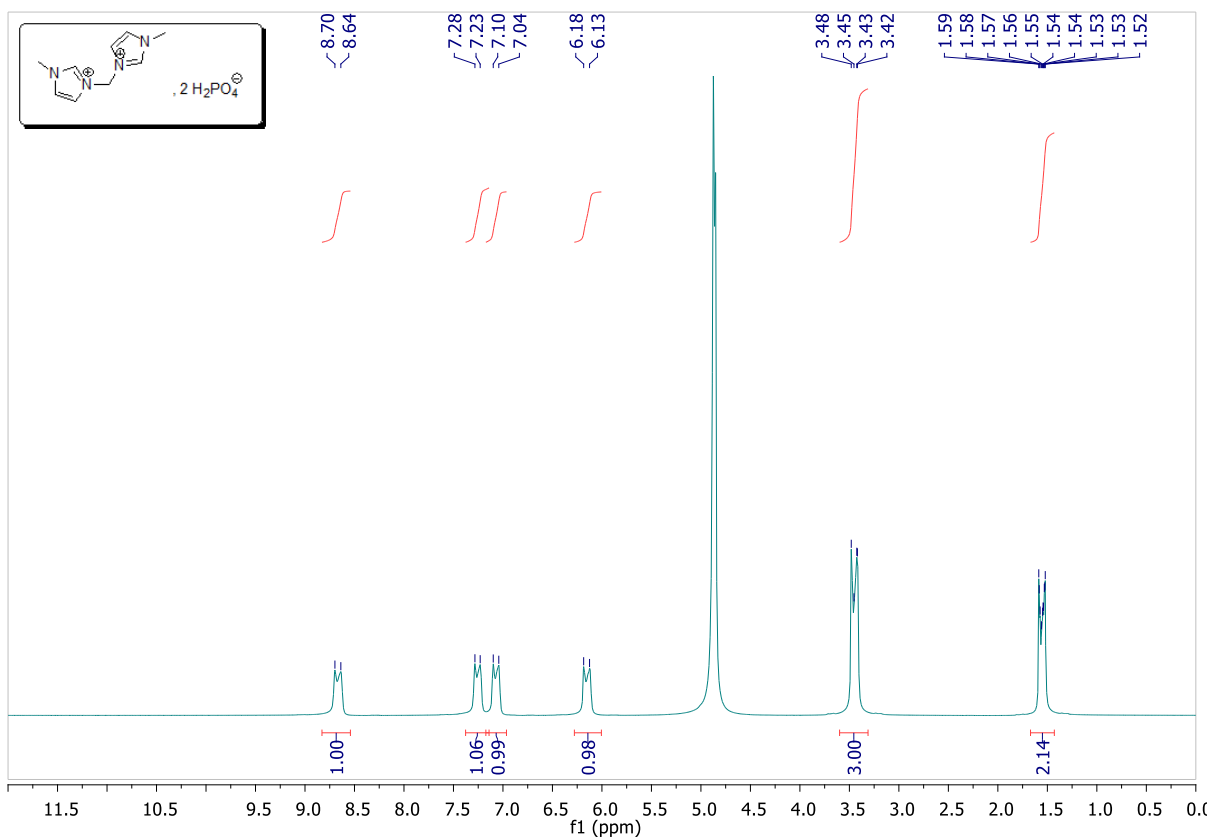


Figure 8 : Spectre RMN ^1H de Di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)

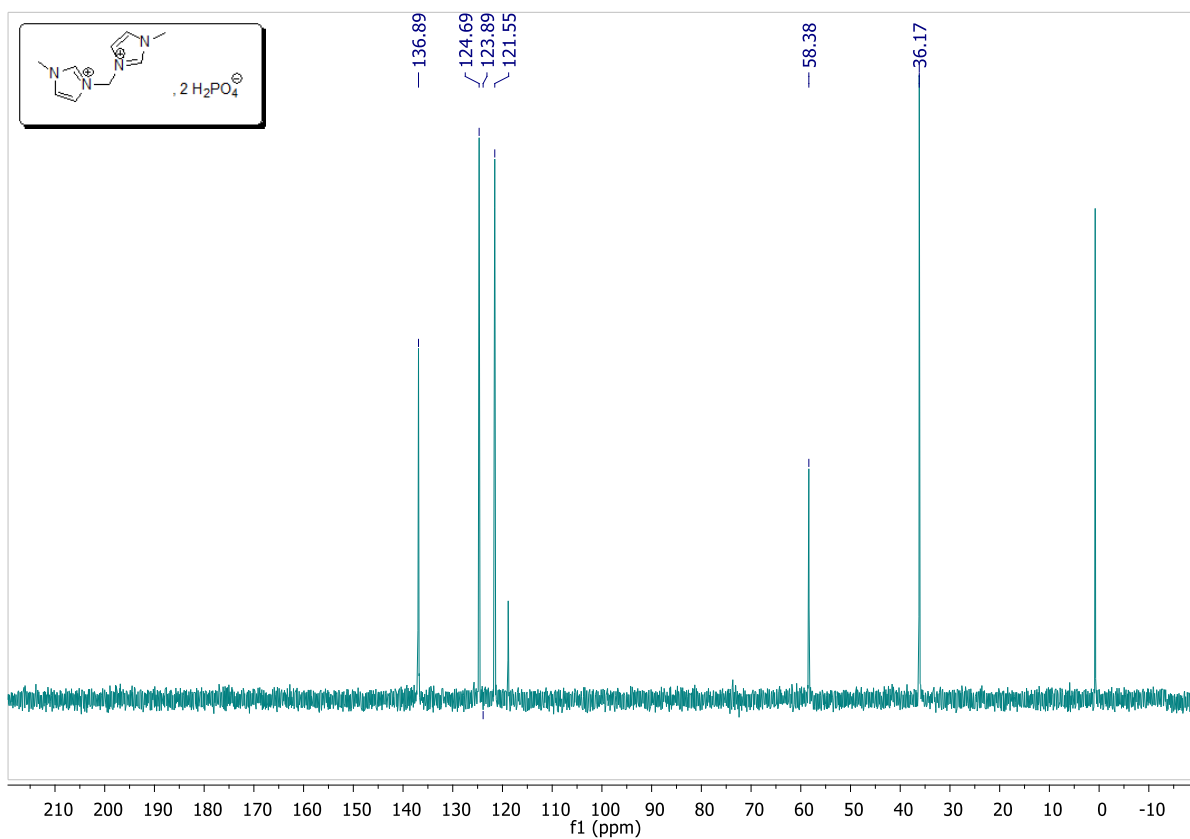


Figure 9 : Spectre RMN ^{13}C de Di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium)

Annexe

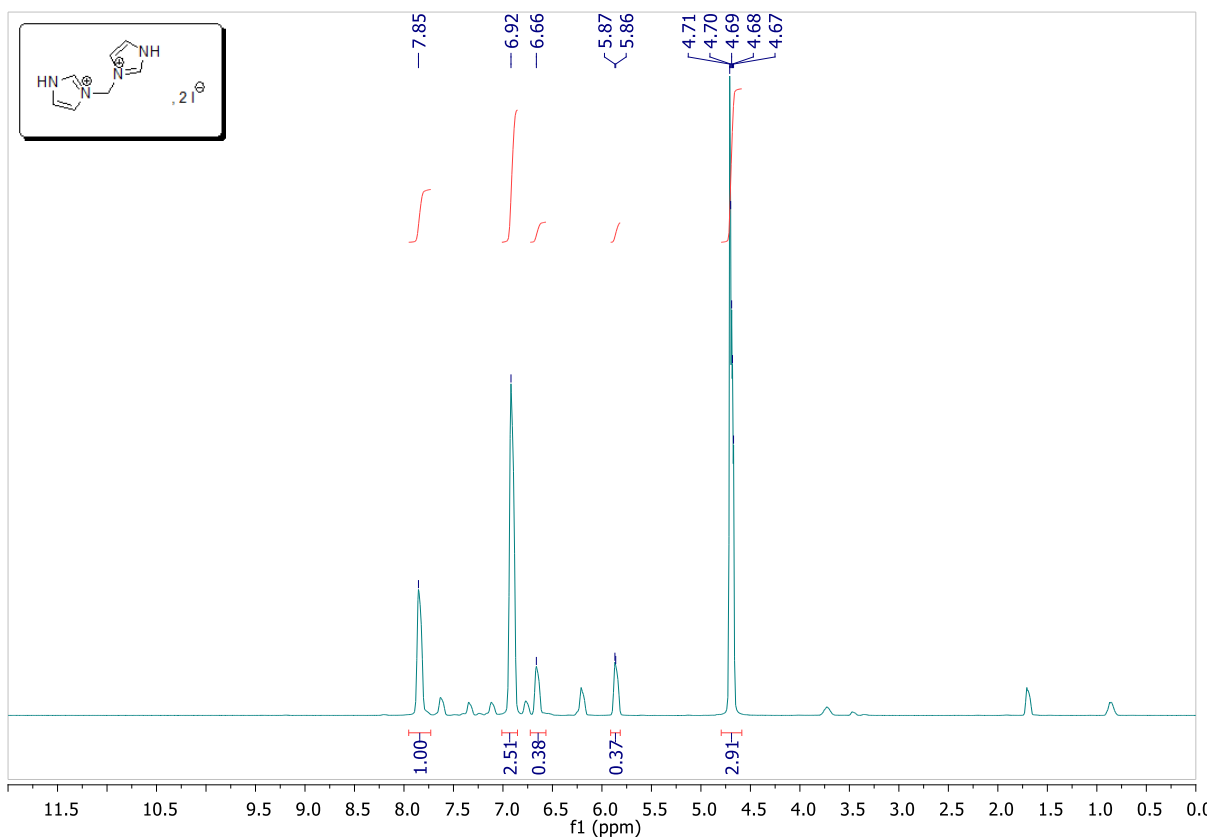


Figure 10 : Spectre RMN ^1H de Diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)

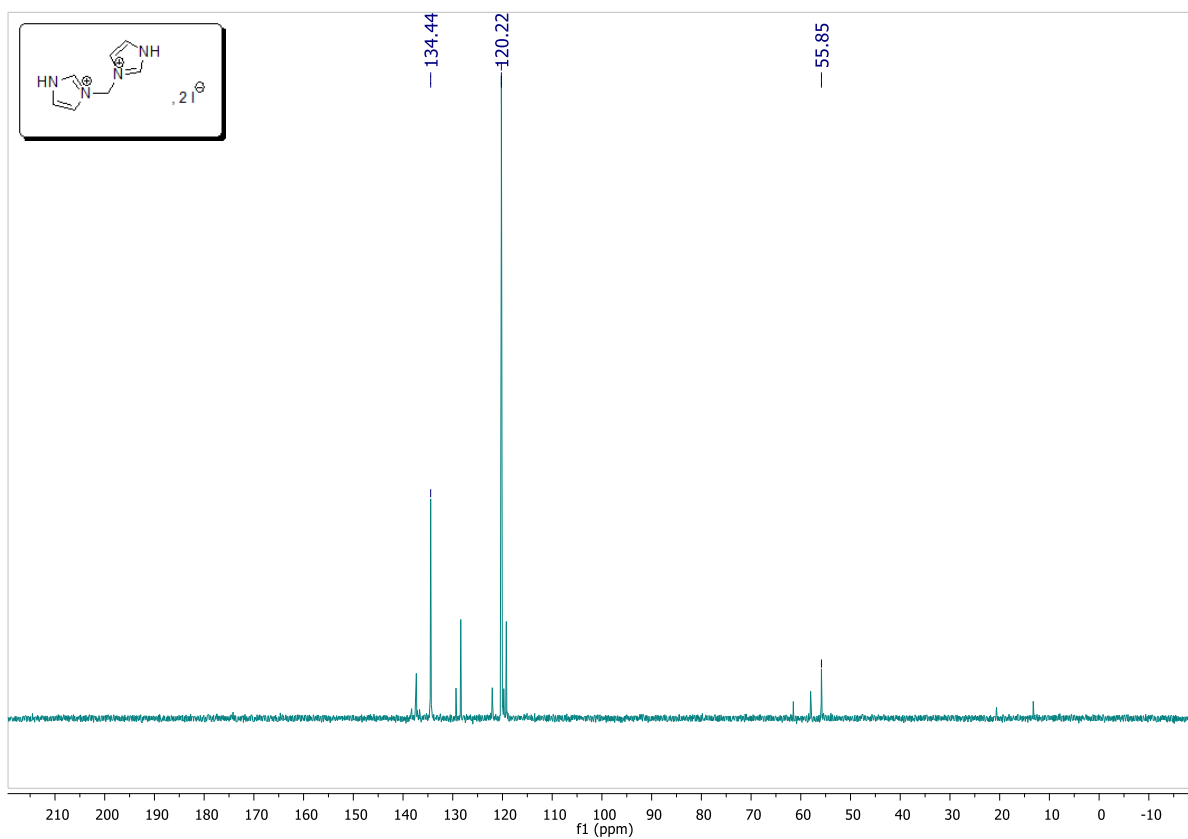


Figure 11 : Spectre RMN ^{13}C de Diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)

Annexe

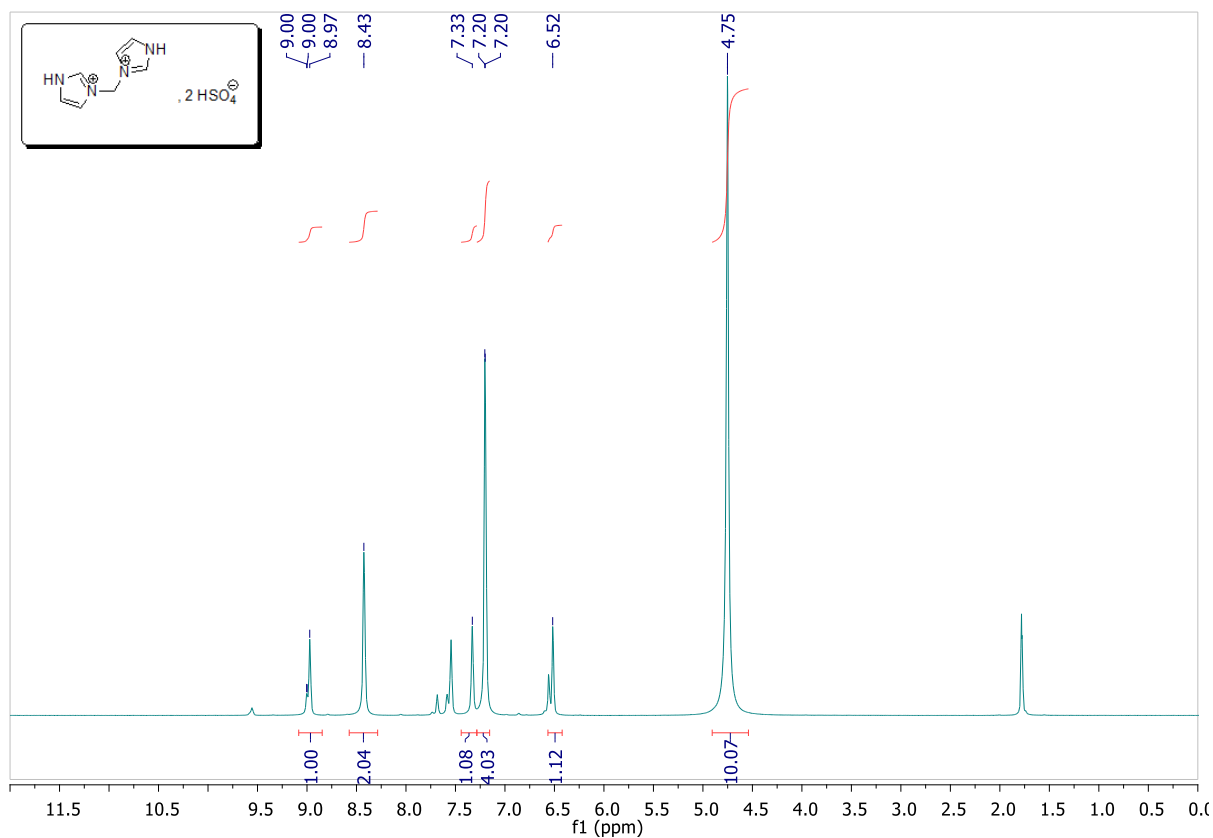


Figure 12 : Spectre RMN ^1H de Di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)

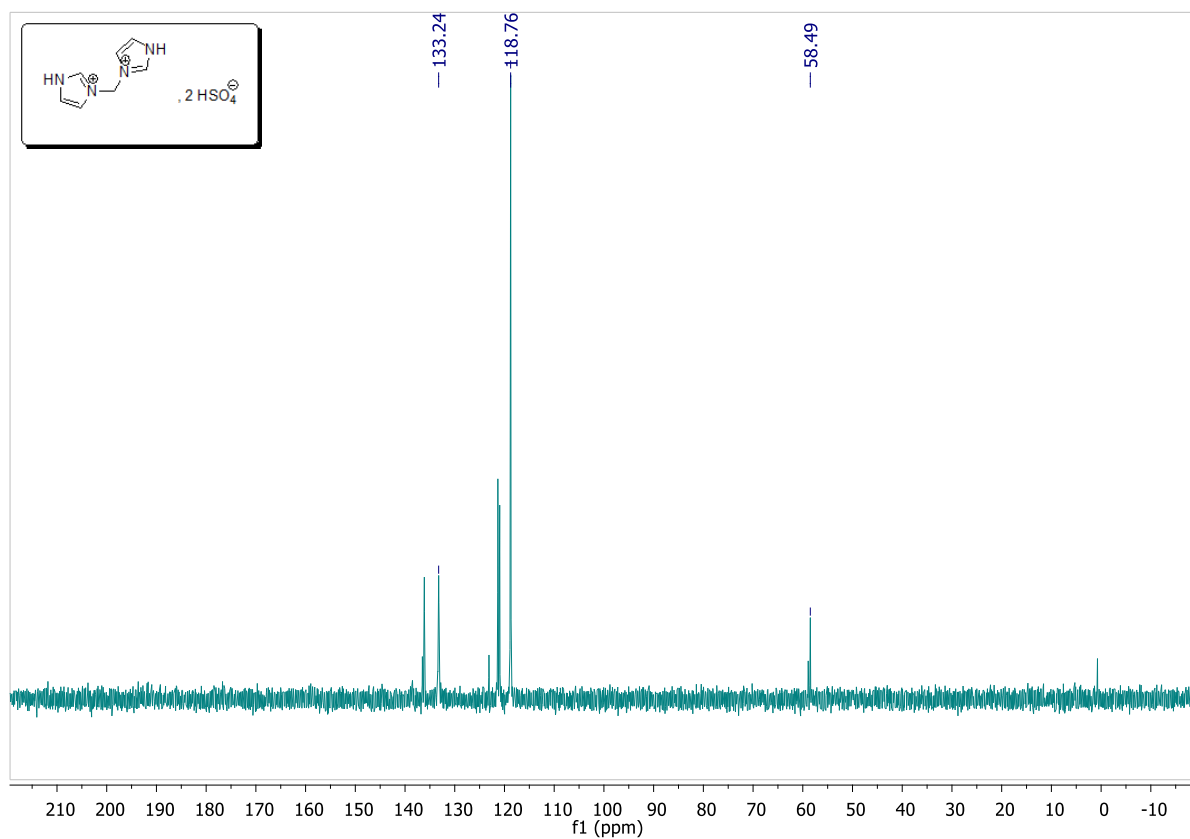


Figure 13 : Spectre RMN ^{13}C de Di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)

Annexe

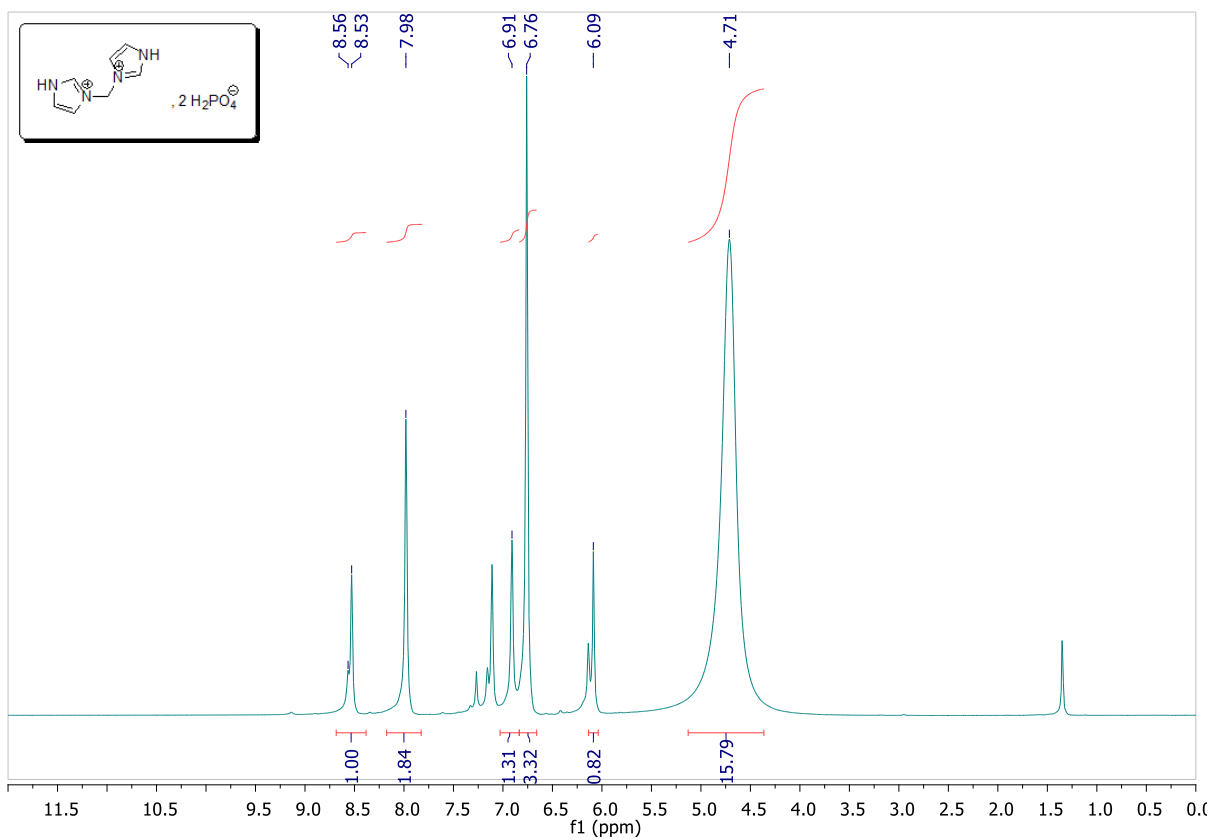


Figure 14 : Spectre RMN ¹H de Di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)

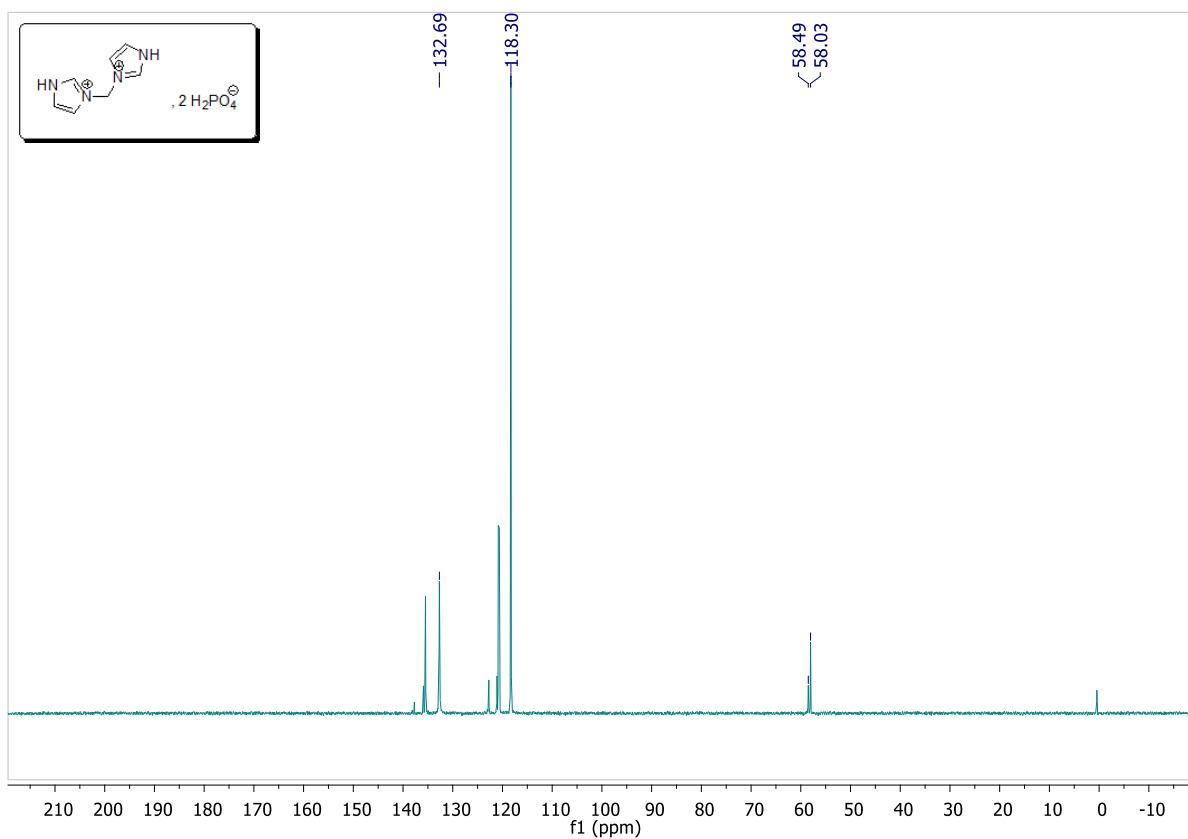


Figure 15 : Spectre RMN ¹³C de Di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(imidazolium)

Annexe

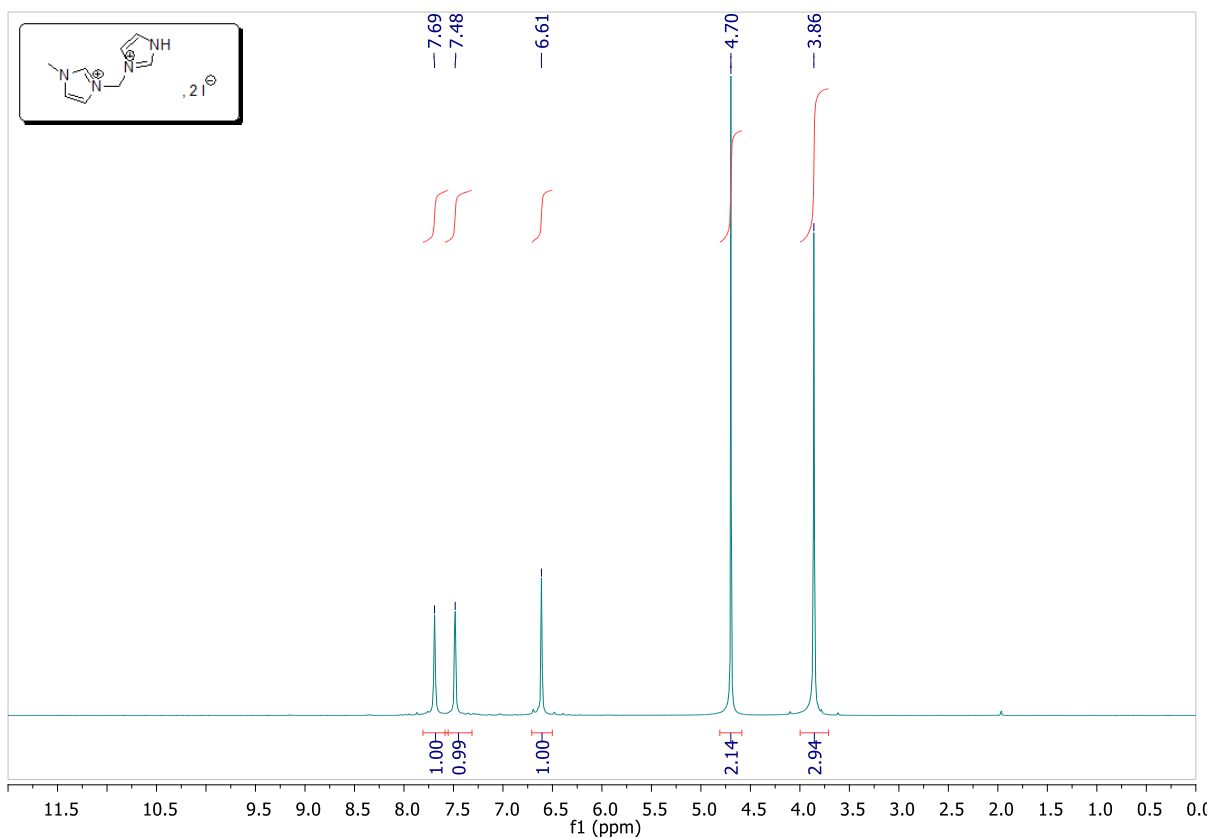


Figure 16 : Spectre RMN ^1H de Diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

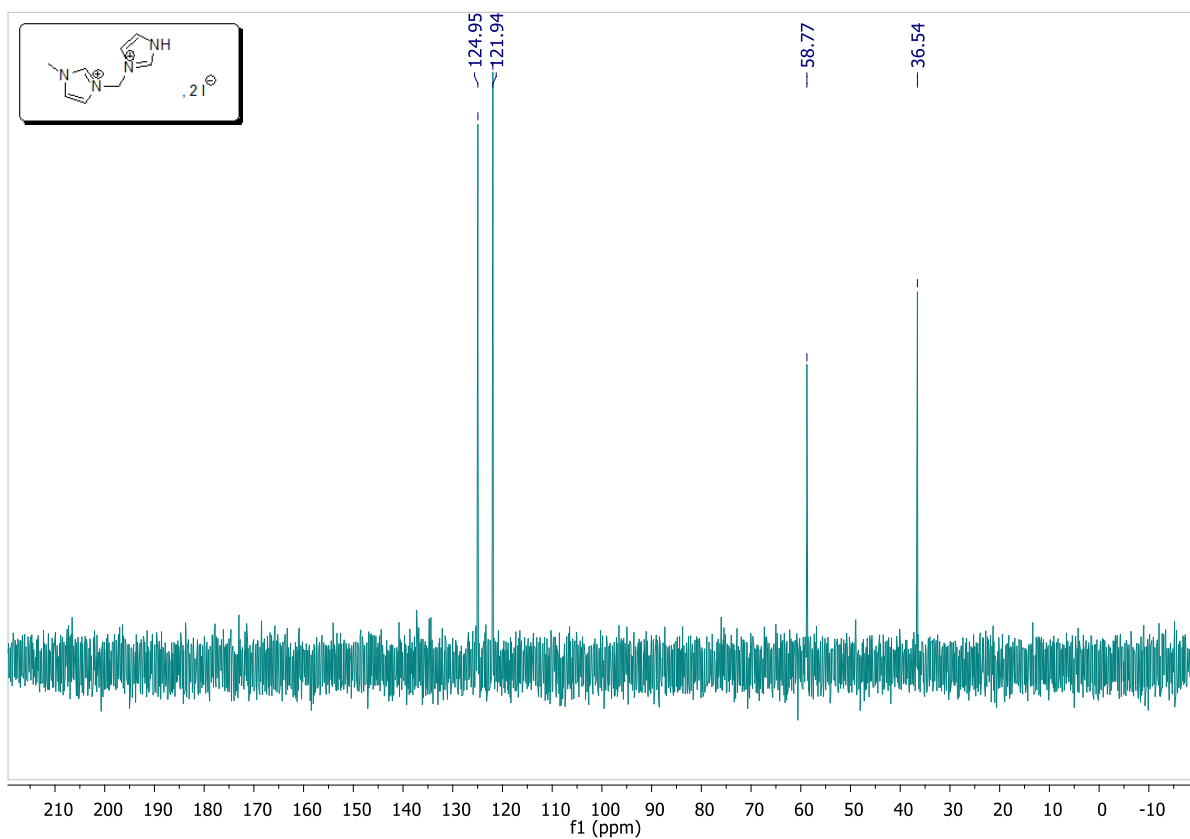


Figure 17 : Spectre RMN ^{13}C de Diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

Annexe

Diffractogramme RX :

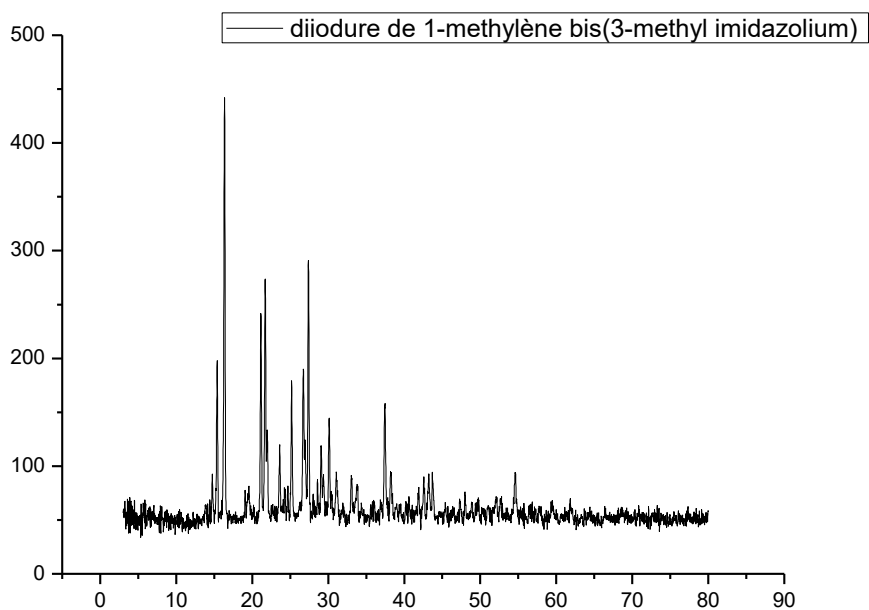


Figure 18 : *Diffractogramme RX de diiodure de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)*

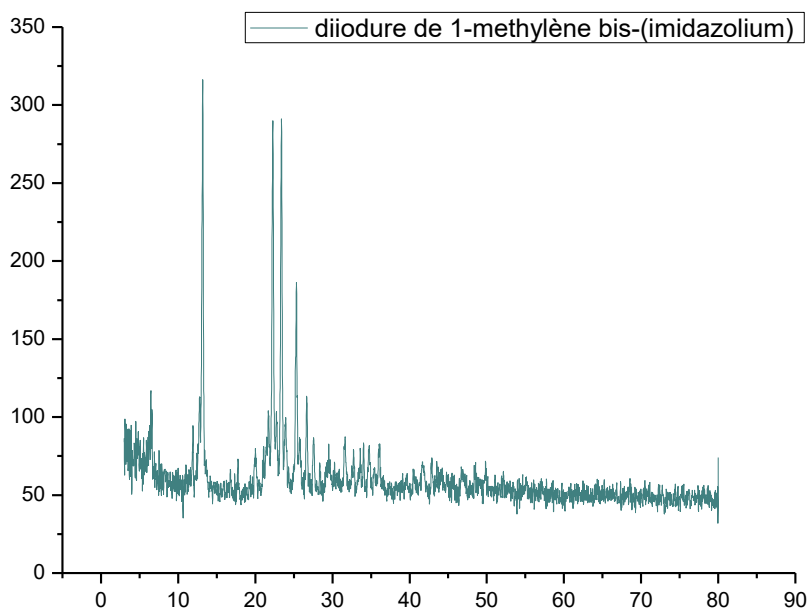


Figure 19 : *Diffractogramme RX de diiodure de 1-méthylène bis-(imidazolium)*

Annexe

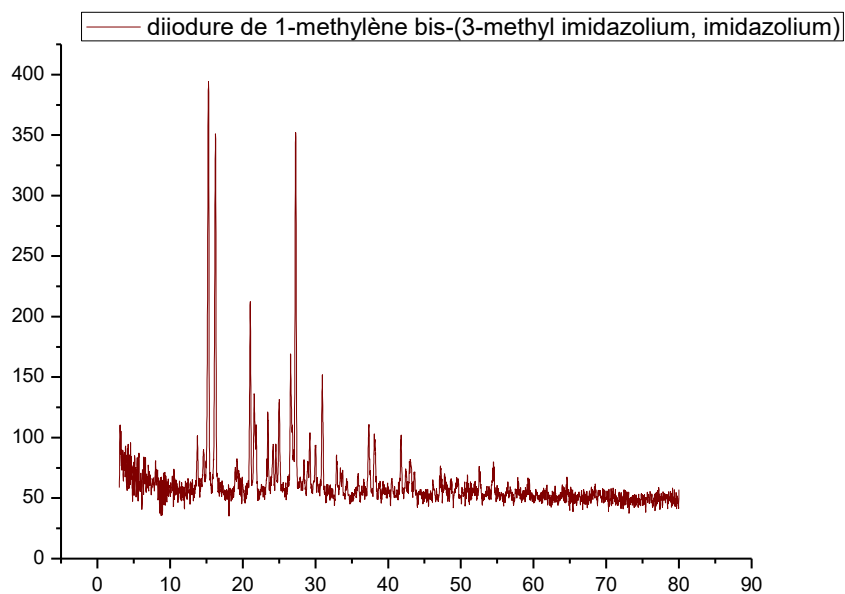


Figure 20 : *Diffractogramme RX de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)*

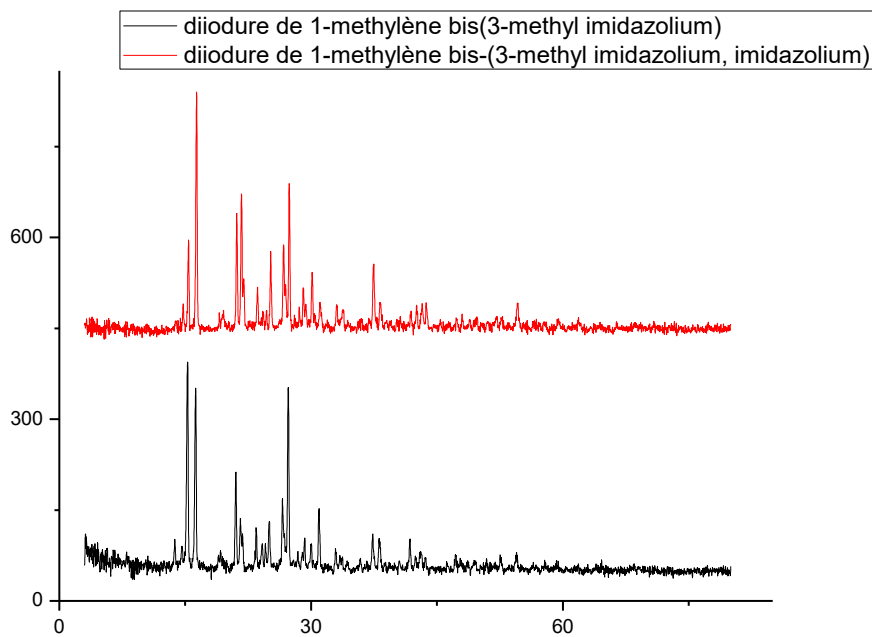


Figure 21: *comparaison entre les deux diffractogrammes de Diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium) et Diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium, imidazolium)*

Annexe

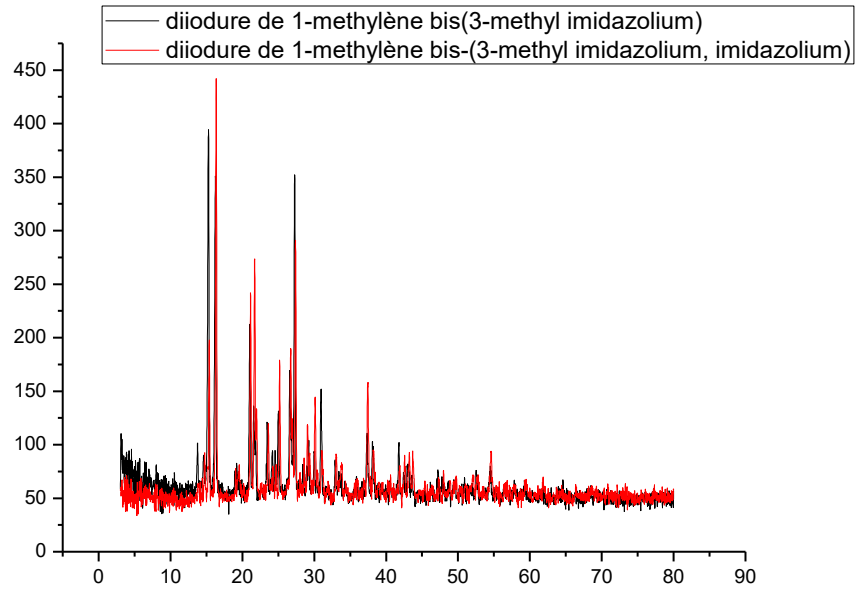


Figure 22 : Superposition des deux diffractogrammes de Diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium) et Diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium, imidazolium)

Résumé

Dans ce travail de mémoire, on a effectué la synthèse de 7 liquides ioniques différents dont un entre eux est dissymétrique. La synthèse comporte deux étapes, la première est une réaction de quaternisation ou les trois premiers liquides ioniques dicationiques ont été obtenus avec des ions diiodures.

La réaction de quaternisation a été suivie par une métathèse anionique en utilisant l'acide sulfurique et l'acide orthophosphorique réalisée sur les liquides ioniques dicationiques symétriques dont le dication est l'imidazolium ou le méthyle imidazolium.

La caractérisation des liquides ioniques dicationiques a été effectuée par diffraction des rayons X et par spectroscopie de résonance magnétique permettant une meilleure identification des produits obtenus.

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

Abstract

In this memory work, the synthesis of seven different ionic liquids, one of which is asymmetrical, is carried out.

The synthesis has two steps; the first one is a quaternization reaction where the first three-dicationic ionic liquids have been obtained with diiodide ions.

The quaternization reaction was followed by anionic metathesis using sulfuric acid and orthophosphoric acid carried out on symmetrical dicationic ionic liquids where the dication of each one of them is imidazolium or methyl imidazolium.

The characterization of dicationic ionic liquids was carried out by X-ray diffraction and magnetic resonance spectroscopy allowing a better identification of the products obtained.

keywords: dicationic ionic liquid, Imidazolium, Quaternization, Anionic metathesis.

ملخص

في عمل المذكورة هذا، يتم تنفيذ توليف سبعة سوائل أيونية ثنائية القطب الموجب مختلفة، أحدها غير متناظر

التوليف له خطوتين. الأولى عبارة عن تفاعل رباعية الرابطة لذرة النيتروجين للإيميدازوليوم حيث تم الحصول على أول ثلاث سوائل أيونية باستخدام أيونات اليود.

وأعقب هذا التفاعل تفاعل أنيوني باستخدام حمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك نفذت على السوائل الأيونية المتناظرة

تم إجراء توصيف للسوائل الأيونية الاستثنائية بواسطة حيود الأشعة السينية والطيفي بالرنين المغناطيسي مما سمح بتحديد أفضل للمنتجات التي تم الحصول عليها.

الكلمات المفتاحية: السوائل الأيونية ثنائية القطب الموجب، إيميدازوليوم، تفاعل رباعي، تحول أنيوني.