

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^r. NACEUR Amine

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Sujet :

Synthèse et caractérisation d'un liquide ionique à base d'imidazolium pour différentes applications

Soutenu le : 08/11/2020

Devant le jury :

M^r. CHAIB Messaoud

Président

Pr

UNIV -Tiaret

M^r. FETOUHI Bekhaled

Examineur

MCB

UNIV -Tiaret

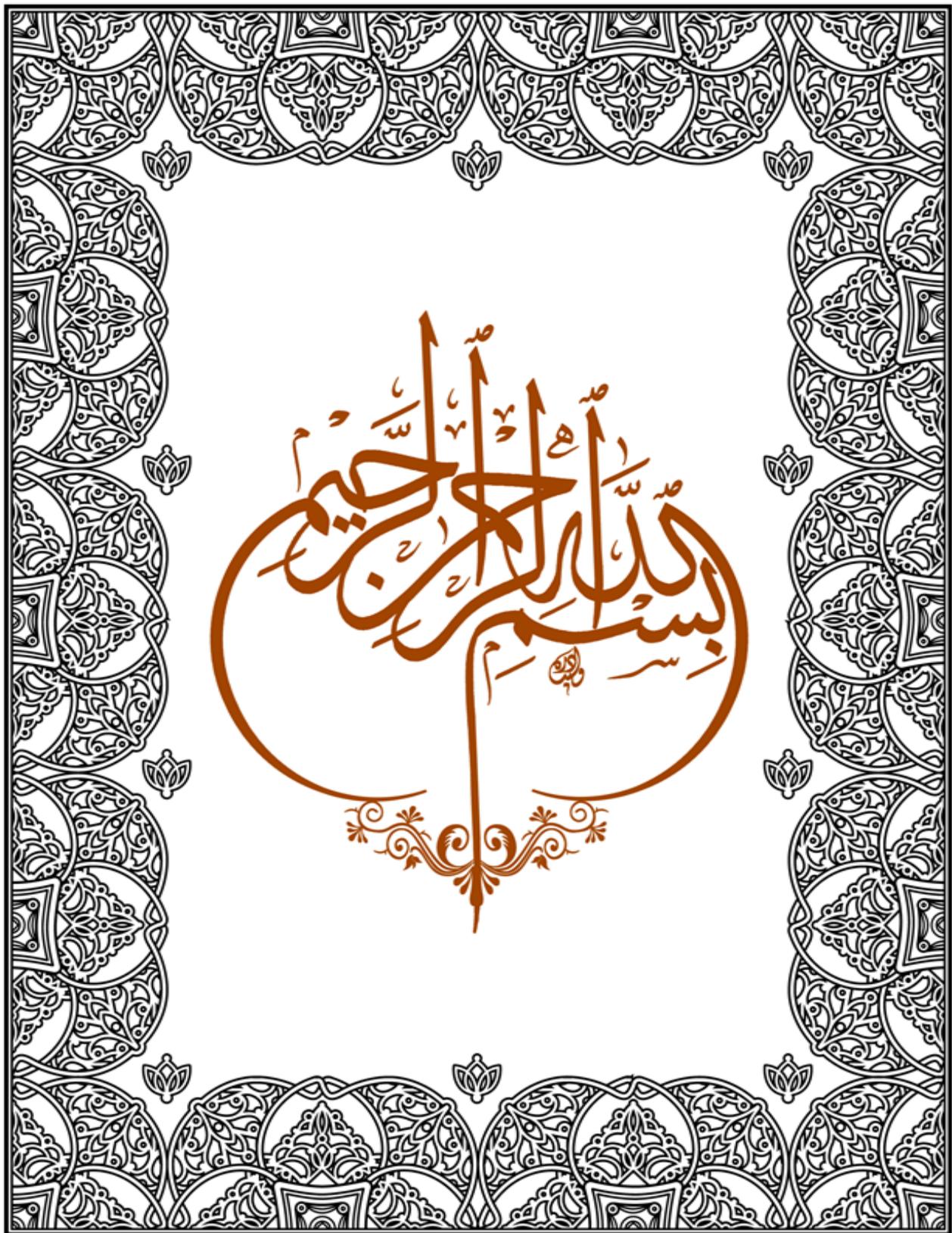
M^r. BENABDELLAH Abdelkader

Promoteur

MCA

UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2019/2020



Remerciement :

Tout d'abord, je remercie - Allah le tout puissant de m'avoir aluminé mon chemin et qui m'a armé de courage pour achever mes études et réaliser ce travail.

*Il est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toutes mes gratitudes et mes reconnaissances à **Mr. BENABDELLAH Abdelkader** qui a accepté la charge de m'encadrer. Je le remercie vivement pour son aide précieux, pour ses conseils éclairés au long de ce travail et pour la qualité de son encadrement si sérieux. Son dynamisme, sa générosité et sa grande patience.*

*Je tennis aussi à remercier l'ensemble des membres de jury : Président et Examineurs : **Mr. CHAIB Messaoud** **Mr. FETOUHI Bekhaled***

*Sans oublier d'adresser mes remerciements les plus sincères à **Mr BELAREBI** pour son autorisation de travailler dans son laboratoire.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements aussi à **Mr CHAKER YACINE** pour son précieux aide au cours de mon travail.*

Enfin, mes plus sincères remerciements s'adressent à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.

Je dédie ce modeste travail

A mon cher père, à ma chère mère, pour leur extrême amour, et leurs incessants encouragements.

Depuis de nombreuses années, ils ont toujours eu foi en moi et n'ont jamais cessé de croire en moi, que DIEU les préserve et leur prête une bonne santé et une longue vie.

A mes chers frères.

A mes amis qui m'ont toujours soutenu, et encouragé

A toute la famille « Naceur ».

A mon encadrant, aux membres du jury, à tous mes professeurs qui m'ont fait Confiance tout au long de mon cursus universitaire, et qui m'ont fait acquérir des compétences et un savoir dont je serai éternellement reconnaissante.

NACEUR AMINE

Liste des figures :

Figure I.1: Évolution du nombre de publication sur les (LIs) entre 1997 et 2016 [1] ...	3
Figure I.2: Cations des liquides ioniques [18-20]	4
Figure I.3: Le sel d'heptachloroaluminate[21]	5
Figure I.4: Réaction de quaternisation du noyau imidazole [24,26]	6
Figure I.5: Réaction de quaternisation du noyau imidazole 2[27]	7
Figure I.6: Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX _n [20, 22, 24,28]	8
Figure I.7: L'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique[22,24].....	8
Figure I.8: Représentatif imidazolium	10
Figure II.1 : L'imidazole et la liaison par pont « hydrogène ». [1].....	27
Figure II.2 : Premiers sels d'imidazolium stables à l'air. [5].....	27
Figure II.3 : Préparation des sels d'imidazolium.[6].....	27
Figure II.4 : Premier exemple de LITs pour une réaction de Friedel.[9]	28
Figure II.5 : Exemples de sels d'imidazolium fonctionnalisés en position C-2 (composés 1.4 et 1.5) et en positions C-4 et C-5 (composés 1.6 et 1.7). [15].....	28
Figure II.6 : Interactions de type pont hydrogène (A), emblement π (B) et emblement T(C) présents dans les sels d'imidazolium] [18]	29
Figure II.7 : pK _a de l'imidazole	30
Figure II.8 : La tautomérie du sel d'imidazole. [19]	30
Figure II.9 : Densités électroniques sur le noyau imidazole [20].	31
Figure II.10 : Protonation du second atome d'azote[23].....	32
Figure II.11 : La réaction du noyau imidazole N-protégé avec un hydracide conduit directement au sel d'imidazolium. [24]	33
Figure II.12 : l'utilisation des bases fortes L'anion imidazole pour former les sels alcalins [23]	33
Figure II.13 : Réactivité des dérivés de l'imidazole en milieu basique[23]	33
Figure II.14 : Introduction d'un substituant en position 2 de l'imidazole. [25].....	34
Figure II.15 : La réaction de N, alkylation de noyau de l'imidazole. [27]	34
Figure II.16 : La N-alkylation dans de meilleures conditions. [29]	35

Figure II.17 : La N-Arylation d'imidazoles en présence de cuivre (I) comme catalyseur. [30]	35
Figure II.18 : Les isomères formés à partir du même dérivé imidazolique. [31,32]...	35
Figure II.19 : Le mécanisme suppose la formation du radical phényle à partir de N-nitrosoacétanilide	36
Figure II.20 : La réaction de Minisci pour alkyler en position 2 l'imidazole et les 1-alkylimidazoles. [33].....	36
Figure II.21 : La réaction d'isomérisation de 2-aminochalcones en aza-flavanones [35].....	37
Figure II.22 : La synthèse de l'imidazole-2-carbaldéhyde. [37].....	37
Figure II.23 : L'acylation du noyau imidazole conduit au N-acylimidazole. [37]	38
Figure II.24 : Carbonyl dimidazole (cdi). [38].....	38
Figure II.25 : L'acylation du noyau imidazole sur le squelette carboné est réalisable par l'utilisation de la zéolite Na-Y. [39]	38
Figure II.26 : Les réactions de nitration et de sulfonation [41].....	39
Figure II.27 : Les 2 formes tautomères de (5)-nitroimidazole. [42].....	39
Figure II.28 : La nitration de 1-alkylimidazole. [43]	40
Figure II.29 : Addition du diméthylsulfate au 4(5)-nitroimidazole, [47]	40
Figure II.30 : Le 4(5)-bromoimidazole. [52]	41
Figure II.31 : Le 4(5)- 2-halogénoimidazole. [53].....	41
Figure II.32 : Le 4(5)- 2-halogénoimidazole	41
Figure II.33 : Formation d'un imidazolium par alkylation de l'imidazole et propriété acido-basique de cation imidazolium. [56].....	42
Figure II.34 : Différence de conditions réactionnelles entre une réaction d'éthylation d'aldéhydes aromatique et solvant organique en milieu liquide ionique. [62]	42
Figure II.35 : Etape de dissociation du chlorure de l'atome de ruthénium nécessaire à la réaction d'hydrogénation catalytique. [66].....	43
Figure II.36 : Etape de dissociation du chlorure de l'atome de ruthénium nécessaire à la réaction d'hydrogénation catalytique. [67].....	44
Figure II.37 : Liquide ionique contenant un motif proline sur le cation 1.51 ou sur l'anion. [73].....	45
Figure II.38 : Imidazoliums possédant un groupement donneur de ponts hydrogènes. [74].....	45

Figure II.39 : Ligands marqués avec des unités imidazoliums. [78].....	46
Figure III.1 : les parties réelles (ϵ'), (b) et imaginaires (ϵ'')(a) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence [11].	55
Figure III.2 :Montage du spectroscopie d'impedance pour les mesures diélectrique	56
Figure III.3 : Processus de Synthèse du liquide ionique	58
Figure III.4 : Réaction du liquide ionique (Chlorure de(1-carboxyméthyl-3méthyl)imidazolium).....	58
Figure III.5 : L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante	59
Figure III.6 : L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la fréquence	60
Figure III.7 : L'évolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence ..	61

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Exemple d'anions de LIs [14,15].....	5
Tableau I.2: Nomenclature des liquides ioniques [29].....	10
Tableau I.3: <i>Ordre de stabilité thermique de différents LIs suivant la nature des anions [50]</i>	13
Tableau 4: Réactifs cibles pour la synthèse de liquides ioniques.....	18
Tableau II.5 : Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium.	32
Tableau III.6: <i>Produit utilisé dans la synthèse du liquide ionique produit</i>	57

Liste d'abréviation

Lis	liquides ioniques
C°	degré celsius
RMN	resonance magnetique nucleaire
THF	Terminal Heart Failure
CCM	caractérisation par chromatographie sur couche mince
ΔG	énergie de Gibbs
CDI	carbonyldiimidazole
NHC	N-heterocyclic carbene,
TSIL	Task-Specific Ionic Liquid
(C)	la capacité
LFD	Low Frequency Dispersion
γ_∞	coefficient d'activité à dilution infinie

Sommaire :

Table des matières

Liste des figures :	I
Liste des tableaux :	IV
Liste d'abréviation	V
Sommaire :	VI
Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	2
Chapitre I : Les liquides ioniques	3
I.1.Introduction	3
I.2. Rappels sur les liquides ioniques :	3
I.2.1. Définition :	4
I.2.2. Structure des liquides ioniques.....	4
I.2.3. Historique :	5
I.3.Synthèse :	6
I.3.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole :	6
I.3.2. Réaction d'échange de l'anion :	7
I.3.3. Purification des liquides ioniques :	9
I.3.3.1. Les impuretés non volatiles :	9
I.3.3.2. Les impuretés volatiles :	9
I.3.4. Nomenclature des liquides ioniques :	10
I.4.Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :	11
I.4.1. Point de fusion :	11
I.4.2. Stabilité thermique :	12
I.4.3. Densité :	13
I.4.4. Viscosité :	13
I.4.5. Toxicité :	14

I.4.6. Solubilité dans des solvants organiques :.....	14
I.4.7. Calcul du coefficient d'activité à dilution infinie (γ^∞) :.....	14
I.5. Domaine d'application des liquides ioniques :	16
I.5.1. Les liquides ioniques comme solvant d'extraction :.....	16
I.5.2. Détermination du paramètre de solubilité (δ) :.....	17
I.5.3. Approches et stratégies de synthèse des liquides ioniques :	17
I.5.4. Applications en synthèse organique et en catalyse :.....	18
I.5.5. Applications en électrochimie :	19
I.5.6. Applications dans le domaine des procédés de séparation :.....	19
I.6. Conclusion :.....	20
Références bibliographiques :.....	21
Chapitre II : Les sels d'imidazolium et leurs Propriétés	26
II.1. Introduction :	26
II.2. Définitions et structures :.....	26
II.2.1. L'imidazole :.....	26
II.3. Préparation :	27
II.4. Propriétés :	29
II.4.1. La densité :	30
II.4.2. Stabilité :	31
II.4.3 Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium :.....	31
II.5. La réactivité :.....	32
II.5.1. Réaction avec les acides et les bases :	32
II.5.2. Réaction de N-alkylation :.....	34
II.5.3. Réaction d'acylation :.....	37
II.5.4. Réaction de nitration et de sulfonation :.....	39
II.5.5. Réaction d'halogénéation :	40
II.6. Les applications des sels d'imidazolium :.....	42

II.6.1. Utilisation en tant que solvant.....	43
II.6.2. Utilisation en tant que catalyseur :.....	44
II.6.3. Utilisation en tant que ligand :.....	46
II.7. Conclusion.....	47
Références bibliographiques :.....	48
Chapitre III : Technique expérimental et Résultats et discussions	53
III.1. Introduction :.....	53
III.2. Rappels théorique sur les mesures diélectriques :.....	53
III.2.1. Etudes de la constante diélectrique :.....	53
III.2.2. Analyse de conductivité.....	53
III.2.3. Mécanismes de relaxation.....	54
III.2.4. Type de polarisation	54
III.3. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences.....	54
III.4. Dispersion à basse fréquence (Low Frequency Dispersion – LFD).....	55
III.5. Réponse diélectrique dans les liquides ioniques	55
III.5.1. Spectroscopie d'impédance	56
III.6. Mode opératoire :	57
III.6.1. Produits utilisés :.....	57
III.6.2 Matériel utilisé :	57
III.6.3. Synthèse du liquide ionique (Chlorure de(1-carboxyméthyl-3méthyl)imidazolium) :	58
III.7. Résultats et discussions :	59
III.7.1. L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence	59
III.7.2. L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique	60
(ϵ') en fonction de la fréquence	60
III.7.3. L'évolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence : ...	61
III.8. Conclusion :	62

Références bibliographiques.....	63
Conclusion générale	65
:ملخص	66
Résumé :	66
Abstract :	66

Introduction générale

Introduction générale

Les effets délétères remarquables des solvants organiques sur la santé humaine, la sécurité et l'environnement combinés avec leur volatilité et leur inflammabilité ont mené à une pression croissante pour réduire au minimum leur utilisation. [1-3] De plus, l'utilisation continue de grandes quantités de solvants organiques en tant que milieu réactionnel est une préoccupation majeure dans l'industrie chimique d'aujourd'hui.

Les liquides ioniques sont de nouveaux solvants qui ne présentent pas ces inconvénients. Ils pourraient, d'une part, remplacer la phase organique, évitant ainsi les risques d'inflammation et la toxicité. [4,5]

Cette nouvelle génération constitue une famille d'électrolytes dont les propriétés diélectriques sont étudiées depuis 1996 est couramment utilisé pour les sels ayant un point de fusion en dessous de 100 °C. [6] Aujourd'hui, ces matériaux font encore l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles dans l'électrochimie, l'ingénierie et la chimie des surfaces.

Le manuscrit s'articule autour de deux parties. En première partie nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques et la nature de leurs constituants (anions, cations) dans le premier chapitre. Nous concluons cette partie par ses différents domaines d'applications. La présentation de la synthèse des liquides ioniques à base Sels d'imidazolium et leurs propriétés physicochimiques font l'objet du deuxième chapitre. Dans la deuxième partie, les différents résultats et leurs interprétations sont présentés dans le troisième chapitre. Dans cette partie, nous aborderons l'étude des propriétés diélectriques de **chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium** synthétisé.

Le phénomène de relaxation diélectrique décrit dans la partie expérimentale par l'analyse des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence fournit des informations utiles sur la conductivité, permittivité relative, la perte diélectrique et les différents processus de relaxation mis en jeu dans ce liquide ionique **chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium**. Les résultats seront discutés principalement en termes de conductivité et de relaxation diélectrique à basse fréquence.

Références bibliographiques

- [1] A.F.M. Cláudio, M.C. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* 17 (2015) 3948–3963.
- [2] J. Flieger, *Ionic Liquids in Separation Techniques*, in : A.C.-Z.E.-S. Handy (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2011 : p. Ch. 15.
- [3] S.P.M. Ventura, F.A. e Silva, M. V Quental, D. Mondal, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6984–7052.
- [4] P. Stepnowski, J. Nichthausser, W. Mrozik, et B. Buszewski, *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, n° 8, p. 1483-1491, août 2006.
- [5] S. N. Baker, G. A. Baker, et F. V. Bright, *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 165–169, 2002.
- [6] Vyazovkin, S. (1996). *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2), 95-101

Chapitre I :
Les liquides ioniques

Chapitre I : Les liquides ioniques

I.1.Introduction

Les liquides ioniques forment une large molécule regroupant des sels organiques, ils possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques, certain entre eux sont également thermiquement et chimiquement stable, ils ont une pression de vapeur quasiment nul et ils sont non –inflammables. Les (LIs) peuvent être hydrophiles ou hydrophobe et présentent des points de fusion généralement au-dessous de la température ambiante, ils sont connus par leurs bonnes propriétés en transfert thermique et leur haute conductivité. Afin d'étudier l'impact du cation et l'anion sur les propriétés mesurées la première étape réalisée a été consacrée à l'étude thermophysique (masse volumique et viscosité). Les (LIs) ont un domaine d'application plus large, comme dans la synthèse organique, la catalyse l'électrochimie et la solvation

I.2. Rappels sur les liquides ioniques :

Au cours des deux dernières décennies, il a été constaté un intérêt grandissant envers les liquides ioniques (LIs) on atteste le nombre croissant des publications sur le sujet

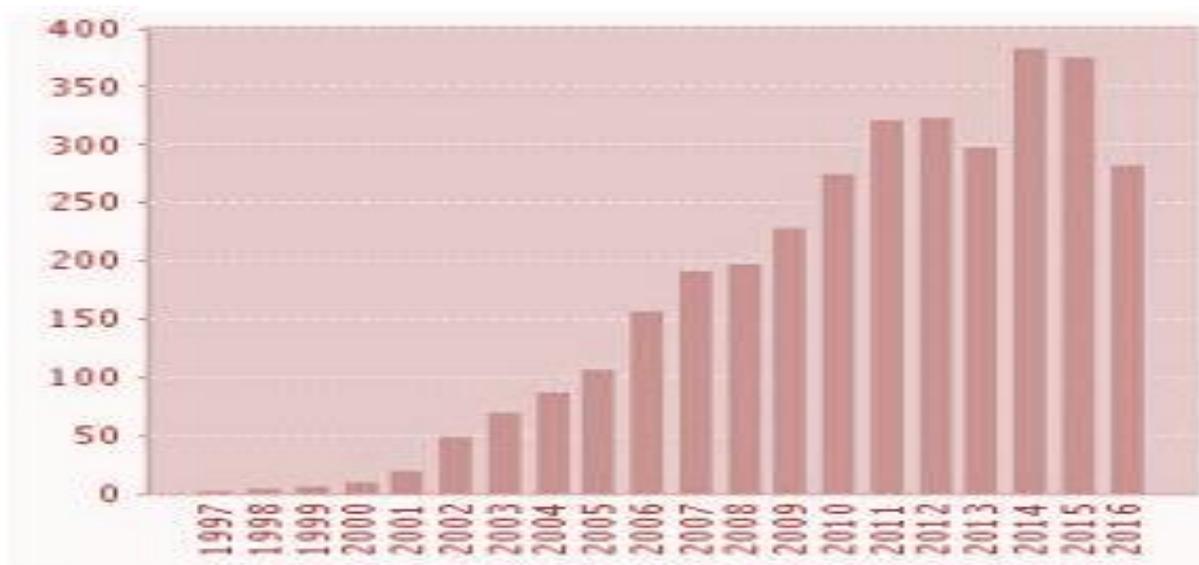


Figure I.1:Évolution du nombre de publication sur les (LIs) entre 1997 et 2016 [1]

Chapitre I : Les liquides ioniques

Ces nombreuses recherches ont abouti à des avancées considérables notamment sur la compréhension des propriétés des (LIs), ainsi qu'à des applications remarquables dans divers domaines.

I.2.1. Définition :

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieure à 100°C [1]. Ils ont une stabilité thermique élevée [2,3], et faciles à synthétiser [4], Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordinat dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous.[5], L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. [6,7].

I.2.2. Structure des liquides ioniques

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. [8,9] Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (Figure I.2). [10,11]. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone. [12,13].

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (Tableau I.1). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides [14,15]. Pour ce qui est des anions organiques, [16]. Les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. [17].

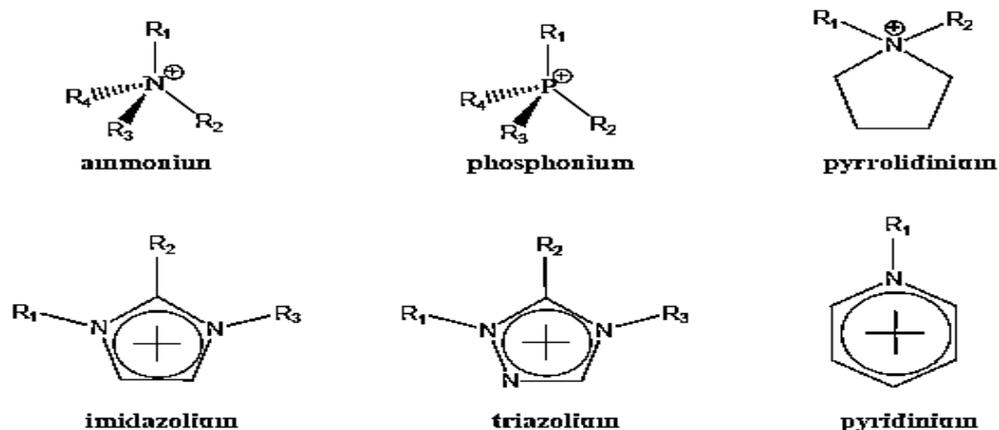


Figure I.2: Cations des liquides ioniques [18-20]

Anions inorganiques	Anions organiques
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻ , CH ₃ SO ₄ ⁻ , C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻ (=OTs)
BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻	CF ₃ CO ₂ ⁻ , C(CF ₃ SO ₂) ₃ ⁻
NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	CF ₃ SO ₃ ⁻ (=OTf)
Al _x Cl _(3x+1) ⁻ , Al _x Et _x Cl _(2x+1) ⁻	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻ (=NTf ₂)
CuCl ₂ ⁻ , AuCl ₄ ⁻ , ZnCl ₃ ⁻ , SnCl ₃ ⁻	BR ₄ ⁻ , R ₃ BOH ⁻

Tableau I.1: *Exemple d'anions de LIs [14,15]*

1.2.3. Historique :

La description du premier liquide ionique date du milieu du 19^{ème} siècle lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl₃, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate [21].

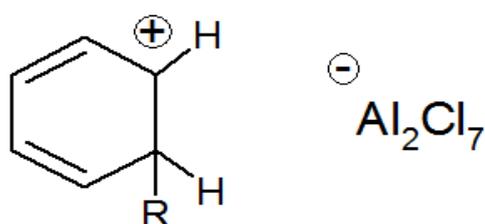


Figure I.3: *Le sel d'heptachloroaluminate[21]*

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux LIs a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux LIs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un très grand nombre de LIs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité,

miscibilité à l'eau, etc...) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces nouveaux solvants allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [18,22, 23].

I.3.Synthèse :

Dans cette partie on parle de la préparation de LI dérivés d'imidazoliums qui sont mis en jeu dans la majorité des études de ces vingt dernières années.

La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

- La quaternisation du noyau imidazole
- L'échange d'anion.

I.3.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole :

La préparation du cation peut être effectuée par deux méthodes :

- Par protonation en milieu acide
- Par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [24,26].

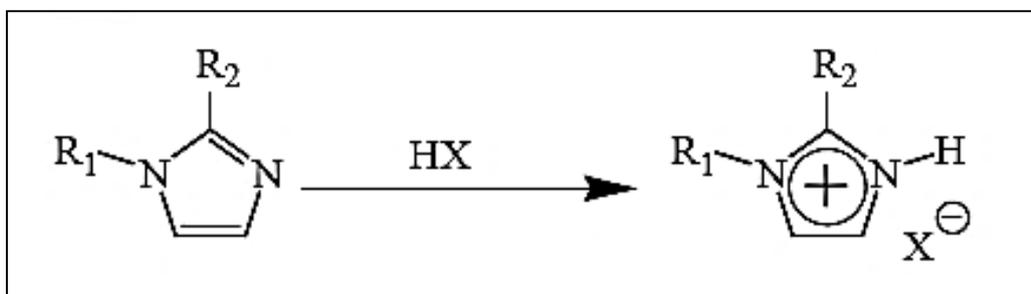


Figure I.4: Réaction de quaternisation du noyau imidazole [24,26]

R₁ et R₂ = alkyl, H



La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazolium correspondants [22,24]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux mais elle nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [25,26], des ultrasons [27] ou en opérant sous pression.

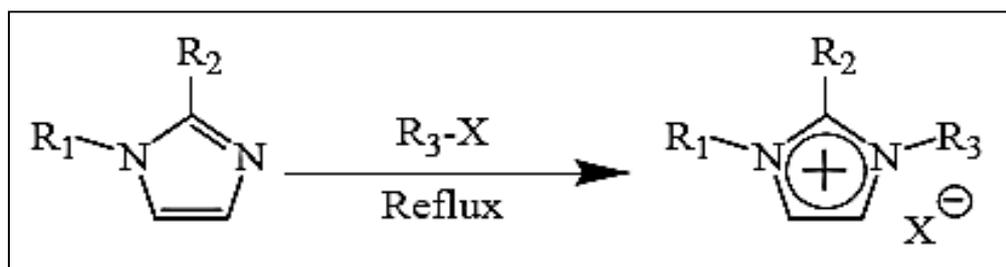


Figure I.5: Réaction de quaternisation du noyau imidazole 2 [27]

R_1, R_2 et $R_3 = \text{alkyl}$

$\mathbf{X = Cl, Br, I, OTf}$ ou \mathbf{OTs}

La réactivité des halogénures d'alcane croit dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne peuvent pas être préparés de cette manière. On peut également faire la réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant et être réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voir hydrolysable des réactifs et des produits.

L'excès de solvant et de réactifs est éliminé à la fin de la réaction par décantation, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, et pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils le produit est généralement traité sous vide avant usage. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [22,24].

1.3.2. Réaction d'échange de l'anion :

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories :

- Traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis
- Réaction d'échange par métathèse d'anions.

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [20, 22, 24,28]

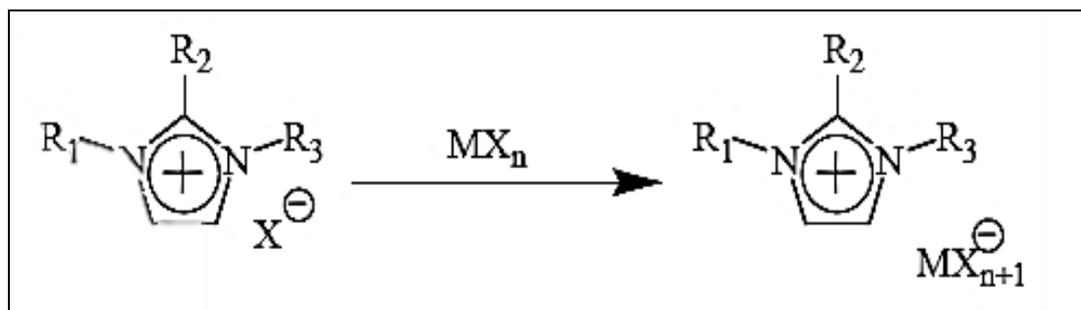


Figure I.6: *Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n [20, 22, 24,28]*

R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique : [22,24]

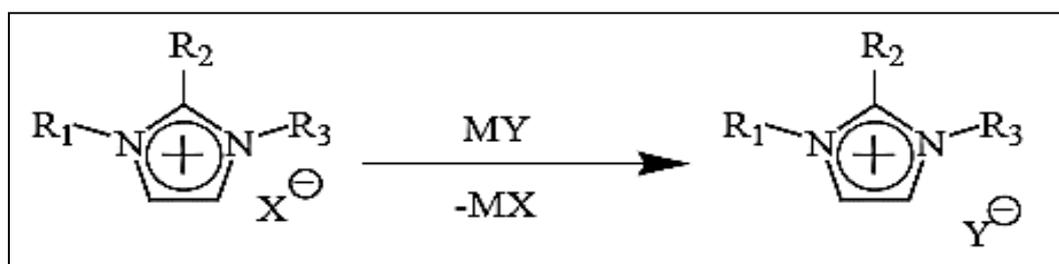


Figure I.7: *L'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique[22,24]*

R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$MY = LiNTf_2, NaOTf, NaPF_6, NaBF_4$

Cette réaction conduit aux (LIs) avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du (LIs). Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du (LIs).

Les (LIs) obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

1.3.3. Purification des liquides ioniques :

La pureté des (LIs) représente un paramètre important, car la présence d'impuretés peut affecter leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs réactivités [29].

1.3.3.1. Les impuretés non volatiles :

La non-volatilité des (LIs) peut être avantageuse dans le cas où les autres espèces chimiques présentes dans le milieu sont volatiles, car dans ce cas il est aisément envisageable d'effectuer une distillation pour récupérer le (LIs) [30]. Néanmoins, dans le cas où une ou plusieurs autres espèces présentent dans le milieu ne sont pas volatiles, la purification par distillation devient inenvisageable. La purification par chromatographie est également difficilement envisageable, car la forte polarité des (LIs) les empêche de migrer correctement [31].

1.3.3.2. Les impuretés volatiles :

Bien que certains récents progrès aient amené des solutions à un bon nombre de problèmes de purification des (LIs) notamment dans des procédés industriels [32], il n'en reste pas moins que ces méthodes restent très dépendantes de la spécificité des espèces utilisés dans ces procédés et ne peuvent par évidence pas être généralisées [33]. Un soin particulier doit donc être apporté au cours de la synthèse pour limiter au maximum la présence d'impuretés, notamment les substrats de départ et les traces d'eau.

En ce qui concerne l'étape d'échange d'anion, il est relativement difficile de mettre en place des méthodes de purification étant donné la proximité des propriétés des LIs avant et après l'échange (solubilité dans les solvants ainsi qu'état physique souvent similaire). Il est par conséquent primordial de veiller à ce que l'échange soit le plus complet possible en

Chapitre I : Les liquides ioniques

introduisant notamment un excès du réactif d'échange pour favoriser l'équilibre dans le sens désirer [34].

1.3.4. Nomenclature des liquides ioniques :

Nom de cation	Acronyme	R ₁	R ₂	R ₃
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

Tableau I.2: Nomenclature des liquides ioniques [29]

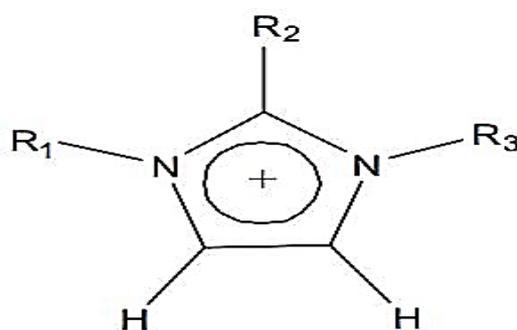


Figure I.8: Représentatif imidazolium

I.4. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur. Les premiers travaux sur les propriétés des (LIs) purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés électrochimiques [35-37]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [38]. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

1.4.1. Point de fusion :

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini le liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [39].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et al. [40], Visser et al. [41] et Chun et al ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène [42].

I.4.2. Stabilité thermique :

Les (LIs) sont caractérisés par des températures de fusion plutôt basses ($< 100^{\circ}\text{C}$) ainsi qu'une très faible tension de vapeur. Ils se dégradent par ailleurs avant même d'atteindre leur température d'ébullition à des températures pouvant atteindre les 400°C [43]. Ils sont donc liquides et possèdent une grande stabilité thermique sur une large gamme de température [44].

Ces propriétés sont la conséquence directe des très importantes interactions de type Van der Waals entre les chaînes alkyles des cations, ainsi que l'influence des interactions coulombiennes inter et intramoléculaires tel que les liaisons hydrogène [45].

Ces remarquables propriétés thermiques dépendent essentiellement de la nature du cation mais surtout de l'anion [46]. En ce qui concerne les anions, plus ces derniers sont volumineux et encombrés, plus cela réduit leur capacité à s'organiser dans un système cristallin ce qui aura pour conséquence de favoriser un état liquide [47].

Les LIs possédant des anions faiblement coordinant (peu nucléophile), sont en général les plus stables [48] (**Tableau I.3**). L'influence de la nature du cation sur la stabilité du LI n'est pas non plus à négliger. Il a été notamment observé que la longueur de la chaîne alkyle du cation était inversement proportionnelle à la stabilité thermique du LI [49].

Cation	Ordre de stabilité	Référence
Imidazolium	$PF_6 > NTf_2 \approx BF_4 \gg I \approx Br \approx Cl$	[29]
	$BF_4 > PF_6 > Br > NO_3$	[30]
	$NTf_2 > PF_6 > BF_4$	[31]
	$NTf_2 > dca > SCN$	[32]
	$NTf_2 > TCM \approx dca$	[33]
	$NTf_2 > PF_6 > BF_4 > I > Cl$	[34]
	$BF_4 > Cl \sim I$	[35]

Tableau I.3: Ordre de stabilité thermique de différents LIs suivant la nature des anions [50]

1.4.3. Densité :

La majorité des (LIs) sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Dans le cas des alkyimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [51]. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion $Cl^- < BF_4^- < CF_3CO^- < Tf_2N^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité [52].

1.4.4. Viscosité :

Généralement, La viscosité des LIs est deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3-dialkyimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. La viscosité des LIs sont déterminés essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [53]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals [54] plus fortes. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens : $Cl^- > PF_6^- > BF_4^- > Tf_2N^-$. La

délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des (LIs) constitués de l'anion Tf_2N^- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, MacFarlane et al. ont synthétisé une nouvelle famille des (LIs) constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [55]. Le liquide ionique $[\text{EMIM}^+][\text{DCA}^-]$ présente une viscosité à 25 C de 21 mPa.s, à une température ambiante permettant son utilisation dans des procédés.

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

1.4.5. Toxicité :

La toxicité des (LIs) est pour l'instant mal connue bien que certaines études ont été entreprises afin d'évaluer les propriétés toxicologiques [56]. Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco) toxique que la chaîne alkyle est longue. Ainsi les LIs à base de l'anion PF_6^- n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les (LIs) étaient ininflammables. [57]

1.4.6. Solubilité dans des solvants organiques :

En règle générale les LIs sont surtout solubles dans des solvants polaires (alcools à courtes chaînes, cétones, dichlorométhane, THF). Néanmoins ils sont non-miscible avec d'autres solvants moins polaires (les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther diéthylique). Ces derniers pourront notamment servir à les purifier (par lavage) ou à former des systèmes bi-phasiques [58].

1.4.7. Calcul du coefficient d'activité à dilution infinie ($\gamma_{i\infty}$) :

Les coefficients d'activité en dilution infinie d'un soluté (i) dans un solvant ($\gamma_{i\infty}$) permettent de mesurer les interactions entre le soluté et le solvant à l'absence d'interaction soluté-soluté. Plus la valeur du coefficient d'activité est petite plus le composé étudié est soluble dans le liquide ionique. La principale technique utilisée pour mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie est la chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC). Cette dernière fonctionne comme une chromatographie normale. Elle est constituée d'un injecteur, d'une colonne, d'un détecteur et d'un four qui permet de porter la colonne à une température élevée. La seule différence entre une chromatographie en phase gazeuse normale et une (IGC) réside au niveau du produit analyser. Pour l'IGC, c'est la phase stationnaire qui est analysée

par l'injection de différents composés organiques, appelés sondes, dont les propriétés thermodynamique et physico-chimique sont parfaitement connus. Le principe est donc l'inverse de celui de la chromatographie classique où la colonne est définie et où l'on injecte un mélange à analyser. L'IGC est largement utilisée pour la détermination de propriétés thermodynamique des liquides ioniques à dilution infini [59]. Cette méthode consiste à injecter de très faibles quantités de molécules sondes de manière à pouvoir négliger les interactions entre ces molécules. Comme une seule sonde ne permet pas de tester toutes les interactions que développe un liquide ionique, un grand soluté est généralement utilisé. Concernant les alcanes, les valeurs des coefficients d'activité dilution infinie (γ^∞) augmentent avec la longueur de chaîne. Les coefficients des alcanes linéaires sont plus élevés que celles des cyclohexanes, des alcènes, des alcynes et des hydrocarbures aromatiques. Les coefficients d'activité en dilution infinie des n-alcanes diminuent avec une augmentation de la température. Ceci indique que la solubilité des n-alcanes dans les liquides ioniques augmente avec la température. Les coefficients d'activité en dilution infinie des composés polaires sont moins sensibles à la température et leur variation dépend de la structure du liquide ionique. L'introduction d'une double ou triple liaison dans la structure des n-alcanes augmente leurs affinités avec les liquides ioniques. Les alcanes cycliques sont aussi plus solubles dans les liquides ioniques. La solubilité des noyaux aromatiques dans les liquides ioniques est due aux interactions des électrons π avec le cation du liquide ionique. Grâce à la modélisation, Hanke et al [60] ont montré que les cations interagissent principalement avec l'anneau du benzène, tandis que les anions interagissent avec les hydrogènes du noyau.

Les valeurs (γ^∞) des alcools sont relativement petites. Elles sont comprises entre 1.2 et 4.6. Cette solubilité des alcools dans les liquides ioniques s'explique par l'interaction des doubles liaisons de l'oxygène de l'alcool aux cations du liquide ionique d'une part et d'autre part entre l'anion et l'hydrogène de l'alcool. La solubilité des alcools dans les liquides ioniques diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne.

Les éthers et les amines sont moins solubles que les alcools dans les liquides ioniques. D'après certains $[\text{C}_4\text{C1im}] + [\text{PF}_6^-]$ et $[\text{C}_4\text{C1im}] + [\text{BF}_4^-]$, ainsi que leur équivalent en C8, sont miscibles en toutes proportions dans l'éthanol, mais immiscibles dans EtOAc et EtO₂ [61], tandis que d'autres auteurs indiquent que $[\text{C}_4\text{C1im}] + [\text{PF}_6^-]$ n'est que partiellement miscible dans l'éthanol. Le comportement des solutés dans les liquides ioniques est également affecté par la nature de la chaîne greffée sur les liquides ioniques. Le greffage d'une chaîne polaire sur le cation du liquide ionique augmente fortement les interactions. [62] Par exemple, le

remplacement du cation 1-ethyl-3-methylimidazolium en 1-(-cyanopropyl)-3-methylimidazolium rend ces liquides plus miscibles avec les alcanes.

I.5. Domaine d'application des liquides ioniques :

Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques ou sels fondus représentent un domaine en plein essor pour leurs applications en synthèse organique, en catalyse, comme phase stationnaire ou encore électrolytes suivant les domaines d'application. Un tel engouement est dû au fait que les liquides ioniques sont thermiquement stables, électro-chimiquement inertes dans une large gamme de potentiel et surtout ne présentent pas de tension vapeur. Les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications

I.5.1. Les liquides ioniques comme solvant d'extraction :

Les LIs ont trouvé une utilité dans bon nombre de procédés de séparation et d'extraction [63]. En plus de leur exceptionnelle capacité de solvation, vu que les LIs peuvent dissoudre une large gamme de composés et de matrices, leurs solutions aqueuses présentent également de meilleures performances de solvation, en atteste leur remarquable nature hydrotropicque [64], ceci permettant de meilleurs performances dans des procédés d'extraction. De plus, Le grand nombre de combinaisons cations/anions possibles en font de parfaites alternatives aux solvants organiques volatiles usuellement utilisés, du fait d'une plus grande sélectivité vis-à-vis des espèces à séparer [65].

L'aspect coût et impact environnemental est également un élément important justifiant l'utilisation des LIs, car en effet et contrairement aux solvants organiques classiques, les LIs sont nettement moins volatiles, Leur utilisation permet ainsi de réduire simultanément les coûts des procédés mais également leur impact sur l'environnement. Ceci est d'autant plus vrai quand on constate que l'utilisation des LIs dans des procédés d'extraction et de séparation implique souvent des composés bioactifs issues de la biomasse [66].

On retrouve ainsi des exemples d'application dans des procédés d'extraction liquide-liquide [67], systèmes aqueux biphasiques [68], extraction en phase solide [69], extraction solide-liquide sous ultrasons [70]. Des applications dans des procédés chromatographiques tels que la chromatographie à couche mince (CCM) ou encore la chromatographie liquide à haute pression (CLHP) ont également été décrit [71], où les LIs sont utilisés en tant que phase stationnaire. Il est noté que des applications en électrophorèse capillaire ont également vu le jour [72].

I.5.2. Détermination du paramètre de solubilité (δ) :

Les paramètres de solubilités ont trouvé leur plus grand usage dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection de solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique, et le taux de pénétration d'additifs ; les liquides qui ont les mêmes paramètres de solubilités sont miscibles, et les polymères vont se dissoudre dans les solvants dont les paramètres de solubilités sont voisins [73]. Le paramètre de solubilité est utilisé depuis de nombreuses années en vue d'application industrielle mais il y'a un regain d'intérêt pour son calcul estimatif dans des études expérimentales. Le choix des solvants vis-à-vis des polymères et matériaux plastiques, peut être mieux fait suivant plusieurs critères liés au cahier de charges et au coût, à la suite d'une série d'améliorations du concept du paramètre de solubilité, et l'utilisation généralisée par des techniques informatiques (banques de données).

La plupart des fournisseurs commerciaux de solvants ont des programmes d'ordinateur pour aider à la sélection de solvants. On peut facilement prévoir la façon de dissoudre un polymère dans un mélange de deux solvants et ce qui peut dissoudre par le polymère lui-même.

Les paramètres de solubilités sont parfois appelés les paramètres d'énergie de cohésion et sont issus de l'énergie nécessaire pour convertir un liquide à un gaz.

L'énergie de vaporisation est une mesure directe de l'énergie totale des molécules du liquide (restées ensemble). Toutes les molécules des liquides sont brisées par évaporation [74]

I.5.3. Approches et stratégies de synthèse des liquides ioniques :

Pour dissoudre la biomasse, les liquides préparés doivent répondre à certains critères. Entre autre, ils doivent porter une fonction anionique non nucléophile et moins basique possible, de façon à former des paires des ions très dissociées avec les cations du liquide. Selon la littérature l'étape déterminante de la dissolution de la biomasse dans les liquides ioniques est la mobilité du contre ion et sa capacité à se mettre entre les chaînes macromoléculaires. En plus de ces critères de solubilité propres aux liquides ioniques, les interactions polymère-liquide ionique doivent l'emporter sur les interactions polymère-polymère. Cette situation se traduit au niveau thermodynamique par une variation d'énergie libre de solubilisation négative ($\Delta G \leq 0$). Il faut noter qu'il est très difficile de trouver avec exactitude le paramètre de solubilité de la lignine kraft, car cette dernière est fortement dénaturée lors de la

délicnification. En plus de la fragmentation de la lignine lors de la fragmentation de la lignine lors de la délicnification, toutes les méthodes de calcul de paramètre de solubilité ne s'évaporent pas, elle n'est pas sous forme de chaîne et elle n'a pas de motif répétitif. Nous avons donc utilisé le fondement de la théorie de Small qui n'est rien d'autre que l'affinité entre les entités moléculaires pour faire notre prédiction de dissolution. Nous essayerons de synthétiser des liquides ioniques qui ont les mêmes groupements fonctionnels que la lignine à savoir les noyaux aromatiques, les méthoxy et les hydroxyles, cette approche nous permettra d'avoir un liquide ionique avec des interactions identiques aux interactions entre les fragments de lignine. Les molécules (**tableaux I.4**) dont la structure se rapproche le plus de celle de nos cibles ont été achetées chez Sigma Aldrich. L'introduction d'une chaîne alkyle peut se faire à partir de la quaternisation de l'atome d'azote.

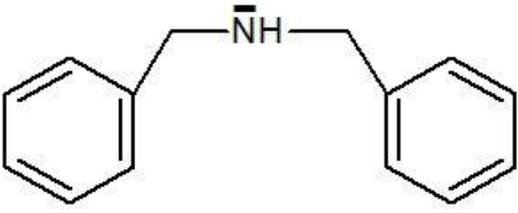
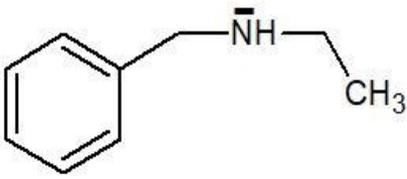
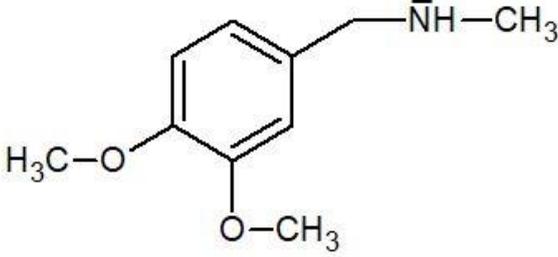
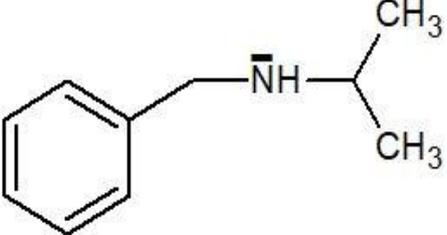
	
Dibenzylamine	Ethylbenzylamine
	
3,4diméthoxy-méthylbenzylamine	Isopropylbenzylamine

Tableau 4: Réactifs cibles pour la synthèse de liquides ioniques

I.5.4. Applications en synthèse organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [75.76], D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus

facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé, permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques

I.5.5. Applications en électrochimie :

Une des propriétés plus importantes des liquides ioniques est conductivité ionique, avec une des valeurs les plus hautes pour l'éthyle imidazolium dicyanamide [77], la grande fenêtre électrochimie et la grande plage de stabilité thermique des liquides ioniques favorisent leur utilisation en tant qu'électrolytes de nouvelle génération ont ainsi été développés afin d'être utilisés dans de nombreux dispositifs électrochimique tels les batteries, les condensateurs ,les piles à combustible ,et les cellules photovoltaïques ,il est à noter que l'utilisation des liquides ioniques peut également s'étendre à la synthèse électrochimique et l'électrodéposition de métaux

I.5.6. Applications dans le domaine des procédés de séparation :

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [78-80]. Domaines de séparation comprenant l'extraction liquide-liquide, la distillation extractive, etc.). L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années. Le schéma suivant donne un résumé sur les différentes applications des liquides ioniques.

I.6.Conclusion :

Nous avons souligné dans cette recherche bibliographique les avantages des liquides ioniques et ses applications dans les différents domaines avec leurs propriétés (physiques, chimiques et électrochimiques), ces propriétés font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités de laboratoire. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

Références bibliographiques :

- [1] P. Wasserscheid et T. Welton, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, n° 21, p. 2459–2477, 2004.
- [2] T. Welton, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, n° 21, p. 2459–2477, 2004.
- [3] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, et G. R. J. Artus, *Chemistry – A European Journal*, vol. 2, n° 12, p. 1627–1636, 1996.
- [4] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. M. Afonso, *Chemistry – A European Journal*, vol. 8, n° 16, p. 3671–3677, 2002.
- [5] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, et R. Rasheed, *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 11, p. 3447–3452, 2004.
- [6] Z. Fei, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, *Chemistry-A European Journal*, vol. 12, n° 15, p. 4014–4020, 2006.
- [7] H. Itoh, K. Naka, et Y. Chujo, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 10, p. 3026–3027, 2004.
- [8] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et P. J. Dyson, *Inorganic chemistry*, vol. 45, n° 4, p. 1585–1590, 2006.
- [10] H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, et H. G. Raubenheimer, *Dalton Transactions*, n° 22, p. 4275–4281, 2003.
- [11] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, *Organometallics*, vol. 23, n° 7, p. 1622–1628, 2004.
- [12] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 6, p. 2197–2205, 2004.
- [13] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 48, p. 15876–15882, 2004.
- [14] W. Bao, Z. Wang, et Y. Li, *The Journal of organic chemistry*, vol. 68, n° 2, p. 591–593, 2003.
- [15] C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquevent, et A.-C. Gaumont, *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 16, n° 24, p. 3921–3945, 2005.
- [16] K. Fukumoto et H. Ohno, *Chem. Commun.*, n° 29, p. 3081–3083, juill. 2006.
- [17] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, et H. Ohno, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 8, p. 2398–2399, 2005.
- [18] Y. Yoshida, O. Baba, et G. Saito, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 18, p. 4742–4749, 2007.

- [19] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, et M. Forsyth, *Chemical communications*, n° 18, p. 1905–1917, 2006.
- [20] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [21] Stuart A. Rice. John Wiley Department of Chemistry
- [22] M. Deetlefs et K. R. Seddon, *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 181–186, 2003.
- [23] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, *Tetrahedron Letters*, vol. 43, n° 31, p. 5381–5383, 2002.
- [24] J.-M. Lévêque, J.-L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, et W. Bonrath, *Green Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 357–360, août 2002.
- [25] A. Abbott, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, n° 6, p. 435–440, janv. 1993.
- [26] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 2275–2287, 2000.
- [27] C. Daguene et P. J. Dyson, *Organometallics*, vol. 23, n° 26, p. 6080–6083, 2004.
- [28] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, et J.-M. Basset, *Organometallics*, vol. 22, n° 22, p. 4418–4425, 2003.
- [29] B. Karimi, M. Tavakolian, M. Akbari, F. Mansouri, *ChemCatChem*. 10 (2018) 3173–3205.
- [30] J. Zhou, H. Sui, Z. Jia, Z. Yang, L. He, X. Li, a review, *RSC Adv*. 8 (2018) 32832–32864.
- [31] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 131–136.
- [32] P. Weerachanchai, J.-M. Lee, *Bioresour. Technol.* 169 (2014) 336–343.
- [33] C. Mukesh, D. Mondal, M. Sharma, K. Prasad *Chem. Commun.* 49 (2013) 6849–6851.
- [34] F.M. Allan, *Handbook of solubility Parameters and Other Cohesion parameters*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., (1983).
- [35] Bonhôte, P., Dias, A. P., Armand, M., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). *Inorganic chemistry*, 37(1), 166–166.
- [36] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000).. *Thermochemica Acta*, 357, 97–102.
- [37] Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). *Green chemistry*, 3(4), 156–164.
- [38] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133–2140.

- [39] Vyazovkin, S. (1996). *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2), 95-101
- [40] Holbrey, J. D., Seddon, K. R., & Wareing, R. (2001). *Green Chemistry*, 3(1), 33-36.
- [41] Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T., & Rogers, R. D. (2000). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3596-3604.
- [42] Chun, S., Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2001) *Analytical Chemistry*, 73(15), 3737-3741.
- [43] Pringle, J. M., Golding, J., Baranyai, K., Forsyth, C. M., Deacon, G. B., Scott, J. L., & MacFarlane, D. R. (2003). *New journal of chemistry*, 27(10), 1504-1510.
- [44] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426.
- [45] K.J. Baranyai, G.B. Deacon, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, J.L. Scott, *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 145–147.
- [46] A. George, A. Brandt, K. Tran, S.M.S.N.S. Zahari, D. Klein-Marcuschamer, N. Sun, N. Sathitsuksanoh, J. Shi, V. Stavila, R. Parthasarathi, S. Singh, B.M. Holmes, T. Welton, B.A. Simmons, J.P. Hallett, *Green Chem.* 17 (2015) 1728–1734.
- [47] L. Chancelier, O. Boyron, T. Gutel, C. Santini, *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 4 (2016) 51-64.
- [48] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X.P. Zhang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 35 (2006) 1475.
- [49] C. Maton, N. De Vos, C. V Stevens, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5963–5977.
- [50] S. Panda, R.L. Gardas, *Fluid Phase Equilib.* 386 (2015) 65–74.
- [51] Mizuuchi, H., Jaitely, V., Murdan, S., & Florence, A. T. (2008). *European journal of pharmaceutical sciences*, 33(4), 326-331.
- [52] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). *Thermochimica Acta*, 357, 97-102
- [53] Berthier, D., Varenne, A., Gareil, P., Digne, M., Lienemann, C. P., Magna, L., & Olivier-Bourbigou, H. (2004). *Analyst*, 129(12), 1257-1261.
- [54] Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). *Chemical reviews*, 108(1), 206-237.
- [55] MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., & Deacon, G. B. (2002) *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.

- [56] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mroziak, et B. Buszewski, *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, n° 8, p. 1483-1491, août 2006.
- [57] S. N. Baker, G. A. Baker, et F. V. Bright, *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 165–169, 2002.
- [58] M. V Quental, M.M. Pereira, A.M. Ferreira, S.N. Pedro, S. Shahriari, A. Mohamadou, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Green Chem.* 20 (2018) 2978–2983.
- [59] Heuntz, A., Kulikov, D. and Verevkin, S (2002). *J. chem. Eng.* 47(4), 894-899.
- [60] Domanska, U., Bogel-Lukasik, E., Bogel-Lukasik, R. (2003). *J. phys. chem. B*, 107(8), 1858-1863.
- [61] Branco, L.C., Rosa, J.N., Moura, R.J.J., Afonso, C.A.M. (2002). *Chem. Eur. j.* 8 (16), 3671-3677.
- [62] Swatloski, R. P., Visser, A.E., Reichert, W.M., G.A., Farina, L.M., Holbrey, J.D., Rogers, R.D. (2002). *Green Chem*, 4(2), 81-87.
- [63] A.F.M. Cláudio, M.C. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* 17 (2015) 3948–3963.
- [64] J. Flieger, *Ionic Liquids in Separation Techniques*, in : A.C.-Z.E.-S. Handy (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2011 : p. Ch. 15.
- [65] S.P.M. Ventura, F.A. e Silva, M. V Quental, D. Mondal, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6984–7052.
- [66] S. Marsousi, J. Karimi-Sabet, M.A. Moosavian, Y. Amini, *Chem. Eng. J.* 356 (2019) 492–505.
- [67] M.S. Shahrman, M.R. Ramachandran, N.N.M. Zain, S. Mohamad, N.S.A. Manan, S.M. Yaman, *Talanta*. 178 (2018) 211–221.
- [68] X. Cao, C. Zhu, L. Wang, X. Ye, Y. Yu, W. Mo, J. Lu, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2018) 481–486.
- [69] L. Brown, M.J. Earle, M.A. Gilea, N. V Plechkova, K.R. Seddon, *Top. Curr. Chem.* 375 (2017) 74.
- [70] Q. Zhang, *TrAC Trends Anal. Chem.* 100 (2018) 145–154.
- [71] M. V Quental, M.M. Pereira, A.M. Ferreira, S.N. Pedro, S. Shahriari, A. Mohamadou, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Green Chem.* 20 (2018) 2978–2983.
- [72] L. Bouchardy, *synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée*, thèse de doctorat, université Paris Saclay, 2016

- [73] S. HAMRI, Doctorat de Physique des Polymères, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, (2013)
- [74] F.M. Allan, CRC Press, Inc., (1983).
- [75] Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 182, 419-437
- [76] **Baudequin**, C., Baudoux, J., Levillain, J., Cahard, D., Gaumont, A. C., & Plaquevent, J. C. (2003). *Ionic liquids and chirality Asymmetry*, 14(20), 3081
- [77] C.Tiyapiboonchaiya .D.R.Mac Farlane.J.Sun.M.Forsyth,Macromol .Chem.phys, 2002,1999,146,1687
- [78] Monteiro, A. L., Zinn, F. K., de Souza, R. F., & Dupont, J. (1997). *Tetrahedron: Asymmetry*, 8(2), 177-179
- [79] Berthod, A., & Carda-Broch, S. (2004). *ACTUALITE CHIMIQUE*, (1), 24-30.
- [80] Liu, J. F., Jiang, G. B., & Jönsson, J. Å. (2005). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 20-27

Chapitre II :
Les sels d'imidazolium
et leurs Propriétés

Chapitre II : Les sels d'imidazolium et leurs Propriétés

II.1. Introduction :

Les liquides ioniques démontrent d'intéressantes propriétés physicochimiques, qui en font tout particulièrement de bons candidats en tant que solvants plus verts en synthèse organique, de par leurs propriétés suivantes :

- un état généralement liquide, avec une faible viscosité,
- une capacité à dissoudre un grand nombre de composés organiques et inorganiques,
- une pression de vapeur saturante négligeable, et donc aucun caractère volatil,
- une non-miscibilité avec la plupart des solvants organiques, ou encore l'eau, ouvrant la porte à de nouveaux systèmes biphasiques polaires.

Leurs applications sont diverses et s'intègrent dans plusieurs domaines scientifiques tels que l'électrochimie, les nanomatériaux, la chimie industrielle, la biocatalyse et la synthèse organique.

Plus particulièrement, les sels d'imidazolium 1,3-disubstitués constituent une classe à part dans la famille des liquides ioniques, et leurs diverses propriétés ont motivé plusieurs projets de recherches au sein du groupe d'Andreea Schnitzler.

II.2. Définitions et structures :

II.2.1. L'imidazole :

L'imidazole est un hétérocycle à cinq chaînons qui comporte deux atomes d'azote en position 1 et 3. [1] L'imidazole et les autres 1,3-azoles (oxazole, thiazole). [2] sont des composés aromatiques très stables. Cette stabilité peut être attribuée à une association de dipôles résultant de la séparation permanente très marquée des charges dans le noyau (le moment dipolaire de l'imidazole est de 3.61 Debye, par exemple), ce qui confère à l'imidazole un caractère amphotère (ou donneur-accepteur). Pour l'imidazole non substitué en position 1, on observe la formation de ponts « hydrogène » intermoléculaires,

L'imidazole est un solide à la température ambiante, le 1-méthylimidazole est liquide, et tous les deux sont très solubles dans l'eau. Cette grande hydrosolubilité est le résultat de la formation de liaison N-H...OH₂ avec les molécules d'eau. En phase solide, ces composés sont associés sous forme de chaînes très structurées qui composent un système fibreux dans les cristaux. [3] En biologie, au pH physiologique, l'imidazole fonctionne à la fois comme accepteur et donneur de proton au site actif de toute une variété d'enzymes. [4]

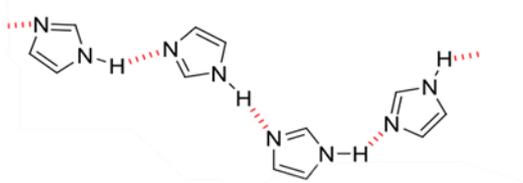


Figure II.1 : L'imidazole et la liaison par pont « hydrogène ». [1]

Les sels d'imidazolium constituent aujourd'hui la classe la plus grande et la plus étudiée des liquides ioniques. Le premier exemple d'un sel d'imidazolium stable à l'air et à l'eau a été rapporté en 1992 par Wilkes and Zaworotko, qui décrit la préparation de deux LIs, possédant tous deux un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([Emim]) avec pour anion un ion tétrafluoroborate (BF_4^-) pour le composé 1.1, et un ion acétate pour le composé 1.2. Ces travaux ont ouvert la porte au développement de ces LIs en particulier (**Figure II.11**). [5]

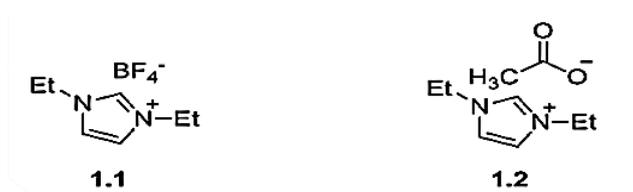


Figure II.2 : Premiers sels d'imidazolium stables à l'air. [5]

II.3. Préparation :

La préparation de ces composés s'effectue par alkylation de l'azote N-3 d'un imidazole N-1 alkylé, suivie d'une réaction de métathèse d'anions permettant d'accéder à une large gamme de composés possédant des propriétés différentes (**Figure II.3**). D'autres voies de synthèse plus vertes, à l'aide de micro-ondes, ont été plus récemment développées. [6]

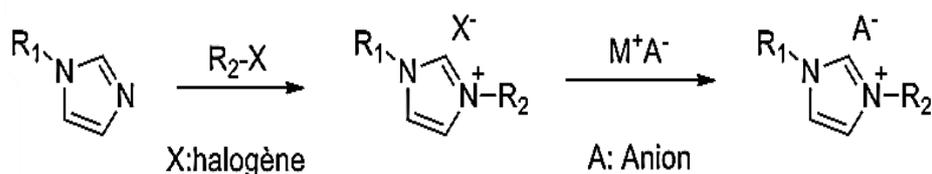


Figure II.3 : Préparation des sels d'imidazolium. [6]

Les atomes d'azote 1 et 3 sont facilement fonctionnalisables, indépendamment l'un de l'autre, et permettent l'obtention de composés non symétriques. Ces substituants ont un rôle direct sur les propriétés physicochimiques du sel formé, ainsi que sur sa réactivité. Il est alors possible de préparer des liquides ioniques à « tâche spécifique » (LITs). [7-8] Le premier exemple d'un tel liquide ionique a été rapporté par Wilkes et al. Ce groupe de recherche a décrit la formation d'un acide de Lewis in/situ en mélangeant un sel de chlorure d'imidazolium et du chlorure d'aluminium, et a démontré le rôle de solvant et catalyseur de l'espèce formée pour des réactions de Friedel-Crafts (**Figure II.4**). [9]

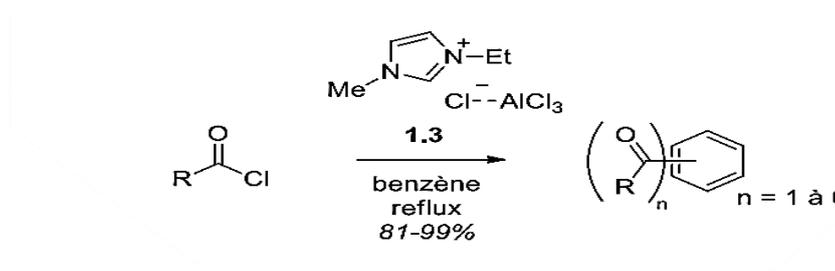


Figure II.4 : Premier exemple de LITs pour une réaction de Friedel.[9]

L'atome d'hydrogène H-2 porté par le carbone entre les deux atomes d'azote du noyau imidazolium possède un pKa d'environ 13 dans l'eau, [10] permettant sa déprotonation et la formation de carbènes N-hétérocycliques comme ligands en chimie organométallique, [11-12] ou comme organocatalyseurs. [13] La possibilité de fonctionnaliser la position C-2, mais aussi les positions C-4 et C-5, permettent une grande liberté de modulabilité des propriétés des sels d'imidazolium. Ainsi, dernièrement, Connon et al. ont rapporté la préparation de sels d'imidazolium substitués par des groupements électroattracteurs en positions C-2, C-4 et C5, et leurs propriétés catalytiques. [14] antimicrobiennes et de biodégradation (**Figure II.5**). [15]

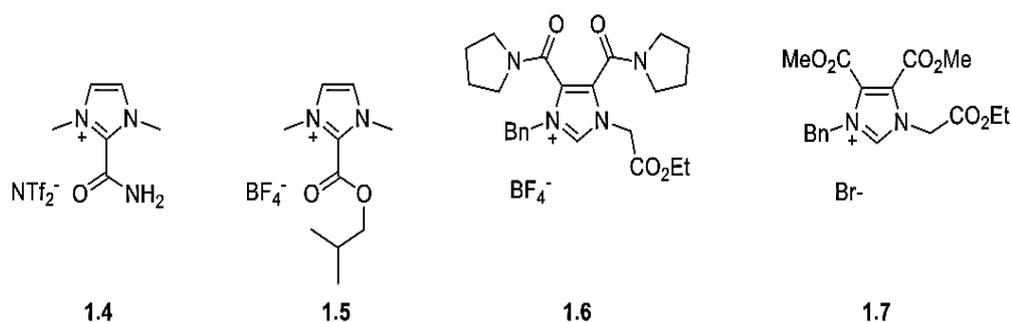


Figure II.5 : Exemples de sels d'imidazolium fonctionnalisés en position C-2 (composés 1.4 et 1.5) et en positions C-4 et C-5 (composés 1.6 et 1.7). [15]

Les auteurs remarquent que la fonctionnalisation des noyaux imidazolium par des groupements électroattracteurs permet de modifier leur réactivité vis-à-vis du méthanol dans

le cadre de la formation d'un acide de Brønsted, mais ne jouent aucun rôle conséquent sur la biodégradation de ces composés. De par leur structure, les liquides ioniques se comportent différemment des solvants classiques, et montrent un caractère ordonné. [16-17] Aux trois états de la matière, ils peuvent former des structures tridimensionnelles par le biais d'interactions de type ponts hydrogène, empilements π et empilements T (Figure II.15). Les LIs de type sels d'imidazolium sont souvent considérés comme des nanostructures organisées, plutôt que comme des solvants, avec la formation de nanorégions polaires et apolaires, cette propriété leur conférant leur grande capacité de solubilisation de petites molécules. [18]

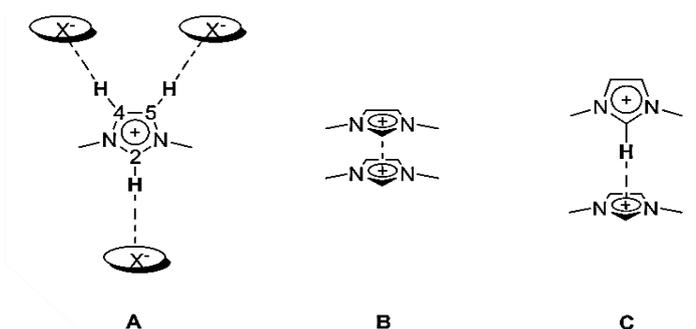


Figure II.6 : Interactions de type pont hydrogène (A), empilement π (B) et empilement T(C) présents dans les sels d'imidazolium] [18]

Toutes ces caractéristiques ont très vite fait des liquides ioniques des espèces intéressantes dans le cadre de la synthèse organique. L'idée de pouvoir développer des solvants « sur mesure » pour améliorer des procédés existants ou en développer des nouveaux a provoqué un essor de leur étude et a ouvert la voie vers le développement de nouvelles espèces. Dans ces travaux, les propriétés des sels d'imidazolium comme solvants et comme catalyseurs ont été étudiées.

II.4. Propriétés :

De structure plane, ce composé aromatique possède une très grande stabilité thermique (il ne se décompose qu'à partir de 500 °C). Parmi les 6 électrons délocalisés sur le noyau imidazole, figure une paire d'électrons fournie par un des deux atomes d'azote, comme dans le pyrrole. Dans la mesure où 6 électrons sont délocalisés sur 5 atomes, l'hétérocycle est dit « π excédentaire ». L'imidazole a un caractère basique fort (pKa de l'acide conjugué = 7,00) qui résulte de la participation des deux atomes d'azote à la rétention de la charge positive, et un caractère acide faible (pKa= 14,52), mais plus élevé que celui du pyrrole, de l'éthanol, et aussi des autres 1,3- azoles (oxazole et thiazole).

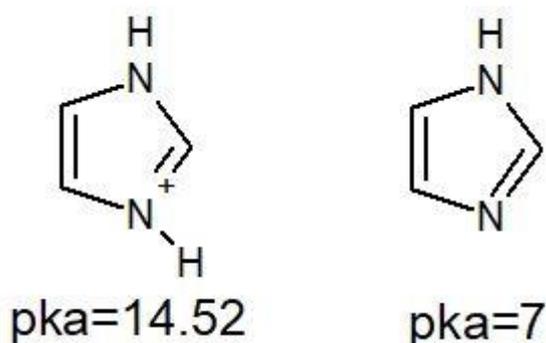


Figure II.7 : pK_a de l'imidazole

Le caractère amphotère [19] de l'imidazole non substitué en position 1 a pour conséquence un transfert très rapide d'un proton de la position 1 à la position 3 et inversement, ce qui entraîne le réarrangement des imidazoles substitués en position 4 en imidazoles substitués en position 5, et inversement (tautomérie annulaire). Si le groupe substituant est un groupe alkyle comme l'éthyle, le composé sera dénommé 4(5) -éthylimidazole en raison de l'équilibre rapidement établi entre les deux formes tautomères en solution. Cette tautomérie se retrouve aussi dans les imidazoles mono ou di-substitués en positions 4 et/ou 5 et non substitués en position 1 (Figure II.8).

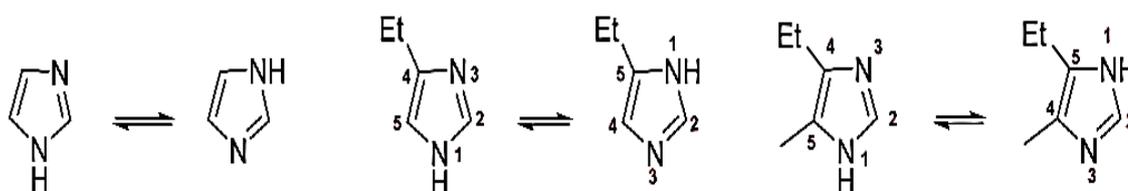


Figure II.8 : La tautomérie du sel d'imidazole. [19]

II.4.1. La densité :

Le calcul des densités électroniques sur le noyau imidazole, montre que les atomes d'azote ont la plus forte densité électronique parmi les atomes du cycle, suivis des carbones 4 et 5 qui ont la même densité électronique, la plus faible est celle du carbone en position 2 (Figure II.9).

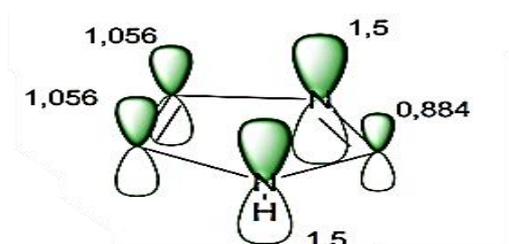


Figure II.9 : Densités électroniques sur le noyau imidazole [20].

Ces valeurs laissent supposer que théoriquement les attaques électrophiles concerneront principalement les positions riches en électrons, les atomes d'azote et/ou les carbones 4 ou 5, et celle des réactifs nucléophiles se fera en position 2.

II.4.2. Stabilité :

Ce produit est instable dans les conditions suivantes : Lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des gaz toxiques d'oxydes d'azote, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. [20]

II.4.3 Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium :

État physique :	Solide [21]
Masse moléculaire :	68,08 [22]
Solubilité dans l'eau :	Miscible Très soluble dans l'eau [21]
Densité de vapeur (air=1) :	2,35 [20]
Point de fusion :	90,00 °C [21]
Point d'ébullition :	256,00 °C [21]
Facteur de conversion (ppm->mg/m³) :	2,784 [21]
Apparence	Solide cristallin, incolore à odeur d'amine [23]

Principaux synonymes	<ul style="list-style-type: none"> • Formamidine, n, n'-vinylene- • Glyoxaline • Imidazole • Iminaxole • 1,3-diazole • 1h-imidazole • Methanimidamide, • N, n'-1,2-ethenediyl- • N, n'-vinylene formamidine • Pyrro(b)monazole [23]
Densité	1.23 g/cm ³ [22]
Acidité (pKa)	6.95 (pour un acide conjugué) [22]
UV-vis (λ _{max})	206 nm [23]
Le point d'éclair	146 °C (295 °F; 419 K) [22]

Tableau II.5 : Propriétés physicochimiques des sels d'imidazolium.

II.5. La réactivité :

II.5.1. Réaction avec les acides et les bases :

L'imidazole forme des sels cristallins stables avec les acides forts, par protonation du second atome d'azote. L'ion imidazolium qui en résulte à une structure symétrique facilement observable en RMN à haut champ du proton.

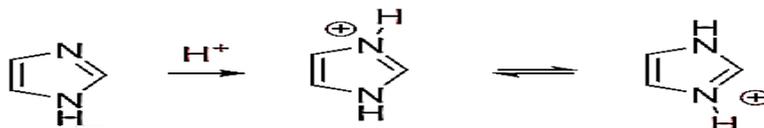


Figure II.10 : Protonation du second atome d'azote[23].

La réaction du noyau imidazole N-protégé avec un hydracide conduit directement au sel d'imidazolium correspondant (Figure II.11). [24]

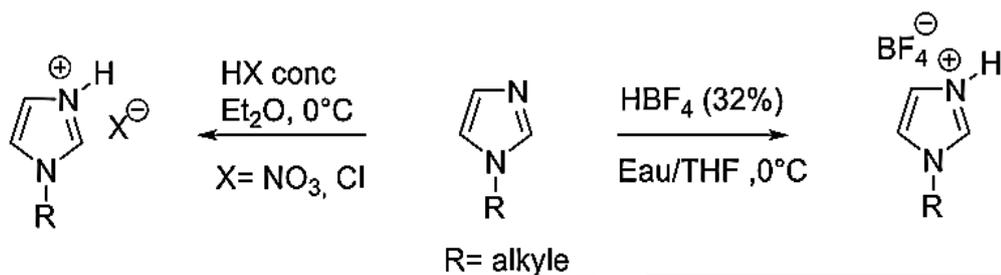


Figure II.11 : La réaction du noyau imidazole N-protégé avec un hydracide conduit directement au sel d'imidazolium. [24]

La faible acidité de l'imidazole nécessite l'utilisation de bases fortes en solution aqueuse (NaOH/H₂O), (EtONa/EtOH) ou (NaH/DMF) pour former les sels alcalins (**Figure II.12**). L'anion imidazolyle ainsi formé a encore une structure symétrique et il peut réagir avec les agents électrophiles de type RCO⁺ ou R⁺ pour conduire à une N-acylation ou une N-alkylation.

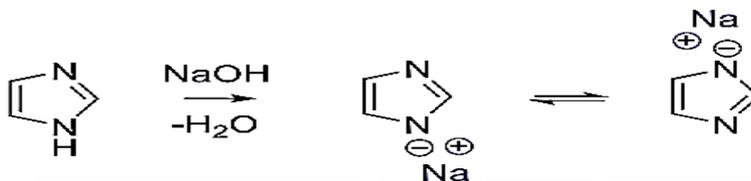


Figure II.12 : l'utilisation des bases fortes L'anion imidazole pour former les sels alcalins [23]

Les dérivés de l'imidazole substitué en position une, peuvent réagir avec les bases fortes tel que le LDA ou le n.BuLi pour conduire au composé lithié en position 2. L'addition d'un électrophile qui s'en suit conduit au composé 1,2-disubstitué correspondant. Pour les imidazoles 1,2-disubstitués, la lithiation aura lieu en position 5.

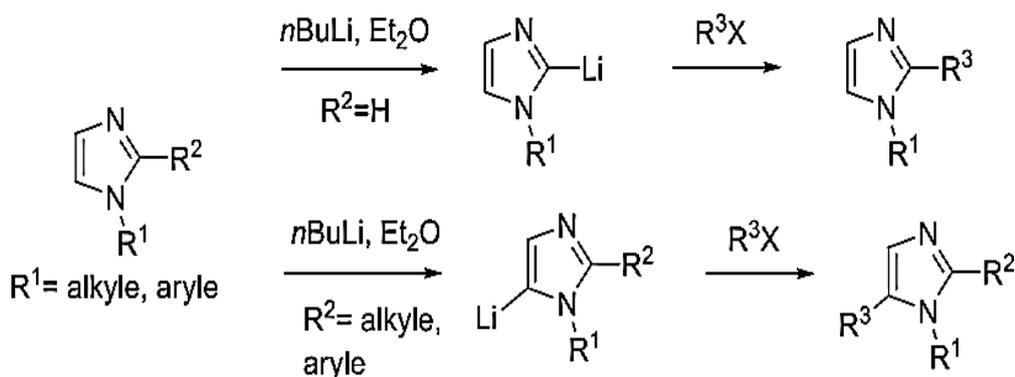


Figure II.13 : Réactivité des dérivés de l'imidazole en milieu basique[23]

On peut également introduire un substituant en position 2 de l'imidazole en utilisant la procédure suivant : on protège l'atome d'azote N-1 de l'imidazole par un groupement

protecteur tel que le groupe trityle, phénylesulfonyl ou triméthylsilyléthoxyméthyle (SEM), ce qui permet une lithiation en position 2, puis on ajoute l'électrophile. On procède ensuite à la déprotection de l'atome d'azote. La lithiation peut aussi être effectuée par un échange métallohalogène. [25]

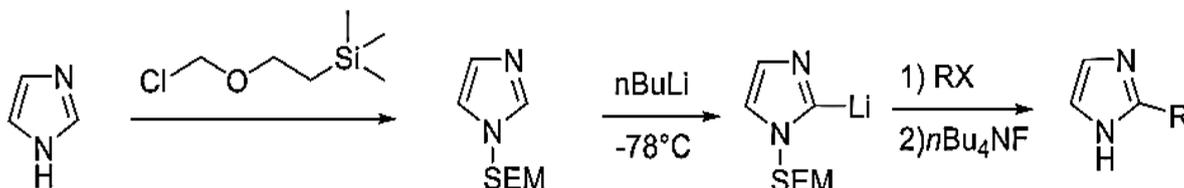


Figure II.14 : Introduction d'un substituant en position 2 de l'imidazole. [25]

II.5.2. Réaction de N-alkylation :

Le noyau imidazole est facilement quaternarisé sur l'azote N-3 par les halogénures d'alkyles. [26] Lorsqu'un halogénure d'alkyle est ajouté à l'imidazole, il se forme d'abord un halogénure de N-alkylimidazolium. Ce composé est ensuite déprotoné pour donner un 1-alkylimidazole avec élimination d'une molécule d'halogénure d'hydrogène. L'addition d'une seconde molécule d'halogénure d'alkyle conduit à un mélange de sel de 1-alkylimidazolium et de 1,3-dialkylimidazolium. Les 1-alkylimidazoles substitués en position 4 ou 5 conduisent à des mélanges d'isomères di-substitués en position 1,4 ou 1,5. L'irradiation micro-onde rend ce processus plus rapide. [27]

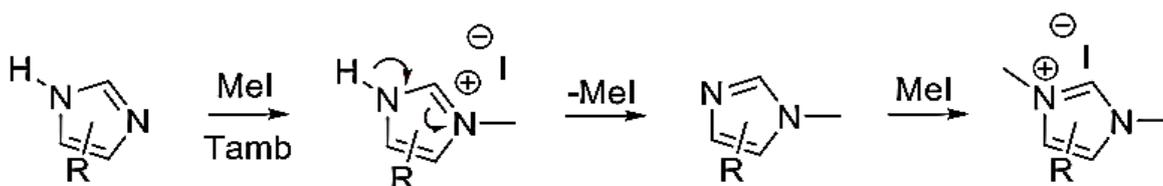


Figure II.15 : La réaction de N, alkylation de noyau de l'imidazole. [27]

La N-alkylation se fait dans de meilleures conditions et sans formation de produit secondaire, si la réaction est réalisée en présence d'une base forte. [29] ou mieux, si l'on utilise un sel alcalin de l'imidazole anhydre, dans un solvant organique, comme l'acétone, l'acétonitrile ou le diméthylsulfoxyde. Dans ces conditions, le chlorure de triméthylsilyle. [29] les chlorures d'acides, ou les chlorures d'acides sulfoniques réagissent en fournissant les dérivés 1-substitués correspondants.

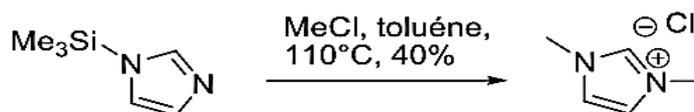


Figure II.16 : La N-alkylation dans de meilleures conditions. [29]

La N-Arylation d'imidazoles est efficace en présence de cuivre (I) comme catalyseur. Avec le 4(5) -imidazole on observe la même régi sélectivité, généralement l'imidazole substitué en position 4 est le produit majoritaire. [30]

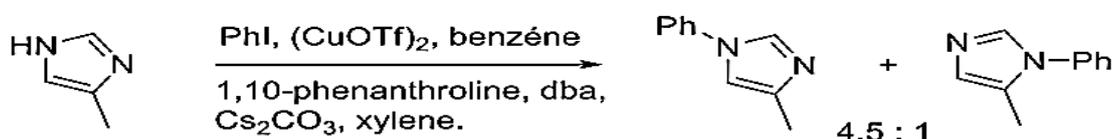


Figure II.17 : La N-Arylation d'imidazoles en présence de cuivre (I) comme catalyseur. [30]

L'alkylation de l'imidazole portant un groupement phénylesulfonyle ou un acyle. [31] sur l'atome d'azote est plus difficile, elle nécessite l'utilisation de réactifs spéciaux tel le triflate de méthyle ou le triméthylxonium tétrafluoroborate (sel de Meerwein). L'alcoolyse simple de l'imidazolium-sulfonamide libère l'imidazole N-substitué. [32] L'alkylation est également possible par l'utilisation d'une réaction radicalaire. Le 1- méthylimidazole réagit dans l'acide acétique à ébullition, avec le peroxyde de benzoyle pour former un composé unique : le 1- méthyl-2-phénylimidazole. Lorsque le 1-méthylimidazole est utilisé comme solvant, le même composé est obtenu mais accompagné, en quantité sensiblement égale, du 1-méthyl-5-phénylimidazole. Le N-nitrosoacétanilide conduit à la formation de plusieurs isomères à partir du même dérivé imidazolique, mais la substitution en position 2 est prépondérante

(Figure II.18).

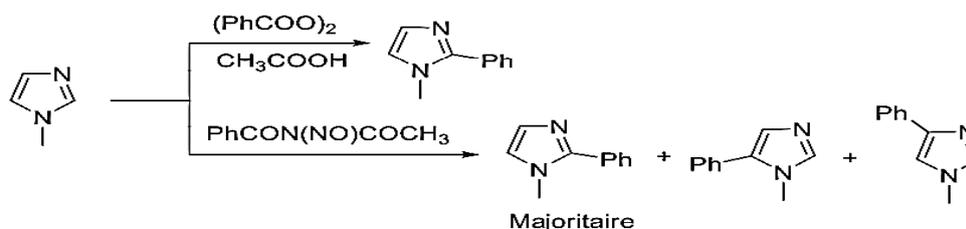


Figure II.18 : Les isomères formés à partir du même dérivé imidazolique. [31,32]

Le mécanisme suppose la formation du radical phényle à partir de N-nitrosoacétanilide selon le (figure II.19).

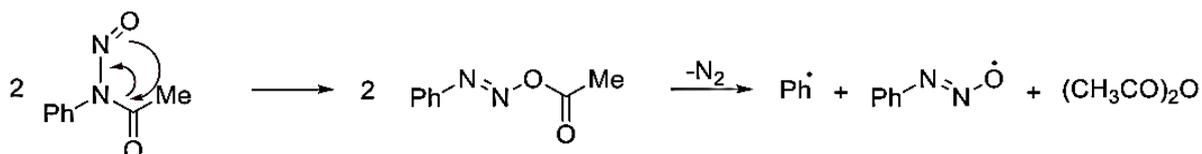


Figure II.19 : Le mécanisme suppose la formation du radical phényle à partir de *N*-nitrosoacétanilide

La réaction de Minisci. [33] qui utilise un acide aliphatique, le nitrate d'argent et le persulfate d'ammonium, permet d'alkyler en position 2 l'imidazole et les 1-alkylimidazoles, malgré le caractère π -excédentaire de l'hétérocycle. Avec les radicaux tels le tertibutyle ou l'isopropyle, les rendements sont supérieurs à 80 % (**Figure II.20**).

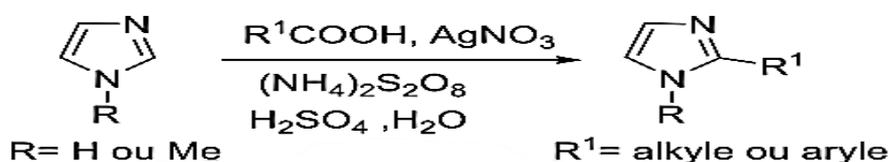


Figure II.20 : La réaction de Minisci pour alkyler en position 2 l'imidazole et les 1-alkylimidazoles. [33]

On peut également alkyler une seconde fois les dérivés de *N*-alkylimidazole pour former des sels de *N*-alkylimidazolium. Il s'agit en fait d'une réaction de quaternisation portant sur le second atome d'azote de la molécule. La protonation des imidazoles par un hydracide conduit directement aux sels d'imidazolium. [24] L'attaque nucléophile d'halogénures d'alkyle par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazolium correspondants. [34]

La nature du contre ion (anion) est très variable (I^- , Br^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, etc.), ce qui a donné naissance à une nouvelle classe de composés appelés « liquides ioniques », stables à l'air et à l'humidité, faciles à séparer, différemment fonctionnalisés, peu onéreux, et recyclables dans la plupart des cas. [35] Les liquides ioniques sont donc des sels constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique, les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>106) et en constante évolution. [36] Au niveau du cation, il ne se fait aucun doute que la classe des imidazoliums est la plus fréquemment employée. Depuis, les liquides ioniques ont trouvé une large utilisation dans le domaine de la chimie organique, les organométalliques, etc. en tant que solvants ou catalyseurs, et aussi dans le domaine industriel. Récemment, notre équipe de recherche a montré que l'utilisation de liquides ioniques à base d'imidazolium (RTILs) comme solvants verts et catalyseurs recyclables, représente une méthode efficace dans la

réaction d'isomérisation de 2-aminochalcones en aza-flavanones correspondants avec d'excellents rendements (70-92%).^{7b}

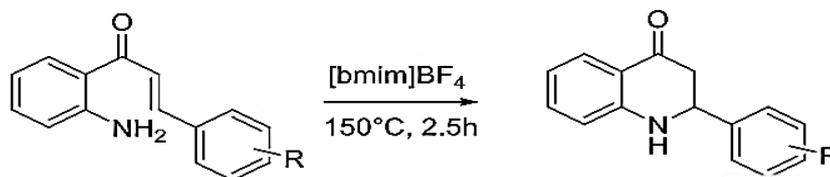


Figure II.21 : La réaction d'isomérisation de 2-aminochalcones en aza-flavanones [35].

II.5.3. Réaction d'acylation :

La réaction classique d'acylation de Friedel et Crafts n'est pas possible avec les imidazoles, car les acides de Lewis qui la catalysent réagissent avec les atomes d'azote basiques. Cependant, elle est possible en présence de chlorure de benzoyle et de triéthylamine (Et_3N), on forme un composé bi-cyclique N-acylé. L'addition d'une solution de HCl dans le méthanol suivi de l'hydrogénation catalytique, réduit la liaison carbone-carbone du cycle portant deux groupes benzoyles. Le composé intermédiaire, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à chaud fournit l'imidazole-2-carbaldéhyde. La séquence réactionnelle est représentée dans le schéma ci-dessous :

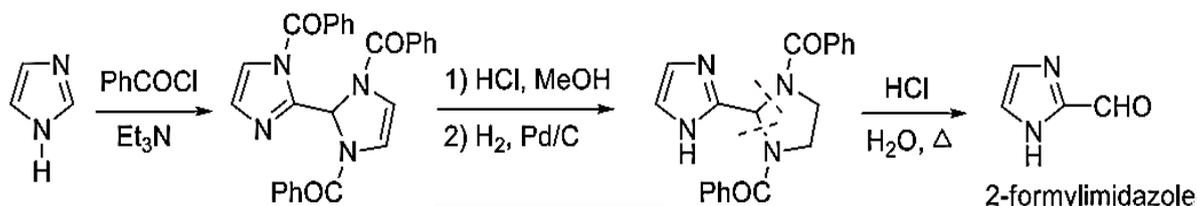


Figure II.22 : La synthèse de l'imidazole-2-carbaldéhyde. [37]

L'acylation du noyau imidazole conduit au N-acylimidazole par perte du proton de l'atome d'azote N-3 de l'intermédiaire formé initialement, le sel de N-acylimidazolium, et ce sans utilisation de catalyseur. [37] Le protocole utilisé généralement pour la préparation de ce type de molécules consiste à faire réagir 2 équivalents de l'imidazole avec 1 équivalent de l'agent d'acylation, le deuxième équivalent de l'imidazole servant à la déprotonation de l'intermédiaire formé, le sel de N-acylimidazolium.

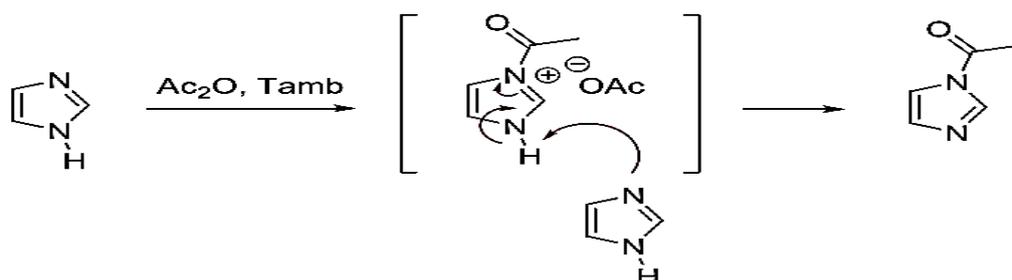


Figure II.23 : L'acylation du noyau imidazole conduit au N-acylimidazole. [37]

Les N-acylimidazoles ont la propriété d'être très facilement attaqués par les nucléophiles sur le carbone du groupe carbonyle en raison de l'effet électroattracteur du cycle. Ils peuvent donc servir de réactifs d'acylation. L'hydrolyse fournit l'imidazole et l'acide dérivant du groupe acyle. Le 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI), préparé par action du phosgène sur l'imidazole, est un composé commercial qui utilise doublement cette propriété. Il peut être employé comme un équivalent du phosgène, c.-à-d. un synthon pour $\text{O} = \text{C}^{2+}$, et également dans l'activation des acides pour la formation des amides et des esters par l'intermédiaire du N-acylimidazole. [38]

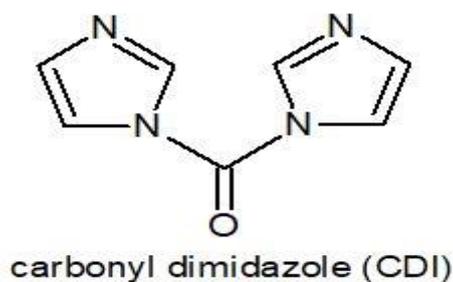


Figure II.24 : Carbonyl dimidazole (cdi). [38]

L'acylation du noyau imidazole sur le squelette carboné est réalisable par l'utilisation de la zéolite Na-Y à haute température 520°C . [39]



Figure II.25 : L'acylation du noyau imidazole sur le squelette carboné est réalisable par l'utilisation de la zéolite Na-Y. [39]

II.5.4. Réaction de nitration et de sulfonation :

Le noyau imidazole réagit avec l'acide nitrique concentré en présence de 1% d'oléum à la température ambiante, pour conduire au 4(5) -nitroimidazole avec un rendement de 90%. [40] L'utilisation de l'oléum seul à 160°C donne le composé sulfoné. [41] Les réactions de nitration et de sulfonation sont lentes car la formation d'un ion imidazolium réduit la réactivité de l'hétérocycle.

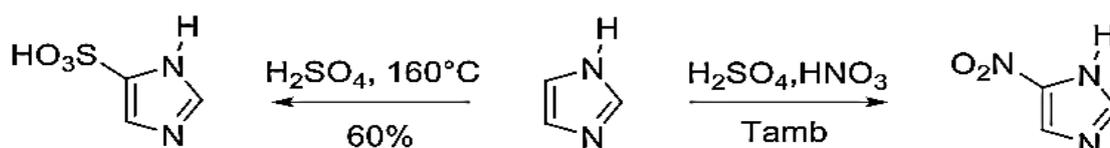


Figure II.26 : Les réactions de nitration et de sulfonation [41].

On notera que le 4(5) -nitroimidazole existe en solution sous 2 formes tautomères en équilibre prototropique et que les conditions d'existence en solution de deux formes ont été étudiées par Grimson, et coll. et par E. Laviron (**Figure II.27**). [42]

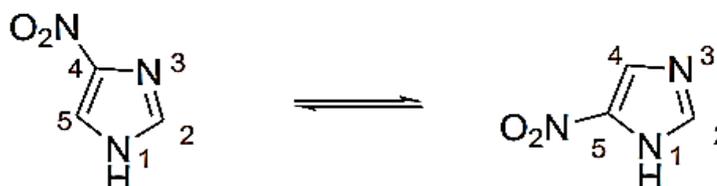


Figure II.27 : Les 2 formes tautomères de (5)-nitroimidazole. [42]

De même, la nitration de 1-alkylimidazole conduit à un mélange de 4(5) -nitroimidazole, et ce quel que soit la taille du groupement alkyle porté par l'azote. [43] Le même résultat est observé lors de la nitration de dérivés d'imidazole 1,2-disubstitués, on obtient un mélange de 4 et de 5-nitroimidazoles, [44] et ce quel que soit la nature du substituant porté par le carbone en position 2. [45] Il n'est pas possible d'introduire un groupement nitro en position 2. Toutefois, le chauffage d'un mélange de 4,5-diphénylimidazole, de HNO₃ (1-2 mole) et AcOH (1.0 équ.) invoque le passage par le 4,5-diphényl-2-nitroimidazole qui évolue par la suite en benzile. [46] La séquence réactionnelle est représentée dans le schéma ci-dessous :

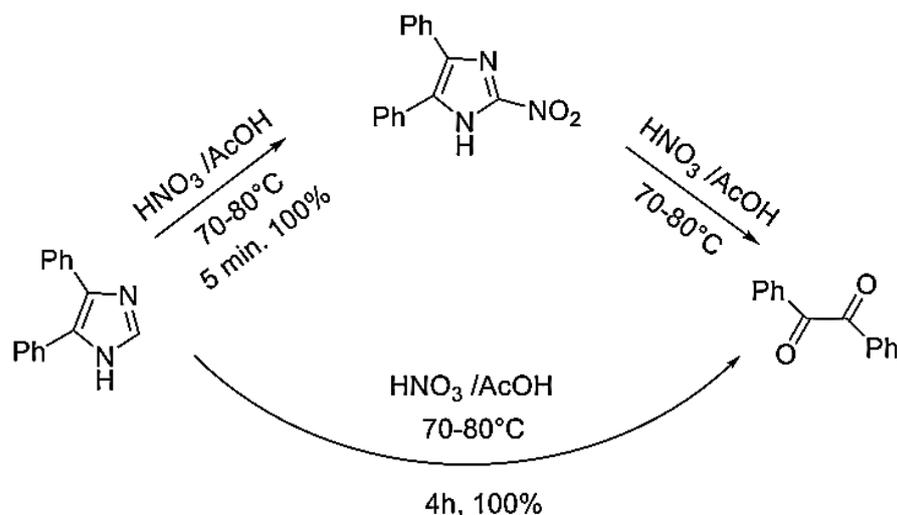


Figure II.28 : La nitration de 1-alkylimidazole. [43]

Pyman, et coll. [47] ont été les premiers à constater que par addition du diméthylsulfate au 4(5)-nitroimidazole, on obtient selon que l'on opère en présence d'une base ou non, soit le 1-méthyl-4-nitroimidazole, soit le 1-méthyl-5-nitroimidazole (**Figure II.29**).

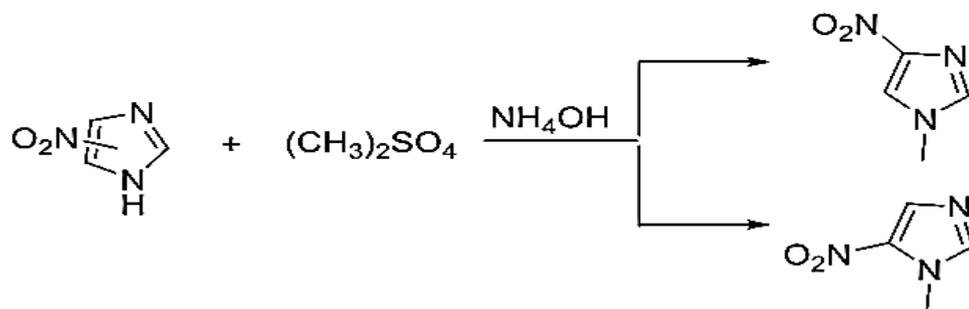


Figure II.29 : Addition du diméthylsulfate au 4(5)-nitroimidazole, [47]

II.5.5. Réaction d'halogénéation :

Les imidazoles. [48,49] et les 1-alkylimidazoles. [50] sont bromés avec une facilité remarquable dans toutes positions libres de l'hétérocycle. Le 4(5)-bromoimidazole peut être obtenu par réduction du tribromoimidazole. [51] ou par addition du 4,4-dibromocyclohexa-2,5-diène (**Figure II.30**). [52]

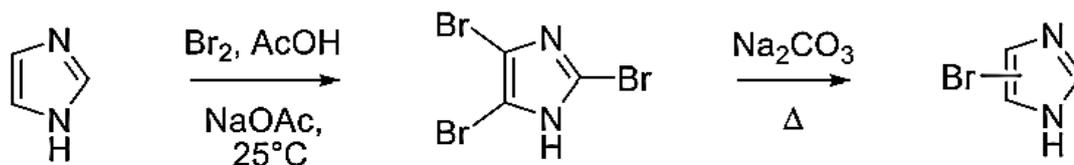


Figure II.30 : Le 4(5)-bromoimidazole. [52]

En milieu alcalin, la chloration avec de l'hypochlorite de sodium. [53] ou l'iodation par ajout de l'iode moléculaire, permet la substitution en position 4 et/ou 5 seulement. [54] A chaud, c'est le 2,4,5-triiodoimidazole qui est formé, et le traitement qui s'en suit par le bicarbonate de sodium permet d'obtenir le 4(5)-iodoimidazole.

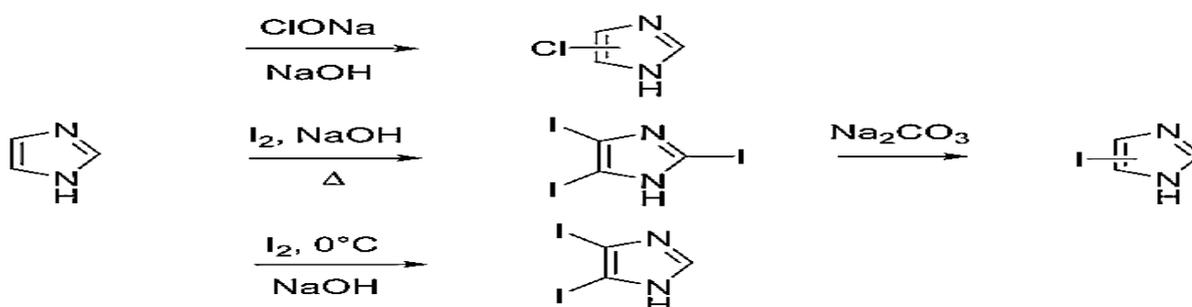


Figure II.31 : Le 4(5)- 2-halogénoimidazole. [53]

Si l'halogénéation en position 4(5) semble relativement aisée, l'accès aux 2-halogénoimidazoles nécessite des conditions rigoureuses. Ces derniers sont préparés par l'action de la N-iodo ou la N-bromosuccinimide, ou pour les dérivés chlorés en présence de l'hypochlorite de t-butyle, sur le dérivé lithié de l'imidazole préalablement N-protégé. La déprotection de l'azote porteur du groupement trityle par exemple, s'effectue correctement en milieu acide chlorhydrique concentré pour conduire au 2-halogénoimidazole (Figure II.32)

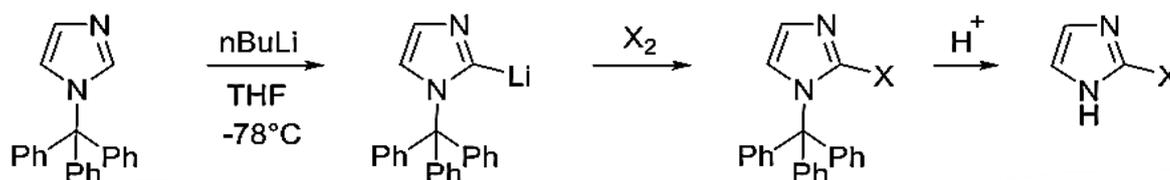


Figure II.32 : Le 4(5)- 2-halogénoimidazole

Une autre méthode de bromation sélective de l'imidazole en position 2 a été décrite par Chhattise, et coll. [56] qui utilisent la NBS dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte (N₂) et sous irradiation photochimique (hν), le rendement est bon.

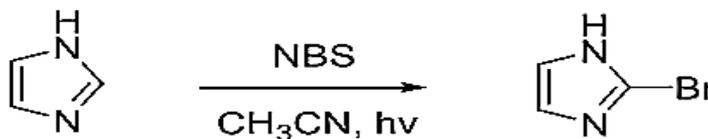


Figure II.33 : Formation d'un imidazolium par alkylation de l'imidazole et propriété acido-basique de cation imidazolium. [56]

II.6. Les applications des sels d'imidazolium :

Constituent une classe de liquides ioniques parmi les plus utilisées. Le cation imidazolium est formé par protonation ou alkylation de l'azote 3 d'un imidazole N-substitué (schéma II .42). L'hydrogène H² de l'imidazolium est légèrement acide, avec un pKa d'environ 2.2.[57] ce qui permet d'alkyler l'imidazolium.[58] ou de former des complexes de carbènes N-hétérocycliques (en anglais N-heterocyclic carbene, NHC) après déprotonation.[59] Les hydrogènes H⁴ et H⁵ moins acides, leur pKa étant estimé à environ 3.2,[60] peuvent être impliqués dans la formation de complexes de carbènes N-hétérocycliques lorsque la position 2 est alkylée.[61] De plus, le cation imidazolium offre de nombreuses possibilités d'interactions, que ce soit par les protons formant des liens hydrogènes avec des anions ou le noyau imidazolium pouvant être impliqué dans des interactions cation-anion, C-H-π ou encore des interactions π-π, ce qui lui octroie une grande capacité à solvater tout type de composé. Ces propriétés et la possibilité de les modifier à volonté en changeant l'anion ou les substituants font de l'imidazolium un des cations les plus utilisés dans le domaine des liquides ioniques. [62]

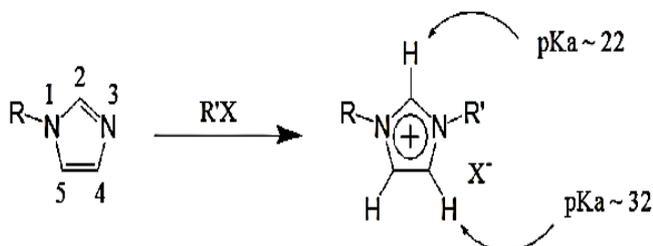


Figure II.34 : Différence de conditions réactionnelles entre une réaction d'éthylation d'aldéhydes aromatique et solvant organique en milieu liquide ionique. [62]

Les imidazoliums sont utilisés en catalyse, en tant que solvant, catalyseur ou ligand.

Les ligands basés sur les imidazoliums peuvent être préparés soit par déprotonation de l'hydrogène H₂ pour former un complexe de NHC, soit par l'ajout de groupements complexants sur l'une des chaînes latérales de l'imidazolium, par exemple des groupements alcools ou d'une base de Schiff.

II.6.1. Utilisation en tant que solvant

Un grand nombre de réactions ont été étudiées en solvant imidazolium, le cation [Bmim] (1-butyl-3-méthylimidazolium) étant le plus souvent utilisé.[63] Toutefois, lors de réactions catalysées par un métal de transition, l'imidazolium peut se coordonner au métal par un mécanisme d'addition oxydante, formant un complexe de NHC et désactivant le catalyseur.[64] Dans ces conditions, l'utilisation du cation [Bdmim] (1-butyl-2,3-diméthylimidazolium), possédant un groupement méthyle à la place de l'hydrogène H₂, est une alternative permettant d'éviter la désactivation du catalyseur par le solvant ionique. Les effets de solvation particuliers des imidazoliums induisent souvent une réactivité différente de ce qui peut être observé lors d'une réaction en solvant organique classique. Ainsi la réaction peut se trouver activée ou au contraire, désactivée lorsqu'elle est effectuée dans un solvant imidazolium. Par exemple, Chan et al. ont rapporté que la réaction d'éthylation d'aldéhydes aromatiques par le diéthylzinc en milieu liquide ionique [Bdmim][BF₄] s'effectue plus rapidement et avec des meilleurs rendements en l'absence de catalyseur. [65] Alors qu'en solvant organique classique, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur acide de Lewis, en général de l'isopropoxyde de titane, l'acidité de Lewis du zinc n'étant pas assez prononcée pour activer le groupement carbonyle (**Figure II.35**). [66]

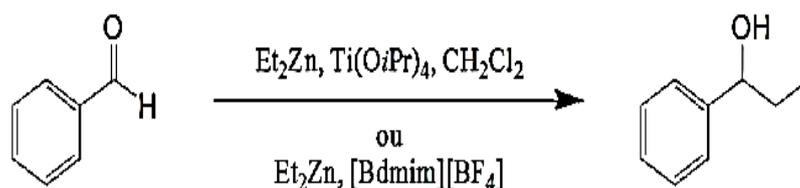


Figure II.35 : Etape de dissociation du chlorure de l'atome de ruthénium nécessaire à la réaction d'hydrogénation catalytique. [66]

Au contraire, Dyson et al. ont démontré que les milieux liquides ioniques [Bmim][BF₄] et [Bmim][OTf] pouvaient inhiber une réaction d'hydrogénation du styrène catalysée par un complexe de ruthénium. [67] Le faible pouvoir dissociant du liquide ionique inhibe l'étape de dissociation du chlore de l'atome de ruthénium (**Figure II.36**) et en conséquence inhibe la réaction d'hydrogénation catalytique. L'ajout de 50 % en volume d'eau permet d'activer la

réaction. Selon les auteurs, les liquides ioniques pourraient inhiber toutes les réactions catalytiques utilisant un pré-catalyseur contenant un atome de chlore, devant être dissocié.

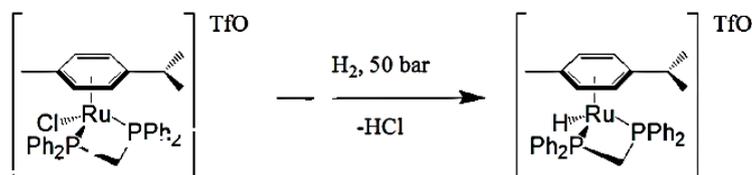


Figure II.36 : *Etape de dissociation du chlorure de l'atome de ruthénium nécessaire à la réaction d'hydrogénation catalytique. [67]*

L'utilisation de liquides ioniques chiraux en tant que solvant est aussi envisagée dans le but d'induire la chiralité. Pour cela, un élément de chiralité peut être introduit sur le sel d'imidazolium, soit au niveau du cation, soit au niveau de l'anion. Toutefois, l'induction asymétrique par des liquides ioniques utilisés comme solvants ne permet à ce jour que de faibles sélectivités avec des ee entre 10 et 20 %.86. [68-69]

II.6.2. Utilisation en tant que catalyseur :

Les imidazoliums peuvent être facilement fonctionnalisés pour introduire un groupement catalytique sur une des chaînes latérales. Ainsi il est possible d'obtenir un organocatalyseur ayant un caractère ionique, offrant une possibilité de recyclage par extraction sélective du substrat, en utilisant un solvant dont la polarité ne permet pas l'extraction du catalyseur ionique. Les organocatalyseurs dérivés de liquides ioniques sont principalement des catalyseurs contenant un groupement amine, ou des catalyseurs à liens hydrogène. Les organocatalyseurs contenant un groupement amine sont principalement basés sur la L-proline, ce qui permet d'apporter un élément de chiralité au catalyseur. La proline peut être liée au cation imidazolium, ou être utilisée comme anion (**Figure II.37**). Parmi les exemples de réactions hautement sélectives catalysées par un sel d'imidazolium dont le cation contient un motif proline, nous pouvons citer la réaction d'addition de Michael rapportée par Cheng et al. [70] dont la sélectivité est induite par le liquide ionique 1.51 et ses dérivés, la majorité des ee obtenus étant entre 90 et 99 %, dépendamment du substrat. Le composé 1.51 est basé sur une unité [Bmim] dont le groupement latéral méthyle est lié à une proline, connue pour catalyser l'addition de Michael de cétones sur des nitrooléfines. [71] En 2008, Wang et al. ont rapporté l'utilisation du liquide ionique 1.59, dont l'anion est une L-proline, dans cette même réaction

de Michael. [72] Ce catalyseur permet une sélectivité moins élevée que le catalyseur 1.51, les ee variant de 16 et 94 %. Les imidazoliums fonctionnalisés avec une Unité proline sont aussi utilisés pour la catalyse énantiosélective de la réaction d'aldol. [73]

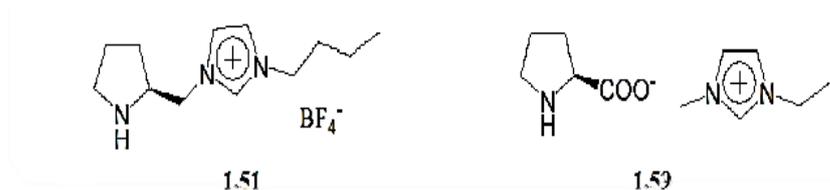


Figure II.37 : Liquide ionique contenant un motif proline sur le cation 1.51 ou sur l'anion. [73]

En plus des organocatalyseurs ioniques de type proline-imidazolium, il existe quelques exemples d'imidazoliums fonctionnalisés avec une chaîne latérale contenant un donneur de ponts hydrogène dans le but de catalyser la réaction de Baylis–Hillman (**Figure II.38**). La réaction de Baylis-Hillman nécessite une base nucléophile, en général le DABCO (1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane), pour être catalysée. De plus, il a été suggéré qu'un additif protique pourrait servir d'aide à un transfert de proton intramoléculaire se produisant lors de la réaction. [74] Ainsi, en 2006, Cheng *et al.* Proposent le catalyseur ionique **1.60**, contenant un groupement hydroxyle sur l'une des chaînes latérales du cation imidazolium, et un groupement quinuclidine sur l'autre chaîne latérale. [75] Le groupement quinuclidine est un analogue du DABCO. Le catalyseur **1.60** combine donc la base nucléophile nécessaire à la catalyse de la réaction et l'additif protique permettant de faciliter le transfert de proton intramoléculaire. Les résultats de cette étude montrent que le composé **1.60** a une meilleure activité que son analogue ne possédant pas de groupement hydroxyle.

Une autre approche a été utilisée par Headley *et al.* qui ont proposé en 2008 le catalyseur **1.61**. [76] Dans ce cas le composé agit comme co-catalyseur du DABCO. La particularité du composé **1.61** est la présence d'un groupement hydroxyle et d'une amine secondaire sur la chaîne latérale en position 2 du noyau imidazolium. Ces deux groupements, donneurs de ponts hydrogènes, activent les groupements carbonyles et facilitent ainsi la réaction. Les auteurs ont aussi recyclé ce catalyseur pour l'utiliser dans un deuxième cycle de catalyse.

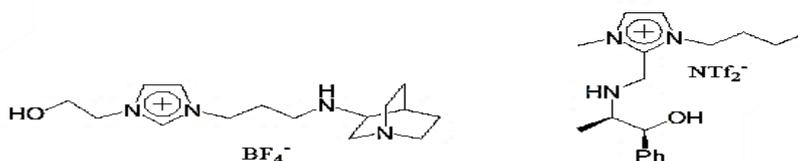


Figure II.38 : Imidazoliums possédant un groupement donneur de ponts hydrogènes. [74]

II.6.3. Utilisation en tant que ligand :

Les imidazoliums peuvent être utilisés soit en tant que « marqueur ionique » de certains ligands déjà existants, soit en tant que précurseurs de ligands carbène. Dans le premier cas, l'imidazolium sert d'ajout à un ligand déjà existant, lui octroyant un caractère ionique. Les composés ainsi formés constituent la classe des liquides ioniques à tâche spécifique (en anglais, TSIL Task-Specific Ionic Liquid), de plus en plus étudiée en raison de la possibilité de recycler ces ligands. [77] Dans le deuxième cas, l'imidazolium est déprotoné pour former un carbène qui se complexer par la suite à un métal. Le ligand ainsi formé perd son caractère ionique, raison pour laquelle nous ne discuterons pas ici les ligands NHC.

Le premier exemple de ligand fonctionnalisé avec une unité imidazolium a été rapporté par van Knochel *et al.* En 2000 (**Figure II.39**). [78] Le ligand **1.62** est simplement composé d'une unité [Bmim][PF₆] fonctionnalisée en position 2 par un groupement diphénylphosphine permettant de complexer un atome de palladium. Le complexe **1.62**-Pd a été utilisé dans le but de catalyser une réaction de couplage de Negishi. Les auteurs rapportent des taux de conversion allant de 70 à 90 % pour des temps de réaction inférieurs à une heure, alors que des temps de réactions de plusieurs heures sont nécessaires dans des solvants organiques classiques pour obtenir des taux de conversion du même ordre de grandeur. [79-80] Le complexe de palladium a été recyclé. Toutefois, le taux de conversion chute rapidement, pour arriver à seulement 20 % au troisième cycle.

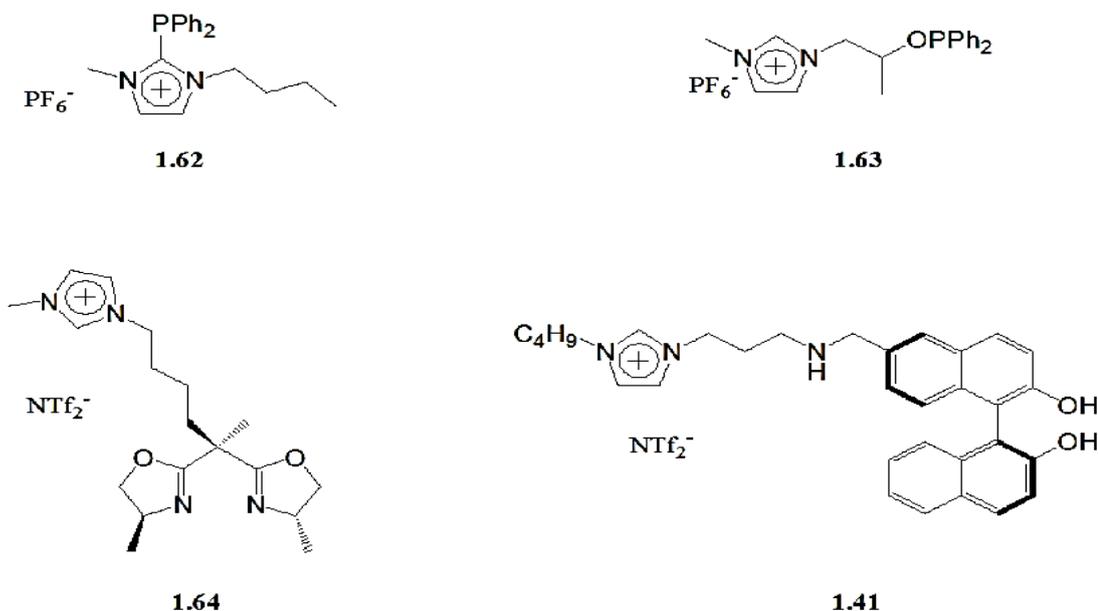


Figure II.39 : Ligands marqués avec des unités imidazoliums. [78]

De nombreux ligands ioniques ont par la suite été utilisés dans de nombreuses réactions nécessitant un catalyseur organométallique, parmi lesquelles nous pouvons citer

l'hydroformylation d'alcènes.[81] l'éthylation asymétrique d'aldéhyde.[82] le couplage de Heck.[83] la réaction énantiosélective de Diels-Alder.[84] l'époxydation.[85] l'hydrogénation asymétrique, [86] et la réaction d'Henry énantiosélective.[87] Cependant, malgré le caractère ionique de ces ligands, le recyclage reste problématique dans de nombreux cas, les taux de conversions et les sélectivités diminuant rapidement. Parmi les études rapportant d'excellentes recyclabilités, nous pouvons citer les ligands **1.63** et **1.64**. Le ligand **1.63** rapporté par Iranpoor *et al.* [88] a été utilisé avec du palladium pour catalyser un couplage de Heck. Le complexe de palladium a pu être recyclé, le taux de conversion ne diminuant qu'à partir du septième cycle. Le ligand **1.64** décrit par Doherty *et al.*, une fois complexé à un atome de cuivre, permet de catalyser une réaction énantiosélective de Diels-Alder. [89] Ce ligand a été réutilisé sur dix cycles de réaction sans perte de sélectivité et d'activité.

Le ligand **1.41**, déjà présenté dans le paragraphe **1.1.2.3**, est l'unique exemple à ce jour de ligand dérivé de Binol possédant une unité imidazolium. Ce ligand a été utilisé pour l'éthylation énantiosélective du benzaldéhyde. Il a pu être utilisé durant quatre cycles de catalyse sans perte d'activité et de sélectivité.

II.7. Conclusion

Les sels d'imidazolium, de par leurs propriétés physico-chimiques, trouvent des applications dans de nombreux domaines. Ils peuvent être utilisés « tel quels » aussi bien pour des applications catalytiques que pour des applications biologiques. Toutefois, le potentiel des liquides ioniques reste à être entièrement découvert, avec la récente classe des liquides ioniques à tâche spécifique. En effet, le couplage d'un noyau imidazolium à un groupement fonctionnel ouvre la voie à une multitude de composés combinant les propriétés des liquides ioniques et les fonctionnalités du groupement choisi. Dans le domaine de la catalyse, les liquides ioniques à tâche spécifique trouvent principalement leur intérêt dans l'élaboration d'organo-catalyseurs et de ligands ioniques, dans le but de pouvoir recycler les entités catalytiques. Cependant, les exemples de catalyseurs ou ligands ioniques efficacement recyclables sont encore rares.

Références bibliographiques :

- [1]. (a) Grimmett, M. R. Grimmett, M. R.; Keene, B. R. T. “ Eds.; Academic Press, London, 1997.
- [2]. (a) Lakhan, R.; Ternai, B. *Adv. Heterocycl. Chem.* 1974, 17, 99-213; (b) Turchi, I. J.; Dewar, M. J. S. *Chem. Rev.* 1975, 75, 389-437; (c) Hassner, A.; Fischer, B. *Heterocycles*, 1993, 35, 1441-1465.
- [3]. Bladh, K. W.; Bideaux, R. A.; Anthony-Morton, E.; Nichols, B. G. Eds.; Cambridge University Press, 2000, Vol. 4.
- [4]. (a) Sato, Y.; Onozaki, Y.; Sugimoto, T.; Kurihara, H.; Kamijo, K.; Kadowaki, C.; Tsujino, T.; Watanabe, A.; Otsuki, S.; Mitsuya, M.; Iida, M.; Haze, K.; Machida, T.; Nakatsuru, Y.; Komatani, H.; Kotani, H. Iwasawa, Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009, 19, 4673-4678; (b) Lin, W.; Long, L.; Yuan, L.; Cao, Z.; Chen, B.; Tan, W. *Org. Lett.* 2008, 10, 5577-5588; (c) Tong, Y. P.; Zheng, S. L.; Chen, X. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 44, 3734-3741.
- [5]. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., *Chem. Commun.* 1992, 965.
- [6]. Deetlefs, M.; Seddon, K. R., *Green Chem.* 2003, 5 (2), 181.
- [7]. Lee, S. G., *Chem. Commun.* 2006, (10), 1049.
- [8]. Maton, C.; De Vos, N.; Stevens, C. V., *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (13), 5963.
- [9]. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S., *J. Org. Chem.* 1986, 51 (4), 480.
- [10]. Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (13), 4366.
- [11]. Jiang, L.; Shan, F.; Li, Z.; Zhao, D., *Molecules* 2012, 17 (10), 12121.
- [12]. Hashimoto, T.; Urban, S.; Hoshino, R.; Ohki, Y.; Tatsumi, K.; Glorius, F., *Organometallics* 2012, 31 (12), 4474.
- [13]. Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A., *Chem. Rev.* 2007, 107 (12), 5606.
- [14]. Myles, L.; Gore, R. G.; Gathergood, N.; Connon, S. J., *Green Chem.* 2013, 15 (10), 2740.
- [15]. Gore, R. G.; Myles, L.; Spulak, M.; Beadham, I.; Garcia, T. M.; Connon, S. J.; Gathergood, N., *Green Chem.* 2013, 15 (10), 2747.
- [16]. Gannon, T. J.; Law, G.; Watson, P. R.; Carmichael, A. J.; Seddon, K. R., *Langmuir* 1999, 15 (24), 8429.

- [17]. Carmichael, A. J.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R., *Molecular Physics* 2001, 99 (10), 795.
- [18]. Noujeim, N.; Leclercq, L.; Schmitzer, A. R., *Curr. Org. Chem.* 2010, 14, 1500.
- [19]. Schmidtchen, P. P. Eds.; Springer Verlag, Berlin. 2000
- [20]. https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fichecomplete.aspx?no_produit=84111&nom=Imidazole
- [21]. ref_vt:1voie:3d:2-cible:1-milieu8-provenance-organisme-substanceimidazole
- [22]. ref_vt:1voie:3d:2-cible:1-milieu9-provenance-organisme-substanceimidazole
- [23]. ref_vt:1voie:3d:2-cible:1-milieu10-provenance-organisme-substanceimidazole
- [24]. Hessy, C. L. Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1983, Vol. 5, pp.185-230.
- [25]. Milcent, R.; Chau, F. Eds.; EDP sciences, 2003.
- [26]. Pattenden, G. J. *Heterocycl. Chem.* 1992,
- [27]. Bogdal, D 607-618. 29. ; Pielichowski, J.; Jaskt, K. *Heterocycles*, 1997, 45, 715-722.
- [28]. (a) Baxter, R. A.; Spring, F. S. *Chem. Soc.* 1945, 232-234; (b) Roe, A. M. *J. Chem. Soc.* 1963, 2195-2200.
- [29]. Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T. *Synthesis*, 1996, 697-698.
- [30]. Kiyomori, A.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 2657-2660.
- [31]. Ulibarri, G.; Choret, N.; Bigg, D. C. H. *Synthesis*, 1996, 1286-1288.
- [32]. O'Connell, J. F.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 4775-4777.
- [33]. Krakowiak, E. K.; Reed, M.; Izatt, M.; Bradshaw, J. S. *J. Heterocycl. Chem.* 2001, 38, 1239-1248.
- [34]. Wasserchied, P.; Welton, T. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [35]. Wilkes, J. S.; Zaworolko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 965-967.
- [36]. Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, Vol. 2, pp 413-431.
- [37]. (a) Caplow, M.; Jencks, W. P. *Biochem.* 1962, 1, 883-893; (b) Reddy, G. S.; Mandell, L.; Goldstein, J. H.; *J. Chem. Soc.* 1963, 1414-1421.
- [38]. Morton, R. C.; Mangroo, D.; Gerber, G. E. *Can. J. Chem.* 1988, 66, 1701-1705.
- [39]. Stroh, R.; Seydel, R.; Hahn, W. "Neuere Methoden der Preparatively Organischen Chemie"; Ed. Foerst, W. Eds.; Verlag-chemie, Weinheim 1960, Vol. 2, pp.231.
- [40]. Austin, M. W.; Blackborow, J. R.; Ridd, J. H.; Smith, B. V. *Chem. Soc.* 1965, 1051-1057.
- [41]. Barnes, G. R.; Pyman, F. L. *Chem. Soc.* 1927, 2711-2714.

- [42]. (a) Grimson, A.; Ridd, J. H.; Smith, B. V. *J. Chem. Soc.* 1960, 1352-1356; (b) Laviron, E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 2840-2846.
- [43] Takeuchi, Y.; Teh, Y. J. C.; Kirk, K. L. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 3565-3570.
- [44]. Krowicki, K.; Lown, J. W. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 3493-3501.
- [45]. (a) Butler, K.; Howers, H. L.; Lynch, J. E.; Pirie, D. K. *J. Med. Chem.* 1967, 10, 891-897; (b) Shafiee, A.; Rastkary, N.; Foroumadi, A. *J. Heterocyclic Chem.* 1998, 35, 607-610.
- [46]. Yu, A.; Yagovkin, A.; Bakibaev, A. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1995, 31, 1474-1474.
- [47]. (a) Hazeldine, C. E.; Pyman, F. L.; Winchester, J. J. *Chem. Soc.* 1924, 125, 1431-1441; (b) Forsyth, W. G.; Pyman, F. L. *J. Chem. Soc.* 1925, 127, 573-581.
- [48]. Iddon, B.; Lim, B. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1983, 735-739.
- [49]. (a) Balaban, I. E.; Pyman, F. L. *Chem. Soc.* 1922, 947-958; (b) Stensio, K.E.; Wahlberg, K.; Wahren, R. *Acta Scand.* 1973, 27, 2179-2183.
- [50]. O'Connell, J. F.; Parquette, J.; Yelle, W. E.; Wang, W.; Rapoport, H. *Synthesis*, 1988, 767-771.
- [51] Balaban, I. E.; Pyman, F. L. *J. Chem. Soc.* 1924, 1564.
- [52]. Calo, V.; Ciminale, F.; Lopez, L.; Naso, F.; Todesco, P. E. *Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1972, 1, 2567-2568.
- [53]. Lutz, A. W.; Delorenzo, S. J. *Heterocycl. Chem.* 1967, 4, 399-402.
- [54]. Naidu, M. S. R.; Bensusan, H. B. *J. Org. Chem.* 1968, 33, 1307-1309.
- [55]. (a) Pauly, H.; Arauner, E. *Prakt. Chem.* 1928, 118, 33-47; (b) Groziak, M. P.; Wei, L. J. *Org. Chem.* 1991, 56, 4296-4300.
- [56] Chhattise, P. K. ; Ramaswamy, A. V. ; Suresh, B. Waghmode *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 189-194.
- [57] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.C. Tseng et Y.H. Chu, *Molecules*, 2009, 14, 3780-3813.
- [58]. E. Ennis et S.T. Handy, *Molecules*, 2009, 14, 2235-2245.
- [59]. C.M. Crudden et D.P. Allen, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 2247-2273.
- [60]. A.M. Magill et B.F. Yates, *Australian Journal of Chemistry*, 2004, 57, 1205.
- [61]. M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels et M. Albrecht, *Dalton transactions*, 2008, 6242-6249.
- [62]. J. Dupont et P.A.Z. Suarez, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8, 2441-2452.
- [63]. C.E. Song, *Chemical communications*, 2004, 1033-1043.
- [64]. L. Magna, Y. Chauvin, G.P. Niccolai et J.-M. Basset, *Organometallics*, 2003, 22, 4418-4425.

- [65]. M.C. Law, K.-Y. Wong et T.H. Chan, *Green Chemistry*, 2004, 6, 241-244.
- [66]. (a) Bahnous, M. ; Bouraiou, A. ; Chelghoum, M. ; Bouacida, S. ; Roisnel, T. ; Smati, F. ; Bentchouala, C. ; Gros, P. C. ; Belfaitah, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013, 23, 1274 ; (b) Bahnous, M. ; Bouraiou, A. ; Bouacida, S. ; Roisnel, T. ; Belfaitah, A. *Acta Crystallogr.* 2012, E68, o1391.
- [67]. P. Knochel et R.D. Singer, *Chemical reviews*, 1993, 93, 2117-2188.
- [68]. C. Dagueneit et P.J. Dyson, *Organometallics*, 2004, 23, 6080-6083.
- [69]. A.D. Headley et B. Ni, *Aldrichimica Acta*, 2007, 40, 107-117.
- [70]. Z. Wang, Q. Wang, Y. Zhang et W. Bao, *Tetrahedron Letters*, 2005, 46, 4657-4660.
- [71]. S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu et J.P. Cheng, *Angewandte Chemie*, 2006, 45, 3093-3097. 103. B. List, P. Pojarliev et H.J. Martin, *Organic letters*, 2001, 3, 2423-2425.
- [72]. Y. Qian, S. Xiao, L. Liu et Y. Wang, *Tetrahedron Asymmetry*, 2008, 19, 1515-1518.
- [73]. W. Miao et T.H. Chan, *Adv Synth Catal*, 2006, 348, 1711-1718.
- [74]. W. Miao et T.H. Chan, *Adv Synth Catal*, 2006, 348, 1711-1718.
- [75]. V.K. Aggarwal, S.Y. Fulford et G.C. Lloyd-Jones, *Angewandte Chemie*, 2005, 44, 1706-1708.
- [76]. X. Mi, S. Luo, H. Xu, L. Zhang et J.-P. Cheng, *Tetrahedron*, 2006, 62, 2537-2544.
- [77]. S. Garre, E. Parker, B. Ni et A.D. Headley, *Organic & biomolecular chemistry*, 2008, 6, 3041-3043.
- [78]. S.G. Lee, *Chemical communications*, 2006, 1049-1063.
- [79]. J. Sirieix, M. Oßberger, B. Betzemeier et P. Knochel, *Synlett*, 2000, 2000, 1613-1615.
- [80]. L. Zhu, R.M. Wehmeyer et R.D. Rieke, *The Journal of organic chemistry*, 1991, 56, 1445-1453.
- [81]. S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, 1998, 54, 263-303.
- [82]. R.P.J. Bronger, S.M. Silva, P.C.J. Kamer et P.W.N.M.v. Leeuwen, *Chemical communications*, 2002, 3044-3045.
- [83]. B. Gadenne, P. Hesemann et J.J.E. Moreau, *Tetrahedron Letters*, 2004, 45, 8157-8160.
- [84]. I. Pryjomska, H. Bartosz-Bechowski, Z. Ciunik, A.M. Trzeciak et J.J. Ziolkowski, *Dalton transactions*, 2006, 213-220.
- [85]. S. Doherty, P. Goodrich, C. Hardacre, J.G. Knight, M.T. Nguyen, V.I. Parvulescu et C. Paun, *Adv Synth Catal*, 2007, 349, 951-963.
- [86]. P.U. Naik, G.J. McManus, M.J. Zaworotko et R.D. Singer, *Dalton transactions*, 2008, 4834-4836.
- [87]. X. Jin, X.-f. Xu et K. Zhao, *Tetrahedron Asymmetry*, 2012, 23, 1058-1067.

[88]. Z.M. Zhou, Z.H. Li, X.Y. Hao, J. Zhang, X. Dong, Y.Q. Liu, W.W. Sun, D. Cao et J.L. Wang, *Organic & biomolecular chemistry*, **2012**, *10*, 2113-2118.

[89]. N. Iranpoor, H. Firouzabadi et R. Azadi, *European Journal of Organic Chemistry*, **2007**, *2007*, 2197-2201.

Chapitre III :
Techniques expérimentales
et
Résultats et discussions

Chapitre III : Technique expérimental et Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de (*Chlorure de (1-carboxyméthyl-3méthyl) imidazolium*) que nous avons synthétisé. [1-4 Ces propriétés étudiées à travers des grandeurs mesurées {conductivité, constante diélectrique ou permittivité}. Nous avons étudié l'évolution de ces propriétés en fonction de la fréquence à température ambiante et nous discutons les changements observés dans le comportement diélectrique dans la gamme de fréquence appliquée et les mécanismes de polarisation. D'autres termes, cette partie est dédiée aux phénomènes de relaxation diélectrique et des mécanismes de conduction dans ces liquides. Nous insistons plus particulièrement sur l'effet des paramètres structuraux (cation, anion et la chaîne alkyle) pour tirer des conclusions portées généralement sur la relation structure/propriété.

III.2. Rappels théorique sur les mesures diélectriques :

III.2.1. Etudes de la constante diélectrique :

La constante diélectrique est une contrainte vitale requise dans la fabrication de dispositifs électroniques et électriques qui dépend des conditions de synthèse, de la taille des particules, de la composition et de la température de réaction [6]. La constante diélectrique est calculée à partir des valeurs mesurées de la capacité (C) pour différentes fréquences à température ambiante. La constante diélectrique (ϵ') est calculée en utilisant la relation [5,7] donnée ci-dessous comme :

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \dots \dots \dots (III.1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \dots \dots \dots (III.2)$$

$$\epsilon'' = (\omega R_p C_0)^{-1} \quad \text{et} \quad C_0 = \epsilon_0 A / d$$

III.2.2. Analyse de conductivité

Pour se familiariser avec le mécanisme de transmission et la variété des porteurs de charge qui sont fiables pour ce procédé, la conductivité électrique (Θ) à température ambiante des liquides ioniques est étudiée en fonction de la fréquence. La conductivité électrique (Θ) des échantillons est déterminée en utilisant la relation ci-dessous [7] :

$$\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \tan \delta \dots \dots \dots (III.3)$$

III.2.3. Mécanismes de relaxation

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements électriques dans des matériaux diélectriques comme les céramiques, les polymères, les liquides...etc. Elle permet d'observer la relaxation des dipôles des molécules, des macromolécules dans le matériau. Ces processus de relaxation sont complexes et la compréhension de leur origine physique est indispensable. Nous présenterons ci-après les notions les plus importantes. Tout d'abord, nous présenterons certaines notions de physiques fondamentales telles que, la polarisation, la permittivité, la conductivité et les pertes diélectriques.

III.2.4. Type de polarisation

Différents types de polarisation diélectrique peuvent être identifiés suivant la polarisabilité de chaque élément polaire. Sous l'action d'un champ électrique alternatif, il est possible de distinguer quatre types de polarisation en fonction de la fréquence [9,10] : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale [8]. Les deux premières étant des polarisations par déformation. Ces cartes polarisations contribuent à la valeur de la permittivité relative ϵ_r et à l'indice de pertes. La relaxation de cette dernière se traduit par un pic.

III.3. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Cependant, la conductivité ionique est la plus répandue dans les matériaux imprégnés. La conduction qui est l'image de ϵ'' est dominée par l'influence des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$ (**Figure III.1(a)**).

La conduction n'est pas le seul phénomène qui peut influencer sur le comportement du matériau aux basses fréquences, d'autres mécanismes de polarisation peuvent provoquer une variation importante de permittivité (**Figure III.1(b)**) : polarisation interfaciale, polarisation de charge d'espace, polarisation des électrodes et phénomène de dispersion à basse fréquence. Ces phénomènes sont décrits dans ce qui suit.

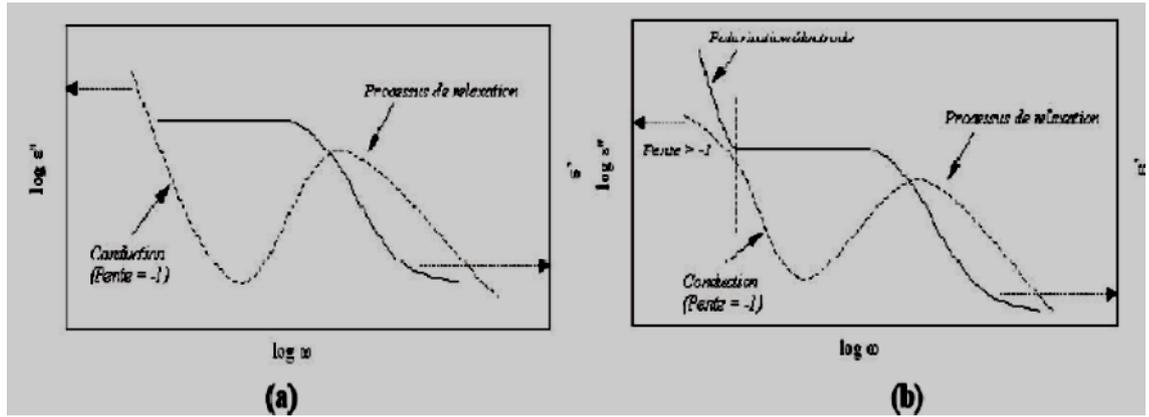


Figure III.1 : les parties réelles (ϵ'), (b) et imaginaires (ϵ'')(a) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence [11].

III.4. Dispersion à basse fréquence (Low Frequency Dispersion – LFD)

Le phénomène de dispersion à basse fréquence a été étudié initialement par Jonscher dans divers matériaux diélectriques [12-14]. A partir d'un seuil de fréquence (ω_c), les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité $\chi\sim(\omega)$ augmentent parallèlement dans les basses fréquences, pour atteindre des valeurs très élevées sans aucun signe de saturation jusqu'à la plus basse fréquence disponible [15].

Ce type de comportement apparaît quand les porteurs lents de charge (ioniques) dominant la conduction dans le volume [16], où à l'interface matériau-électrodes [17,18].

Il est important de distinguer le phénomène LFD du phénomène de conduction. Pour ce dernier, les porteurs de charges sont libres et il n'y a pas de stockage de charge dans le matériau. Avec le phénomène LFD, il y a un stockage réversible de charges qui apparaît lorsque les électrodes bloquent le passage des charges où lorsque le système est constitué de domaines structuraux (clusters) dans lesquels les charges peuvent migrer sur des distances limitées à la taille du cluster [19]. Dans le cas de notre travail, on a utilisé des électrodes non bloquantes.

III.5. Réponse diélectrique dans les liquides ioniques

L'analyse des propriétés diélectriques (permittivité effective, ϵ' , pertes, ϵ'' , et facteur de dissipation $\tan(\delta)$ en fonction de la température fournit des informations utiles sur la dynamique moléculaire des chaînes et les différents processus de relaxation mis en jeu dans les matériaux. Cette étude fera l'objet du chapitre III où nous nous intéresserons à la réponse diélectrique des liquides ioniques dans des gammes de fréquences comprises entre [1^{+2} - 10^{+6} Hz] à température ambiante. Les résultats seront discutés principalement en termes de type de

relaxation et de conductivité à basse fréquence. Nous discuterons en particulier le comportement des pertes suivant l'analyse de la conductivité et de la relaxation obtenues ce liquide ionique.

III.5.1. Spectroscopie d'impédance

Cette technique se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse. Ce qui permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Avec une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau. La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux contenant des charges électriques libres et soumissent à un champ électrique. C'est sous l'influence de ce champ électrique que les charges électriques localisées ou libres se déplacent sur de petites distances ou bien elles vibrent, donnant ainsi naissance à la polarisation (la densité de dipôles électriques).

Les mesures diélectriques dans notre travail ont été réalisées avec un dispositif permettant de balayé une large gamme de fréquences (1KHz à 10 MHz) et de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ_1 (permittivité relative réelle), de ϵ_2 (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe ϵ^* . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.



Figure III.2 :Montage du spectroscopie d'impedance pour les mesures diélectrique

III.6. Mode opératoire :

III.6.1. Produits utilisés :

produit	Formule Chimique	Propriété
Acétonitrile	C_2H_3N	T° fusion : $-45^{\circ}C$ T°ébullition : $82^{\circ}C$ Masse volumique : $0.8g/cm^3$
Chloro acide acétique	$C_2H_3ClO_2$	T°fusion : $63^{\circ}C$ T°ébullition : $189^{\circ}C$ PKa : 2.87
Imidazolium	$C_3H_4N_2$	T°fusion : $88\text{à}90^{\circ}C$ T°ébullition : $255\text{à}256^{\circ}C$

Tableau III.6: *Produit utilisé dans la synthèse du liquide ionique produit*

III.6.2 Matériel utilisé :

Ballon de 100 ml- bécher- Balance- Etuve pour le séchage - Plaque chauffante avec agitation magnétique- barreau magnétique-entonnoir -spatule -Cristalliseur- éprouvette - supporte chauffage

III.6.3. Synthèse du liquide ionique (Chlorure de (1-carboxyméthyl-3méthyl) imidazolium) :

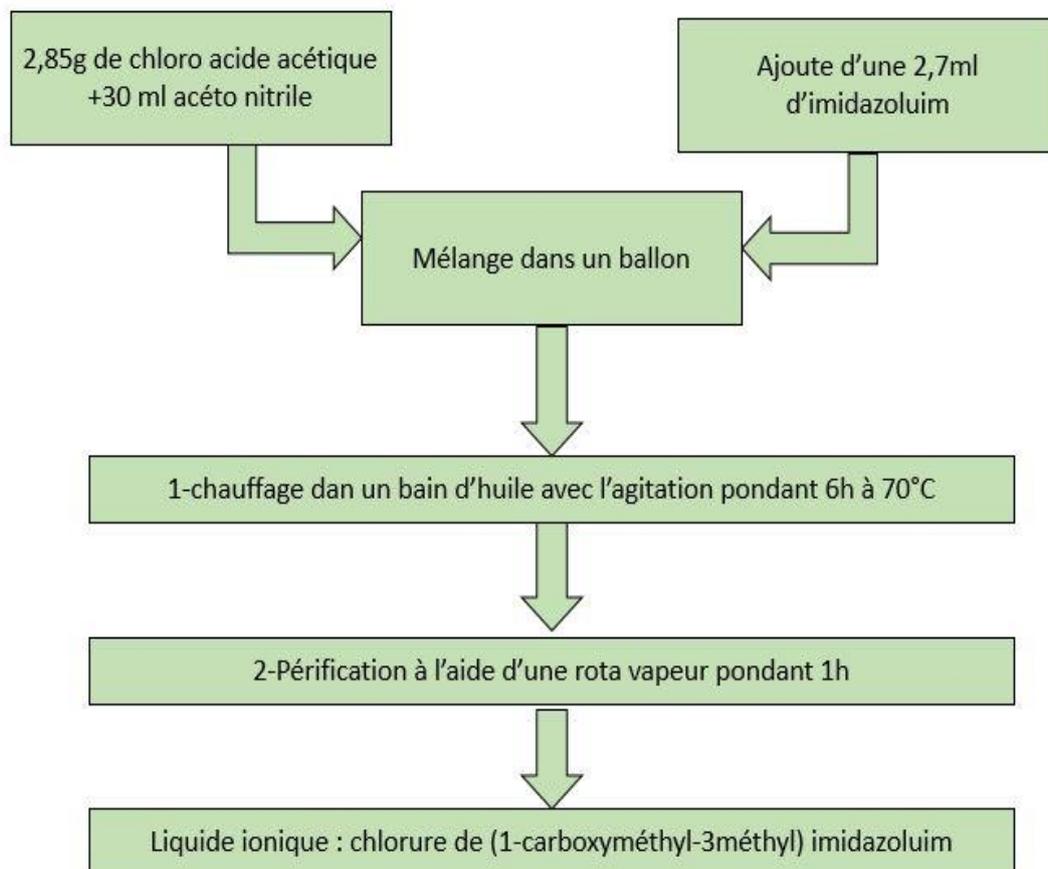


Figure III.3 : *Processus de Synthèse du liquide ionique*

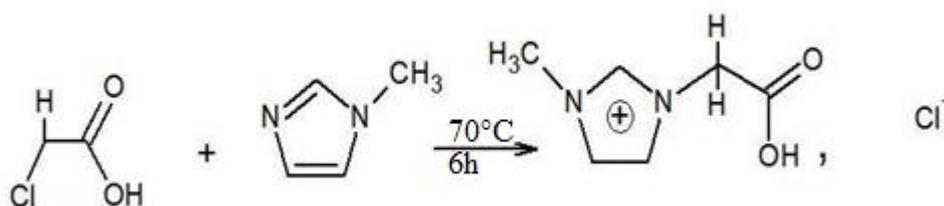


Figure III.4 : *Réaction du liquide ionique (Chlorure de (1-carboxyméthyl-3méthyl) imidazolium)*

III.7. Résultats et discussions :

III.7.1. L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence

Les liquides ioniques possèdent des conductivités meilleures que les systèmes électrolytiques à base de solvants organiques (jusqu'à $\sim 10 \text{ mS.cm}^{-1}$) [20]. A des températures élevées ($\sim 200^\circ\text{C}$), une conductivité de 100 mS.cm^{-1} peut être atteinte pour quelques systèmes. De plus, il a été démontré que la conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités [21,22]. Les ions volumineux constituants des (LIs), par exemple NTf_2^- , réduisent la mobilité de l'ion, ce qui amène à la diminution des conductivités.

Nous avons reporté l'évolution de la conductivité ($\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$) en fonction de la fréquence à température ambiante. La dépendance en fréquence de la partie réelle $\sigma(f)$ du composé (Chlorure de (1-carboxyméthyl-3méthyl) imidazolium) est illustrée sur la (**Figure III.5**)

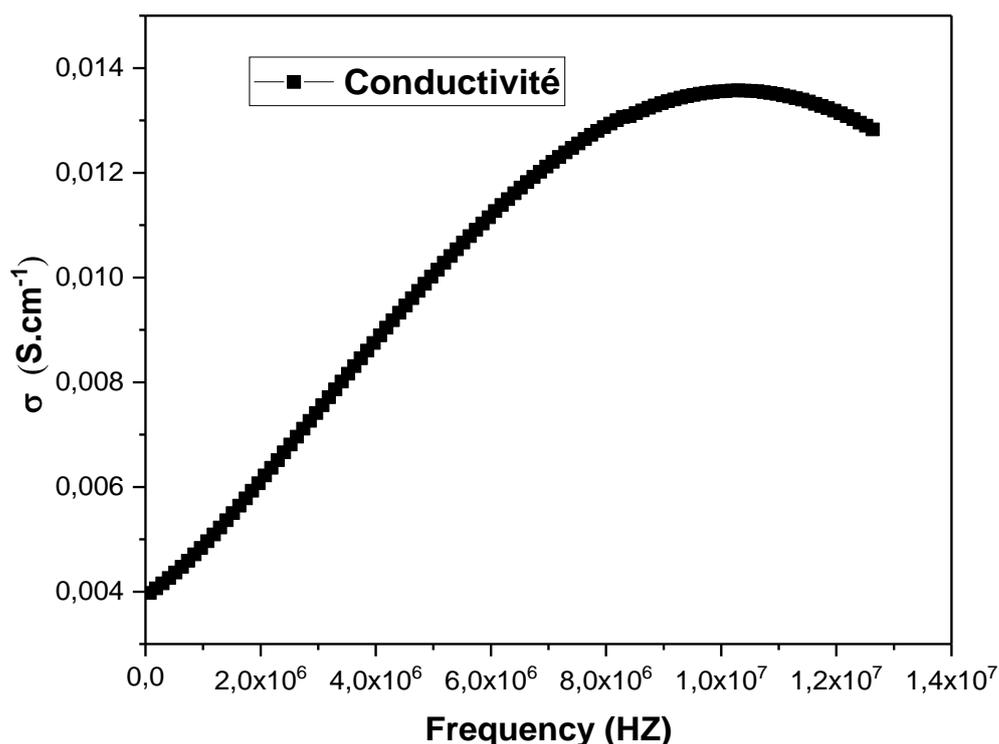


Figure III.5 : L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante

Il est évident qu'à basse température, la conductivité du liquide ionique (à l'état solide cristallin) est faible. En revanche, la conductivité augmente en fonction de la fréquence jusqu'à une valeur limite de $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ à température ambiante. La conductivité croît fortement lorsque l'on s'approche de la fréquence de transition. Pour des basses fréquences le liquide ionique doit donc montrer une conductivité non négligeable même à l'état solide. C'est une propriété unique et importante à l'égard des applications pratiques dans les dispositifs solides. A priori, il est évident de dire que le mécanisme de conduction par saut (hopping) peut jouer un rôle dans les phénomènes de polarisation diélectrique. En effet, certains auteurs considèrent que le transport de charges, dans ce type de matériaux, participe uniquement au courant de conduction.

III.7.2. L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique

(ϵ') en fonction de la fréquence

Sur la (**Figure III.6**), nous avons reporté l'évolution de la permittivité complexe :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \text{ en fonction de la fréquence à une température ambiante}$$

Dans les mêmes plages de données citées précédemment.

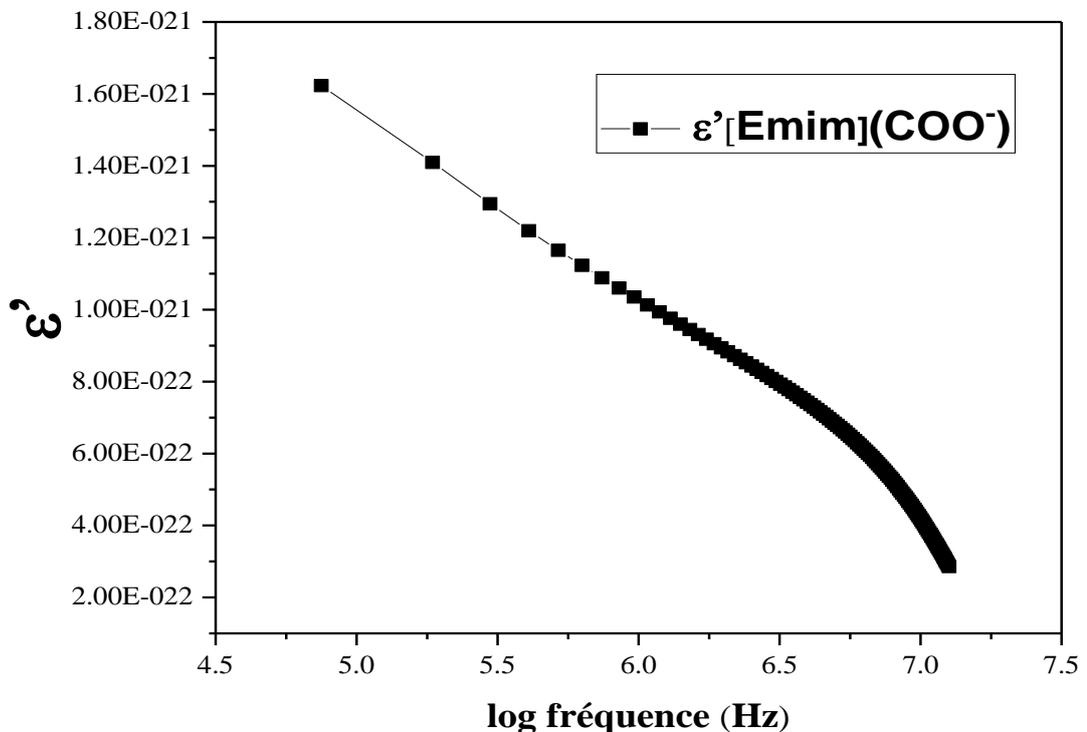


Figure III.6 : *L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la fréquence*

De faible permittivité, de l'ordre de 10^{-9} , est observée à des basses fréquences. Dans cette gamme de fréquence (1.10^{-9} à 4.10^{-9}), les dipôles sont figés à cause de la contrainte du champ appliqué. Les dipôles ne peuvent pas s'orienter avec le champ électrique et donc ne peuvent pas participer à la polarisation. A des hautes fréquences (5.10^{-9} jusqu'à 8.10^{-9}), nous observons une valeur très importante de la permittivité lorsqu'on travaille avec des basses fréquences. Aucune variation significative n'a été observée pour des fréquences inférieures à 10^{-9} Hz. Une forte augmentation de la permittivité se présente dans la plage des fréquences (5.10^{-9} , 8.10^{-9} Hz). Ceci est associé à la contribution de la conductivité à basses fréquences. Il en résulte, par conséquent, un phénomène de polarisation d'électrodes [23-25]. Min et al. [23] ont étudié l'effet de polarisation des électrodes. Ils ont montré que cette dernière est principalement due à la formation d'une charge d'espace dans l'IL qui se piège à l'interface entre les électrodes. Krause et al. [26] ou encore Nakamura et al. [27] ont abouti au même résultat.

III.7.3. L'évolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence :

La variation de la perte diélectrique en fonction de la fréquence ϵ'' (f) de liquide ionique (Chlorure de (1-carboxyméthyl-3méthyl) imidazolium) est observé sur la (**Figure III.7**)

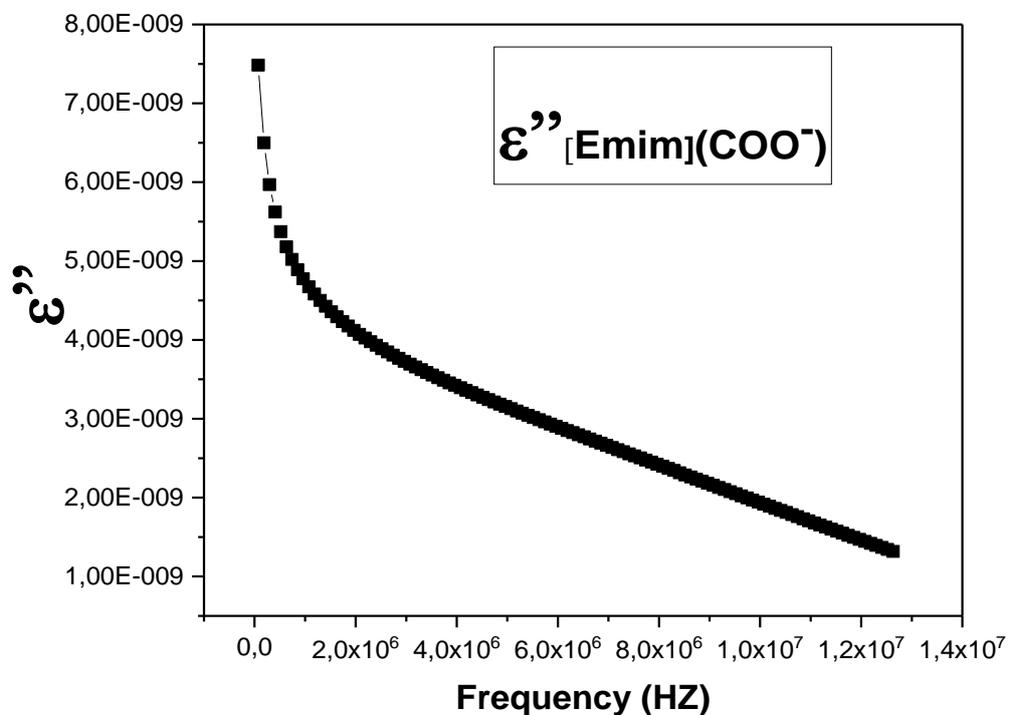


Figure III.7 : L'évolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence

D'après la figure, on remarque que ϵ'' (f) décroît avec l'augmentation de la fréquence et atteindre une valeur constante dans une plage de fréquences plus élevée similaire à celle des matériaux polaires [28,29]. La valeur initiale de ϵ'' est élevée, mais avec l'augmentation de la fréquence, cette valeur commence à diminuer, ce qui pourrait être dû au fait que les dipôles ne sont pas capables de suivre la variation de champ à des fréquences plus élevées et également à des effets de polarisation [30,31]. Ceci influence à son tour la dynamique des ions de liquide ionique et donc le comportement diélectrique. La région de basse fréquence apparaît en raison de la contribution de l'accumulation de charge à l'interface électrode-électrolyte. À des fréquences plus élevées, l'inversion périodique du champ électrique se produit si rapidement qu'il n'y a pas de diffusion d'ions en excès dans la direction du champ.

Il a été observé que la perte diélectrique diminue avec une fréquence croissante dans ce liquide ionique à base d'imidazolium. La valeur la plus élevée de la perte diélectrique ϵ'' indique le stockage des porteurs de charge.

III.8. Conclusion :

Et de cela J'ai synthétisé un liquide ionique (chlorure de (1-carboxyméthyl-3méthyl)imidazolium) afin d'obtenir ses propriétés diélectriques sélectionnées.

Les résultats synthétiques sont concluants et sont obtenus avec d'excellente conductivité qui montre que notre liquide ionique est un bon conducteur ionique.

Références bibliographiques

- [1] R. D. Rogers, G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1077.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH, Verlag, Weinheim., 2003.
- [3] J.S. Wilkes, *Green Chem.*, 2002.
- [4] R.D. Rogers, K.R. Seddon, American Chemical Society, Washington, DC, 2003.

- [5] R. Fournie, R. Coelho, *Techniques de l'ingénieur*, D 2300, 2001.
- [6] J. P. Runt, J. J. Fitzgerald, American Chemical Society, Eds, Washington, DC, 1997.
- [7] R. Coelho, B. Aladenize, 1993.
- [8] J. C. Dubois, *Techniques de l'ingénieur*, E 3140, 2001.
- [9] R. Fournie, C. Rioux, Eyrolles., 1986.
- [10] R. Fournie, R. Coelho *Techniques de l'ingénieur*, D 2300, 2001.
- [11] V. Adamec et J. H. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. 1989, 24, 205.
- [12] A. K. Jonscher, Chelsea Dielectric Press., **1983**.
- [13] M. A. Chaudhry, A. K. Jonscher, *J. Mater. Sci.*, **1985**, 20, 3581.
- [14] A. K. Jonscher, *J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 1618.
- [15] A. K. Jonscher, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **1992**, 27, 407.
- [16] G. A. Niklasson, *J. Applied Phys.*, **1987**, 62, R1-R14,
- [17] E. F. Owede, A. K. Jonscher, *J. Electrochemical Soc.*, **1988**, 135, 1757.
- [18] N. Bano, A. K. Jonscher, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 1672.
- [19] L. A. Dissado, R. M. Hill, *J. Chem Soc Faraday Transactions II.*, **1984**, 80, 291.

- [20] C. W. Xu, C. A. Angell, *Science.*, **2003**, 302, 422.
- [21] A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, H. Ohno, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1103.
- [22] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 4164.

- [23] Y. Min, M. Akbulut, J. R. Sangoro, F. Kremer, R. K. Prud'homme, J. Israelachvili, *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113, 16445.
- [24] P. A. M. Steeman, J. V. Turnhout, *Macromolecules.*, **1994**, 27, 5421.
- [25] M. Wubbenhorst, J. V. Turnhout, *J. Non-Cryst. Solids.*, **2002**, 305, 40.

- [26] C. Krause, J. R. Sangoro, C. Iacob, F. Kremer, *J. Phys. Chem. B.*, **2010**, 114, 382.
- [27] K. Nakamura, T. Saiwaki, K. Fukao, *Macromolecules.*, **2010**, 43, 6092.
- [28] S. Ramesh, M.F. Chai, *Mater. Sci. Eng. B* 139 (2007) 240–245.
- [29] C.S. Ramya, T. Savitha, S. Selvasekharapandian, G. Hiran Kumar, *Ionics* 11 (2005) 436.
- [30] S. Ramesh, A.H. Yahana, A.K. Arof, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 291–294.
- [31] B. Tareev, *Physics of Dielectric Materials*, MIR Publications, Moscow, 1979

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé au sien de laboratoire Synthèse et catalyse à l'université de Tiaret discute des moyens synthétiques pour obtenir un liquide ionique **chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium** ainsi que leurs propriétés diélectriques obtenus. La connaissance des réactions chimiques se produisant pendant la synthèse de liquide ionique, y compris les procédures de purification, donnent un aperçu des impuretés possibles, qui peuvent subsister après le processus de fabrication à partir d'une synthèse en deux étapes :

- Réaction de quaternarisation
- Réaction d'échange d'anion
- Etude des propriétés diélectriques

La compréhension des propriétés diélectriques (mesure de conductivité et l'étude des mécanismes de transport des charges) dans le liquide ionique fait l'objet dans la deuxième partie, un point important pour optimiser les performances de ces systèmes. Ce travail apporte une meilleure compréhension des propriétés diélectriques d'IL **Chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium** dans le contexte de leur utilisation pour des applications électrochimiques.

Les résultats de la variation de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante reflètent le mécanisme de transport des charges ainsi que les interactions entre porteurs de charges lorsqu'on suit la variation de la conductivité en fonction de la fréquence. L'évolution du facteur de perte diélectrique en fonction de la fréquence, révèle des pics de relaxation au voisinage de la transition vitreuse T_g pour (**chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium**). Cette relaxation est associée aux mouvements de la chaîne (méthylène, groupements anioniques de (**chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium**)). L'augmentation de la conductivité vers les hautes fréquences mène à une polarisation d'électrode, ce qui pourrait être à l'origine de la diminution de ϵ' à haute fréquence. Une augmentation des pertes est constatée vu l'apparition du phénomène de conduction. Ce dernier, entraîne un phénomène de polarisation d'électrodes (valeurs très élevée de la permittivité).

ملخص:

يتضمن هذا العمل إنشاء توليف لسائل أيون (كلورير ميثيل 1-كاربوكسيميثيل 3-1 ميثيل) إيميدازوليوم) على أساس إيميدازوليوم) تليها دراسة لخصائصها العازلة. دراسة الخصائص العازلة بواسطة التحليل الطيفي للتباين من الاختلاف من هذا السائل الأيوني وفقا للتردد في درجة حرارة محيطية، جعلت من الممكن تحديد التحولات المختلفة من انتقالات حامل الحمل المختلفة بواسطة الاستجابة العازلة. النتائج المختلفة للقياسات العازلة (السماح، وفقدان العازلة والموصلية) تشير بوضوح إلى أن اتجاه الاستقطاب في هذا المركب يمكن أن يعزى بشكل تفضيلي إلى حركات التحميل التي لا تسبب عمليات إعادة تنظيم هيكلية كبيرة. هذا مهم جدا في فهم سلوك حاملات في هذه المواد.

Résumé :

Ce travail s'agit d'établir une synthèse d'un liquide ionique (**chlorure de (1-carboxyméthyl-3 méthyl) imidazolium**) suivi par d'étude de leurs propriétés diélectriques. L'étude des propriétés diélectriques par spectroscopie d'impédance de la variation de ce liquide ionique en fonction de la fréquence dans une température ambiante, ont permis d'identifier les différentes transitions de porteur de charge par la réponse diélectrique.

Les différents résultats des mesures diélectriques (permittivité, perte diélectrique et conductivité) indiquent clairement que l'orientation de la polarisation dans ce composé peut être préférentiellement attribuée à des mouvements de charges qui ne provoquent pas de réorganisations structurelles importantes. Cela est très important quant à la compréhension du comportement des porteurs de charges dans ce matériau.

Abstract :

This work involves establishing a synthesis of an ion liquid (chloride of (1-carboxymethyl-3 methyl) imidazolium) followed by study of their dielectric properties. The study of dielectric properties by impedance spectroscopy of the variation of this ion fluid according to frequency in an ambient temperature, made it possible to identify the different transitions of load carrier by the dielectric response.

The different results of dielectric measurements (permittivity, dielectric loss and conductivity) clearly indicate that the orientation of polarization in this compound can be preferentially attributed to load movements that do not cause significant structural reorganizations. This is very important in understanding the behavior of load carriers in this material.