

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

J'adresse mes vifs remerciements à mon Encadreur Dr CHAKER Yassine, pour m'avoir constamment guidé tout long de mon projet et pour les précieux conseils qu'ils m'ont donnés, et pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs.

Je tiens à remercier, le président de jury, Dr M.BOUKANOUN, et les examinateurs, Dr M.TAIBI, et Dr M.BELHOUCINE, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie vont également à mes camarades d'étude de génie de raffinage

A tous nos collègues d'université, nous leur sommes redevable des meilleurs moments qu'on a passé ensemble.

Enfin Je remercie mes amis: pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ceux qui aidé tout au long de cette étude.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi

*Mon père qui m'a appris l'amour de la science et la
persévérance dans la vie.*

*Ma mère pour sa tendresse et son encouragement pendant
toute ma vie.*

Mes chers sœurs : Fatima et Fatima: et mon frère Djamel

A toute ma grande famille.

*A toutes les enseignantes et enseignants qui ont contribué à
ma formation, du seuil du primaire jusqu'à l'université.*

Je tiens à le dédier aussi à mes amis

Malika

Dédicaces

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail :

*A mes très chers parents qui m'ont couvert d'amour, de soutien
qu'ils trouvent dans ce mémoire le fruit de leur travail :*

*Mon papa que je ne remercierai jamais assez pour tout ce qu'il a fait
pour moi, que dieu le garde à jamais*

*Ma maman qui m'abreuve d'amour et d'affection intarissable source
de mon bonheur et ma raison d'être*

A mes sœurs, A mes frères

A toute ma grande famille.

A tous mes amis,

*A toutes les enseignantes et enseignants qui ont contribué à ma
formation, du seuil du primaire jusqu'à l'université.*

Sans oublier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

NAIMA

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les liquides ioniques

I.1 Introduction.....	01
I.2 Définition	01
I.2.1 Cations	01
I.2.1.1 Cations hétérocycliques à cinq chaînons	02
I.2.1.2 Cations hétérocycliques à six chaînons et à liaisons benzoïques	03
I.2.1.3 Cations à base d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium	04
I.2.1.4 Cations d'imidazolium fonctionnalisés	04
I.2.1.5 Cations chiraux	05
I.2.2 Anions	05
I.3 Historique	06
I.4 Synthèse de liquide ionique.....	08
I.4.1 La quaternisation.....	09
I.4.2 Réaction d'échange d'anions	11
I.4.2.1 Traitement avec un acide de Lewis	11
I.4.2.2 Métathèse anionique.....	12
I.5 Purification.....	14
I.6 Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	15
I.6.1 Le point de fusion.....	15
I.6.2 La stabilité thermique	16
I.6.3 La Densité	17
I.6.4 La viscosité	18
I.6.5 La polarité	18
I.6.6 Toxicité et dangerosité.....	18
I.6.7 Volatilité.....	19
I.6.8 Conductivité	19
I.7 Applications des liquides ioniques.....	20

I.7.1 Applications en électrochimie :	20
I.7.2 Applications en synthèse organique et en catalyse :	20
I.7.3 Applications dans le domaine des procédés de séparation :	20
Conclusion.....	22
Références bibliographiques	23

Chapitre II : Technique d'analyse

II. spectroscopie IR et RMN.....	23
II.1 Introduction.....	23
II.2 La spectroscopie infrarouge (IR)	23
II.2.1 Principe	23
II.2.2 Cas de l'ATR/FTIR.....	24
II.2.3 Avantages de cette technique	25
II.2.4 Dispositif expérimental	26
II.3 La spectroscopie RMN.....	26
II.3.1 Définition.....	26
II.3.2 Les noyaux capables de fournir une résonance.....	26
II.3.3 Les états énergétiques	27
II.3.4 Le phénomène de résonance magnétique.....	28
II.3.5 Principe	28
II.3.6 Les spectres RMN	28
II.3.7 Les paramètres importants	30
II.3.7.1 Le déplacement chimique	31
II.3.7.2 Intensité des signaux	32
II.3.7.3 La constante de couplage (J)	33
II.3.8 Les Spectroscopies RMN	33

II.3.8.1 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H)	33
II.3.8.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C)	34
II.3.8.3 RMN du fluor et du phosphore.....	34
Conclusion.....	37
Références bibliographiques	

Chapitre III : Elaboration de nouveau liquide ionique

III.1 Introduction	38
III.2 Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)	38
III.3 Produits et appareils utilisés	39
III.3.1 Produits utilisés.....	39
III.3.2 Appareils et instruments utilisés :	39
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	39
III.4 Synthèse et caractérisation d'iodure 1-(vinyl)-3-propylimidazolium	40
III.4.1 Partie calculé	40
III.4.2 Synthèse d'iodure 1-(vinyl)-3-propylimidazolium.....	41
III.4.3 Purification.....	42
III.5 Analyse par spectroscopie RMN	42
III.6 Les résultats de RMN	42
Conclusion.....	45
Références bibliographiques	

Chapitre IV: Etude des propriétés diélectriques d'un nouveau liquide ionique IV.1

Introduction	47
--------------------	----

IV.2	Mesure diélectrique	48
V.2.4.	Comportement d'Arrhenius	49
V.2.5.	Loi de Vogel-Tamman-Fulcher	49
IV.3	Cas d'iodure 1-(vinyl)-3-propyllindazolium.....	50
	Conclusion.....	53
	Références bibliographiques	

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

RTILs : Les liquides ioniques à une température ambiante

Lis : Les liquides ioniques

N : l'azote

OH: Hydroxyde

NH₂: Amine

SH: Thiol

Br⁻ : bromure

Cl⁻ : chlorure

[NO₃]⁻ : nitrate

[PF₆]⁻ : hexafluorophosphate

[BF₄]⁻ : tétrafluoroborate

[Rso₄]⁻ : alkylsulfates

[C₂H₅SO₄]⁻ : ethylsulfate

[CF₃SO₃]⁻ : trifluorométhylsulfonate

[NFf₂]⁻ : bistriflamide

[N(SO₂C₂F₅)₂]⁻ : bis(perfluoroethylsulfonyl)amide.

[N(CN)₂]⁻ : dicyanamide

[C₂F₅)₃PF₃]⁻ : tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate

[C₄mim] Cl : chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

[C₄mim] Br : du bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

[EMIM][Cl] : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

LH : liaisons hydrogènes

RMN : La résonance magnétique nucléaire

I : un spin nucléaire

¹H : le proton

¹³C : le carbone

Liste d'abréviation

^{31}P : le phosphore

^{15}N : l'azote

^{19}F : le fluor

^{17}O : l'oxygène

^{33}S : le soufre

m : nombre quantique

α : un état énergétique favorable

β : un état énergétique défavorable

h : la constante de Planck,

γ : le rapport gyromagnétique du noyau excité

B_0 : l'intensité du champ magnétique

B_1 : champ de radiofréquence

J : constant couplage

δ : déplacement chimique

Ppm : partie par million

TMS : tétraméthylsilane

Hz: Hertz

T1 : Le temps de relaxation longitudinal

T2 : Le temps de relaxation transversale

S : seconde

N : la fréquence de résonance

RMN-TF : La résonance magnétique nucléaire à transformée de Fourier

m : masse

v : volume

Liste d'abréviation

M : masse molaire

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue l'un des questions majeures du XXIème siècle. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tout les hauts rendements aux quels nous sommes habitués.

Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la substitution des supports chimiques actuels, notamment les solvants organiques volatils. Car ces derniers possèdent des inconvénients relatifs à leurs impacts sur l'environnement, [1] La plupart de ces solvants organiques sont toxiques et cancérigènes, et certains sont inflammables et dangereux à transporter et à manipuler [2].

On observe depuis quelques années un intérêt croissant pour de nouveaux fluides technologiques alternatifs aux solvants organiques volatils traditionnellement utilisés dans les procédés chimiques [3], Ces nouveaux solvants suscitent beaucoup d'intérêt à la fois par leur sureté d'emploi et par les possibilités nouvelles qu'ils apportent en synthèse [2].

Le terme liquide ionique désigne une nouvelle famille de sels. Il est utilisé par convention pour décrire des sels organiques dont la température de fusion est inférieure à 100 degrés [4] : température de référence qui correspond à la température d'ébullition de l'eau.

Actuellement, les liquides ioniques les plus intéressants sont liquides à température ambiante [5], pour résoudre ce problème nous avons posées ses questions :

- Que savons-nous sur les liquides ioniques ?
- Quelles sont les techniques d'analyse des liquides ioniques?
- Comment synthétiser les liquides ioniques ?

Pour apporter des réponses à ses questions, le présent travail est repartit comme suit :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques on discutant leur nature (combinaison cation-anion), leurs différentes propriétés et leurs applications
- ❖ Le deuxième chapitre, Nous avons parlé sur les techniques d'analyse des liquides ioniques.
- ❖ Le troisième chapitre est composé de deux parties. La première partie porte sur la description des méthodes expérimentales : produits chimiques, synthèse des liquides

Introduction générale

ioniques puis la mise en évidence de leur structure par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

- ❖ Enfin, Le quatrième chapitre est consacré aux mesures diélectriques concernant les liquides ioniques.

Puis on le termine avec une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] bennouh oussama, etude de l'utilisation des liquides ioniques comme éco-solvants pour l'extraction des composés aromatiques à l'échelle industrielle, faculte des sciences et de la technologie et des sciences de la mati ère département de génie des procédés, universite kasdi merbah ouargla
- [2] redha omeiri & halima tahi, etude des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et diélectriques des liquides ioniquesà base d'imidazolium, mémoire en vue de l'obtention du diplôme de master en chimie, université dr moulay tahar de saida
- [3] johan jacquemin, etude thermodynamique de liquides ioniques non aqueux, these présentée pour obtenir le grade de docteur d'universite, ecole doctorale des sciences fondamentales no: 491, universite blaise pascal, 2005 /2006.
- [4] k.r. seddon, j. chem. tech. biotechnol. 1997, 68, 351-356.
- [5] p. walden, bull. acad. imper. sci, 1914, 1800.

I.1 Introduction

Les liquides ioniques à une température ambiante (RTILs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [1,2]. C'est pour cela, les ILs ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [3,4]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [5].

I.2 Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels [6]. La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante fondus par une température de fusion inférieure à 100°C [7]. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>10⁶) et en constante évolution. Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. [7,8] Ils contiennent souvent un atome d'azote ou de phosphore chargé positivement et sont donc de type ammonium, pyrrolidinium, pyridinium, imidazolium, phosphonium et thiazolium [9]. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone [7,8].

I.2.1 Cations de

Le cation de liquide ionique est généralement à une structure organique de faible symétrie. Le centre cationique implique le plus souvent un azote ou un phosphore chargé positivement. Ceux décrits jusqu'ici sont à base d'ammonium, de sulfonium, de phosphonium, d'imidazolium, de pyridinium, de picolinium, de pyrrolidinium, de thiazolium, d'oxazolium ou de pyrazolium. Cations généralement complètement substitués. La recherche la plus récente s'est principalement concentrée sur les liquides ioniques à température ambiante, composés de cations asymétriques de dialkylimidazolium associés à une variété d'anions. Par modification du cation, les propriétés du liquide, notamment le point de fusion et la gamme de liquides [10], la viscosité [11] et la miscibilité avec d'autres solvants [12], peuvent être modifiées. Sur la base du cation, les LIs peuvent être divisés en 5 groupes: (1) les cations hétérocycliques à cinq chaînons, (2) les cations hétérocycliques à six chaînons et benzofusionnés, (3) les cations à base d'ammonium, de phosphonium et de

sulfonium) cations imidazolium fonctionnalisés et (5) cations chiraux. La discussion ci-dessous présente brièvement ces différentes familles de cations IL.

I.2.1.1 Cations hétérocycliques à cinq chaînons

La figure 01 montre quelques cations à cinq chaînons comprenant l'imidazolium, le pyrazolium, le thiazolium et l'oxazolium. Alors que les sels d'halogénure sont habituellement des solides à température ambiante, il existe de nombreux anions qui abaissent les points de fusion des sels

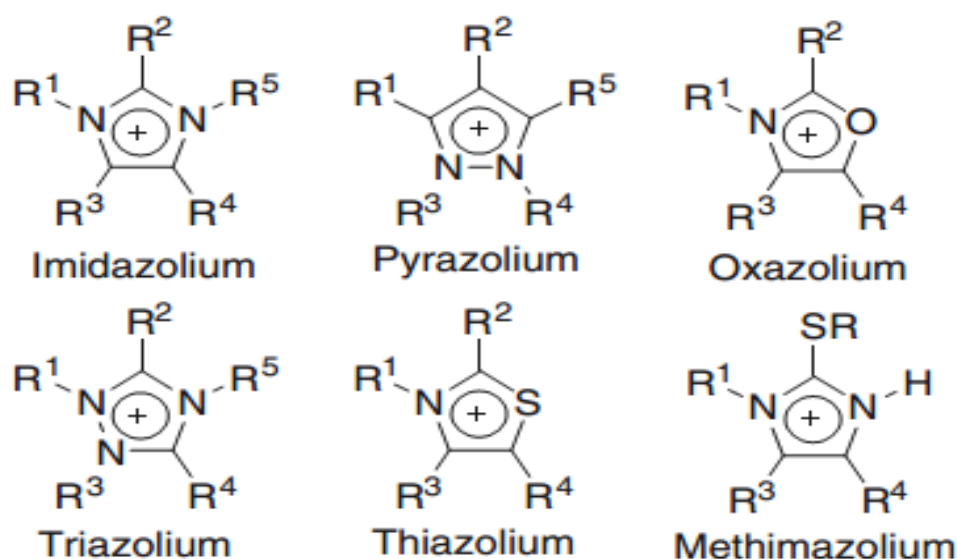


Fig.I.01 : Cations hétérocycliques à cinq chaînons

En dessous de la température ambiante. Il est généralement supposé. Que les cations alkyimidazolium non symétriques donnent des sels ayant les points de fusion les plus bas; cependant, les hexafluorophosphates de dibutyle, de dioctyle, de dinonyl et de didécylimidazolium sont également liquides à température ambiante [13], les cations 1-butyl-3-méthyl et 1-éthyl-3-méthylimidazolium sont probablement les structures les plus étudiées de cette classe.

De même, les sels d'halogénure de triazolium sont des solides à température ambiante, mais la métathèse en sels, tels que le bis (trifluorométhanesulfonyl) amide, le triflate ou le tétrafluoroborate, abaisse le point de fusion à une température proche ou inférieure à la température ambiante.

I.2.1.2 Cations hétérocycliques à six chaînons et à liaisons benzoïques

La figure 02 montre quelques cations à caractère aromatique qui ont été étudiés comme liquides ioniques, tels que les cations pyridinium, viologène, benzotriazolium et isoquinolinium, en remontant un carbone des cations hétérocycliques à cinq chaînons, il y en a un deuxième, mais moins exploré, classe de liquides ioniques hétérocycliques à température ambiante - les RTIL de pyridinium. Ces sels sont connus depuis un certain temps. Mais l'intérêt pour eux a été beaucoup moins intense que celui de la famille des imidazolium. Ceci est probablement dû à leur stabilité plus limitée en présence de nucléophiles et à la toxicité de la pyridine. Gordon et al [14] ont rapporté une série de sels d'hexafluorophosphate de pyridinium avec de longues chaînes alkyles (c12-c18), dont certaines fondent en dessous de 100 °C. Autre est le domaine d'intérêt récent de la famille des viologènes des liquides ioniques. Alors que la plupart des viologènes sont des solides à très haut point de fusion, il existe une poignée qui présente des points de fusion beaucoup plus bas, bien que pas tout à fait la température ambiante. Les IL à base de benzotriazolium sont souvent de bons solvants pour les espèces aromatiques [15].

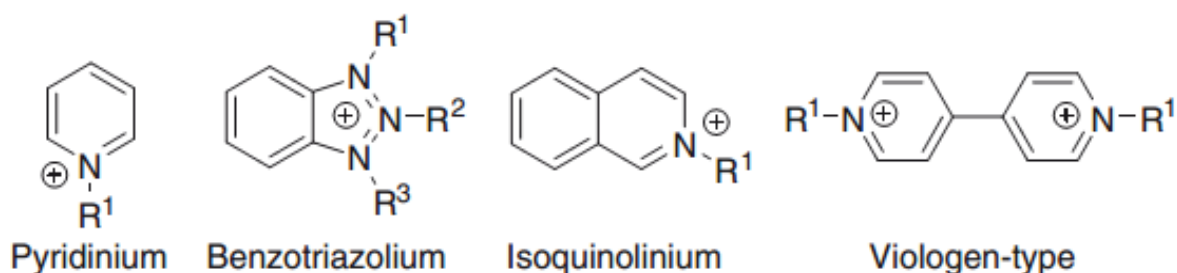


Fig.I.02 Cations hétérocycliques à six chaînons et benzocombiques

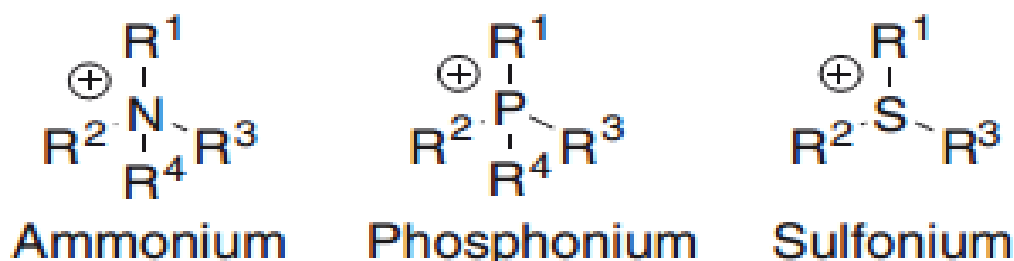


Fig.I.03 : Cations d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium

I.2.1.3 Cations à base d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium

Les sels de tétraalkylammonium (figure 3) sont connus depuis des siècles. En termes de leur utilisation en tant que RTILS. Des études antérieures ont conduit à la conclusion que des chaînes alkyle plus longues étaient nécessaires pour obtenir un point de fusion à température ambiante. Ceux-ci sont typiquement préparés par alkylation de l'amine parent. Pour obtenir un point de fusion bas, typiquement, au moins deux ou trois groupes alkyle différents sont nécessaires pour créer une contrainte d'empilement cristallin: ceci nécessite habituellement plusieurs étapes d'alkylation.

Bien que les RTILS de phosphonium soient certainement connus et trouvent des applications croissantes dans la synthèse organique et d'autres domaines [16], il y a étonnamment peu de données publiées concernant leurs propriétés physiques [17]. Le sel d'hydrogénosulfate du cation tétrabutylphosphonium a un point de fusion de 122-124 °C, tandis que le sel d'hydrogénosulfate du cation de tributylde-cylphosphonium est un liquide à température ambiante [18]. En termes d'autres propriétés physiques, la viscosité de ces RTILS phosphonium est généralement un peu plus élevée que celle de leurs homologues ammoniums, mais diminue très rapidement avec l'augmentation de la température. Les sels de phosphonium sont typiquement préparés par alkylation de la phosphine parente [19]. Comme on le verra plus en détail ci-dessous, pour les cations phosphonium plus grands, ceci est simple, mais la nature pyrophile des alkylphosphines plus légères rend cette question plus difficile. L'un des types de RTILS les moins étudiés est celui basé sur le cation trialkylsulfonium.

Comme on pouvait s'y attendre, le point de fusion et la densité diminuent typiquement lorsque la taille du cation augmente. La viscosité, cependant, atteint un minimum avec le composé triéthylique et augmente ensuite souvent de manière significative pour le composé tributylrique.

I.2.1.4 Cations d'imidazolium fonctionnalisés

Des progrès récents Les recherches sur les liquides ioniques ont fourni des voies pour réaliser des liquides ioniques fonctionnalisés (fig4) dans lesquels un groupe fonctionnel est lié de manière covalente au cation ou à l'anion du liquide ionique, en particulier aux deux atomes N du liquide ionique

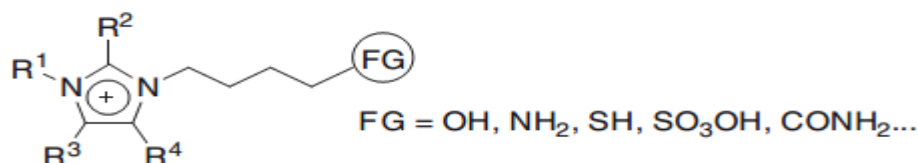


Fig.I.04 : Cations d'imidazolium fonctionnalisés

Baguette imidazole. On s'attend à ce que ces liquides ioniques fonctionnalisés puissent encore élargir la portée de l'application des liquides ioniques en chimie.

I.2.1.5 Cations chiraux

Il existe de plus en plus de rapports indiquant que les liquides ioniques chiraux peuvent être utiles dans les domaines scientifiques et technologiques. Cependant, la synthèse et l'utilisation des IL chirales n'en sont qu'à leurs balbutiements. Par exemple, l'utilisation d'IL chiraux à base d'éphédrinium (Fig.5) comme phase stationnaire de chromatographie gazeuse a été rapportée [20]. Les IL chiraux peuvent être préparés *materials* (Schéma Ib) ou en utilisant la synthèse asymétrique (Schéma Ia) [21]

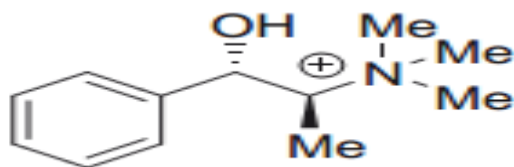


Fig.I.05: (1S, 2R) - (+) - N, N-diméthylphédrinium

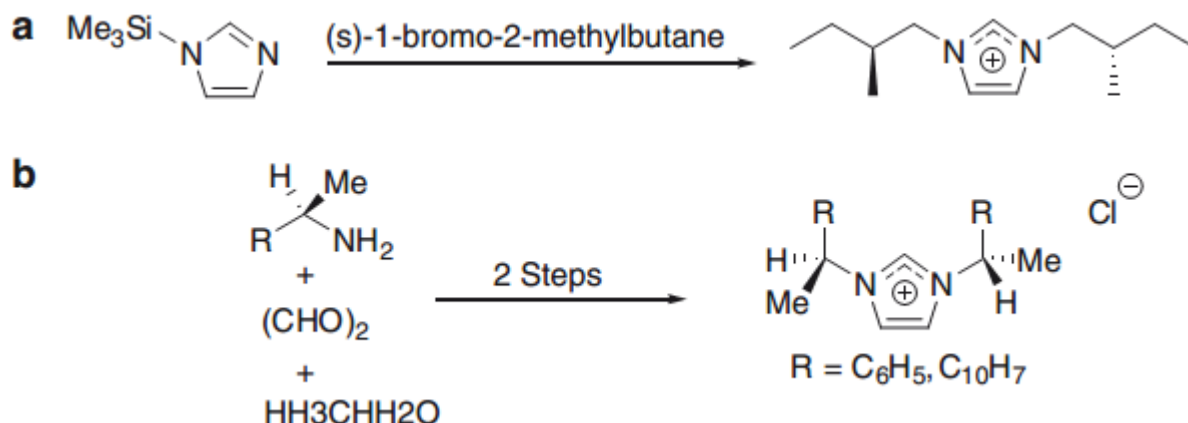


Fig.I.06 : Synthèse de cations chiraux

I.2.2 Anions

Les anions qui forment des liquides ioniques à température ambiante sont habituellement des composés inorganiques ou organique faiblement basique qui ont une charge négative diffusé ou protégée [22].

Les anions les plus courants cités dans la littérature sur les liquides ioniques sont :

- les halogénures; bromure Br^- , chlorure Cl^-
- nitrate $[\text{NO}_3]^-$
- chloroaluminates $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$
- hexafluorophosphate $[\text{PF}_6]^-$
- tétrafluoroborate $[\text{BF}_4]^-$
- alkylsulfates $[\text{Rso}_4]^-$, par exemple: ethylsulfate $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]^-$
- alkylcarboxylates $[\text{RCO}_2]^-$
- *p*-toluenesulfonate $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$, est également connu comme tosylate $[\text{OTs}]^-$ ou $[\text{Ts}]^-$
- trifluorométhylsulfonate $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, aussi connu sous le nom triflate $[\text{OTf}]^-$
- bis(trifluorométhylsulfonyl)amide $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$, aussi connu sous le nom bistriflamide ou parfois
- bistriflamide $[\text{NFf}_2]^-$
- bis(perfluoroéthylsulfonyl)amide $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$.
- dicyanamide $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$
- tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate $[\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$
- complexes métalliques [23]

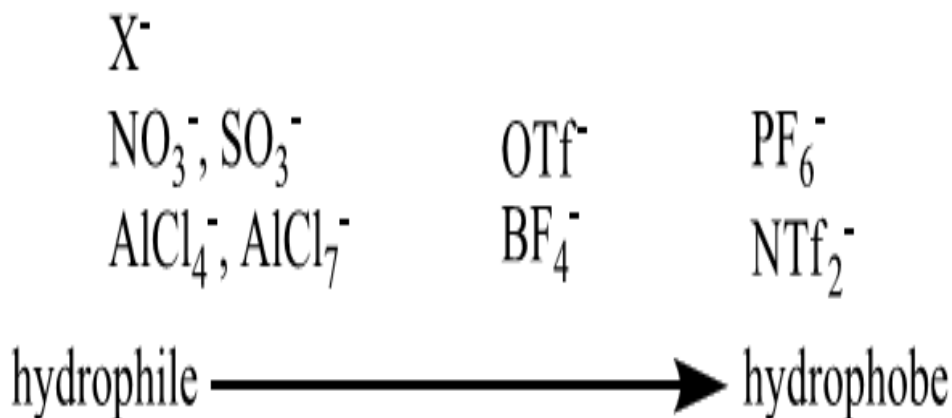


Fig.I.07 : anions couramment utilisés dans les IILs [24].

I.3 Historique

Les liquides ioniques à températures ambiante ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle [25].

Bien que la date de la découverte ainsi que l'identité du découvreur du premier liquide ionique soient contestées [26]

Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découvertes au début du 20ème siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (walden, 1914) dont le point de fusion est de 12⁰c [27].

Dans les années 1960 le développement des **LIs** sera relancé par le **Pr. John Yoke** quant à la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium [28].

Dans les années 1970, **ATWOOD** et **COOL** à l'université d'**Alabama** développèrent les liquides dits (clathrates liquides) en associant différents sels en présence d'un alkyle d'aluminium, ces derniers furent brevetés pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole de schistes bitumineux [29]

En 1982, **WILKES** publié ses travaux sur l'utilisation de cations de type imidazolium dont la bonne stabilité cathodique, comparée à celle des cations pyridinium, lui permet de fabriquer des batteries [30]

En 1992, **WILKES** et al ont publié la préparation du 1-éthyle-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, [31] liquides ioniques relativement stable à l'air et à l'eau (Lis de 2eme génération [32]

A l'aube lan 2000, une nouvelle classe de liquide ionique est apparue sous la l'acronyme anglophone «**TSIL**» (Task specific ionic liquid) ce groupe de LI incorpore un groupe fonctionnel dans la structure même de l'ion, ces groupes fonctionnels sont liés de façon covalente au cation, à l'anion ou dans certains cas aux deux types d'ions [33]

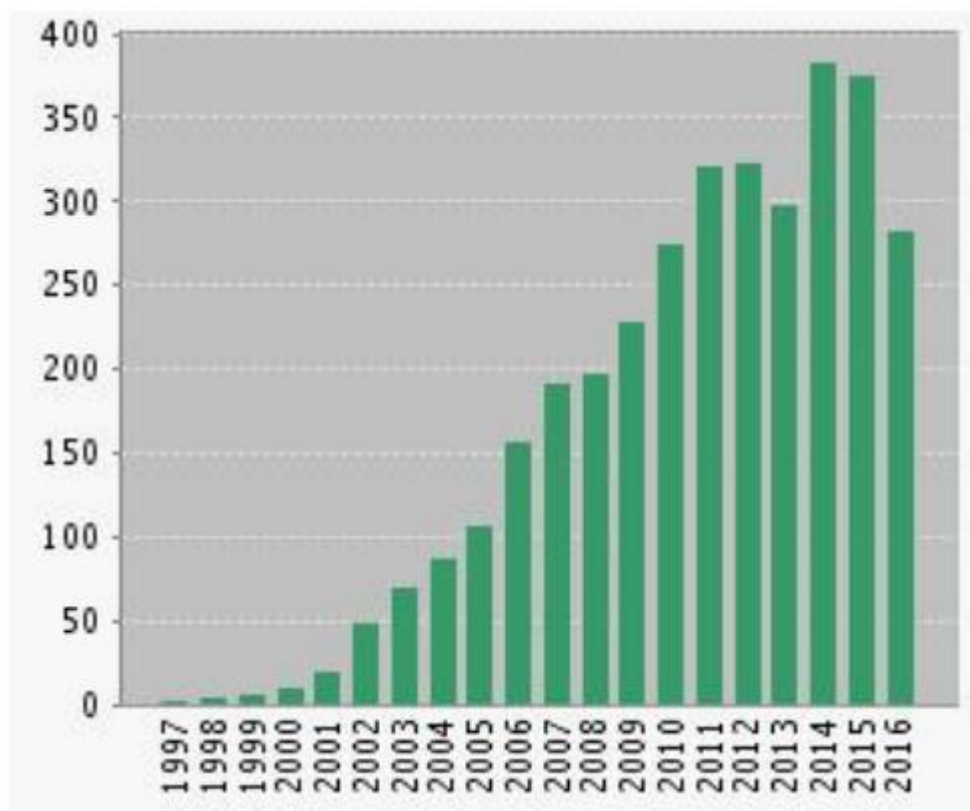


Fig.I.08: Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionic liquids in organic synthesis" dans Web [32]

I.4 Synthèse de liquide ionique

Dans la littérature, on peut trouver de nombreux exemples de synthèse de LIs. Compte tenu du nombre de combinaisons cation-anion possibles, il est impossible de les recenser tous ici [34, 35]. La synthèse des LI s'effectue en deux étapes : la première étape est la formation des cations, et la seconde étape est une réaction d'échange d'anions [36,37]

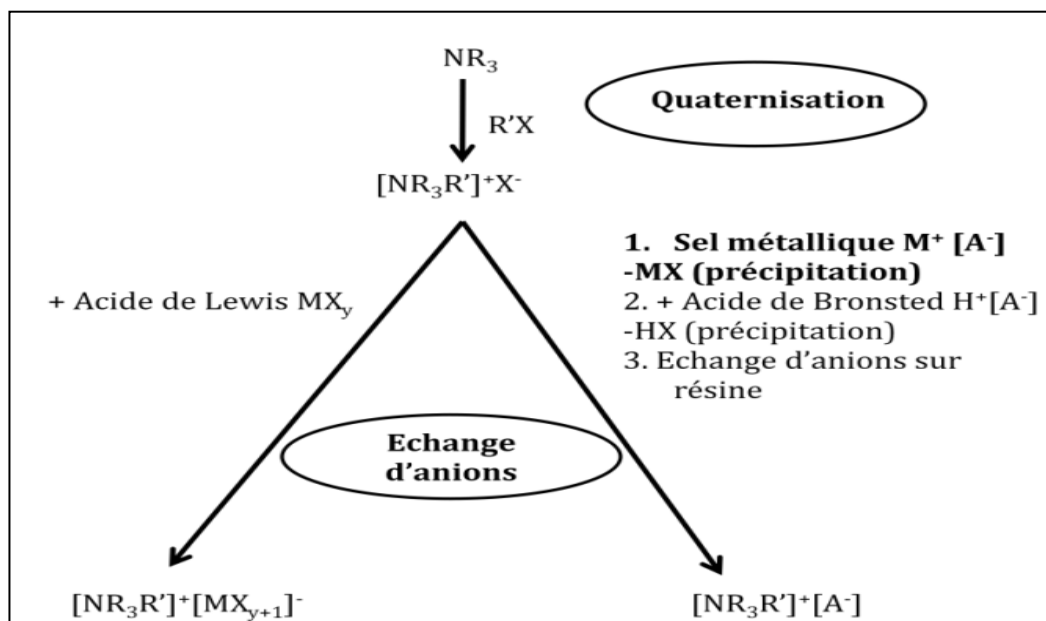
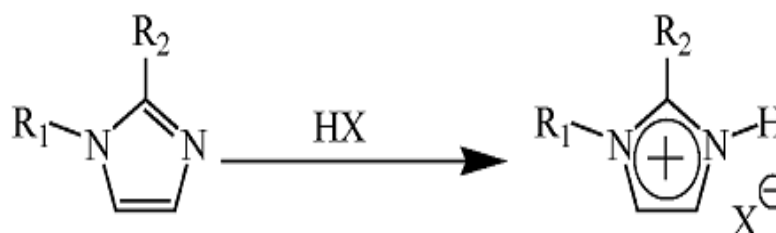


Fig.I.09 : Voies de synthèse des LI [38]

I.4.1 La quaternisation

La formation du cation de liquide ionique peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane [25].

La réaction de protonation, utilisée dans la formation de sels tels que le nitrate d'éthylammonium, implique l'addition d'acide nitrique 3 M à une solution aqueuse refroidie d'éthylamine [39]. La protonation en milieu acide ne permet pas d'obtenir un cation imidazolium alkylé en position 3 à la différence de la quaternisation par halogénure d'alcane [33]



R_1 et R_2 = alkyl, H

$\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{PF}_6$

La quaternisation des amines phosphines ou encoures de sulonyles par les halogénoalcane est un procédé simple connu depuis long temps [38,39,40].

La réaction peut être réalisée avec chloroalcane des bromoalcane ou des iodoalcane [38].

Exemple :

Les liquides ioniques d'iodure de 1-vinyl-3-alkylimidazolium étaient synthétisés à partir de la N-alkylation du 1-vinylimidazole avec l'iodure d'alkyle correspondant [41].

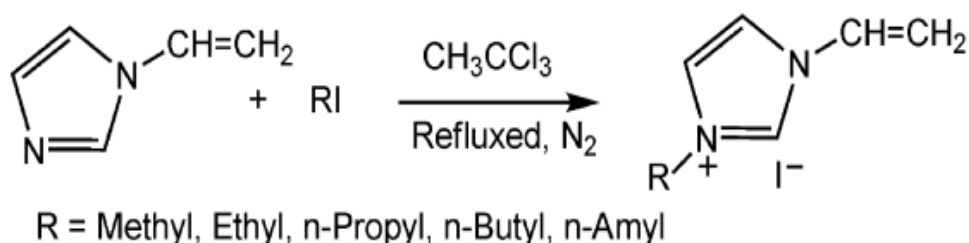


Fig.I.10 : Réaction de la formation d'iodures de 1-vinyl-3-alkylimidazolium [41].

La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre :

chloroalcane < bromoalcane < iodoalcane [8,33].

Les sels de fluorures ne pourront pas être obtenus selon ce procédé [8,36,42]. La température et le temp de la réaction de quaternisation dépendent de la nature de l'halogène et la longueur de la chaîne d'alkyle [40,43]

Exemple

La préparation de [C₄mim] Cl à partir de N-méthylimidazole et de chlorure de butyle est réalisée à 80 °C pendant 2-3 jours

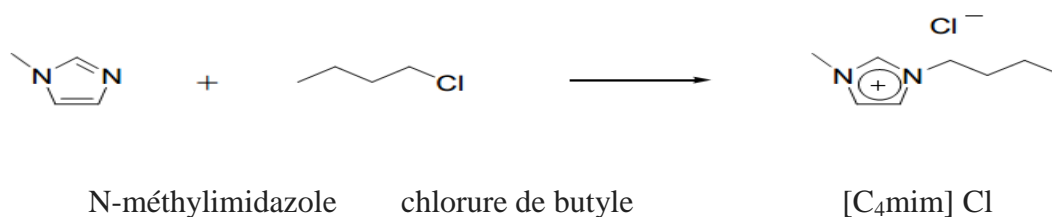


Fig.I.11: Préparation du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [44].

La préparation de [C₄mim] Br à partir de N-méthylimidazole et du bromure de butyle est réalisée dans des conditions plus douces à 50-80 °C pendant 12-24 heures

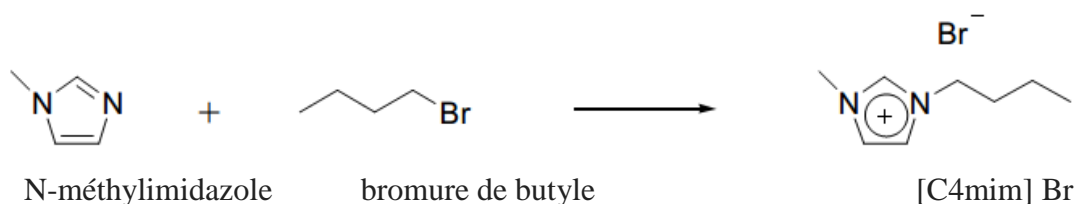


Fig.I.12: Préparation du bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [44].

Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant [8] et être réalisés sous atmosphères inerte [43] du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits [8, 38, 43].

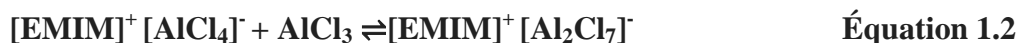
I.4.2 Réaction d'échange d'anions

I.4.2.1 Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acides de Lewis (le plus communément AlCl_3) a été la méthode précurseur dans ce domaine de la chimie [33,43]. En 1951, Hurley et Weir ont rapporté la préparation d'un sel liquide à température ambiante, basé sur la combinaison du bromure de 1-éthylpyridinium avec AlCl_3 [44] dans des proportions molaires [43] Plus récemment, Osteryoung et Wilkes [44] et Robinson et coll. ont développé des techniques pour synthétiser des liquides ioniques chloroaluminates à base de cation 1-alkylpyridinium et 1,3-dialkylimidazolium [43]. La proportion relative en sel métallique aura pour conséquence de changer la nature des espèces en solution.

En présence d'une fraction molaire de $x(\text{MX}_n)$ inférieure à 0,5, le liquide ionique sera basique (les espèces chlorures ne sont pas liées aux espèces métalliques). Au-dessus de 0,5, le sel métallique est en excès et le liquide ionique devient acide et engendre la présence de différents anions.

Enfin, pour une fraction molaire équivalente, seules les espèces $[\text{AlCl}_4]^-$ seront présentes. Ainsi, les équilibres peuvent être déplacés suivant la teneur en sel métallique comme dans le cas de la réaction entre le liquide ionique $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ et le sel métallique AlCl_3 [33].



Des liquides ioniques à base d'acide de Lewis sont préparés en mélangeant des quantités appropriées d'un sel d'halogénure quaternaire et d'un acide de Lewis, et aucun solvant n'est nécessaire [44]. Cette réaction est relativement exothermique [28] et, par conséquent, l'accumulation de chaleur locale excessive peut entraîner la décomposition et la décoloration du liquide ionique. Par conséquent, le mélange réactionnel doit être refroidi avec un bain de glace et l'acide de Lewis doit être ajouté au sel d'halogénure quaternaire dans de petites proportions. Puisque les réactifs et le produit sont sensibles à l'eau, la réaction doit être effectuée dans une boîte sèche. L'utilisation d' AlCl_3 comme acide de Lewis dans la préparation d'un liquide ionique est principalement étudiée [44] mais d'autres ont été synthétisés tels que CuCl , SnCl_2 , FeCl_3 ou ZnCl_2 [33].

I.4.2.2 Métathèse anionique

Un grand nombre de liquides ioniques sont préparés par une réaction de métathèse à partir d'un halogénure ou d'un sel similaire du cation désiré. La réaction de métathèse générale peut être divisée en deux catégories (Schéma 2) en fonction de la solubilité dans l'eau du liquide ionique cible: métathèse via (1) Acides libres ou métaux du groupe 1 / sels d'ammonium, ou (2) métathèse de sels d'Ag [22].

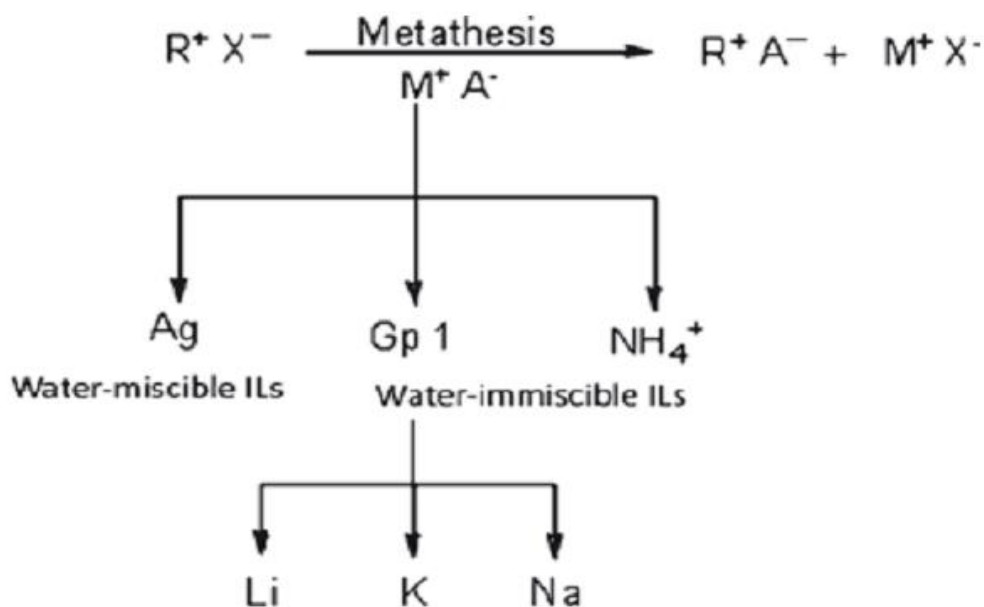
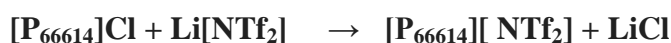
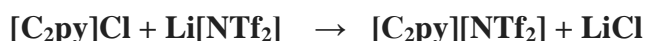
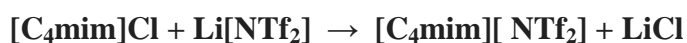


Fig.I.13: Les voies générales de métathèse vers les liquides ioniques [22].

L'approche la plus courante pour la préparation de liquides ioniques non miscibles à l'eau est la réaction de métathèse du sel d'halogénure correspondant, soit avec l'acide libre de l'anion, soit avec son sel de métal ou d'ammonium. Parmi ces alternatives, l'acide libre peut être l'approche préférée car l'halogénure d'hydrogène produit peut facilement être éliminé par lavage à l'eau. Nous expliquons ici les réactions de métathèse à base de sels métalliques, y compris les sels d'ammonium.

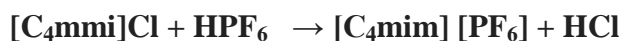
En 1996, Bonhote et al [11]. Ont rapporté la synthèse de les liquides ioniques avec l'anion (ntf₂) qui sont préparés par la réaction métathétique entre un sel d'halogénure organique et le bis ((tri-fluorométhyl) sulfonyl) amidure de lithium, par exemple le liquide ionique dialkylimidazolium (c4mim) (ntf₂), le liquide ionique alkylpyridinium (c₂py) (ntf₂) et le liquide ionique tétraalkylphosphonium (p₆₆₆14) (ntf₂) sont préparés comme suit [23] :



La résultante des liquides ioniques ont été extraits de la solution aqueuse dans du dichlorométhane. [C₂mim] [BF₄] peut être préparé par réaction de métathèse du chlorure ou du bromure correspondant avec du tétrafluoroborate de sodium dans du propanone; cependant, cela laisse des quantités appréciables d'ions chlorure ou bromure dans le liquide ionique, car les halogénures de sodium sont légèrement solubles dans la propanone (Fuller et al) Ont rapporté la réaction de métathèse de [C₂mim]Cl avec le tétrafluoroborate d'ammonium dans le propanone de haut pureté.

La préparation de liquides ioniques miscibles à l'eau est une tâche importante mais plus difficile car elle nécessite la séparation des sous-produits du liquide ionique désiré. Ceci peut être réalisé par la réaction de métathèse simple du chlorure ou bromure correspondant avec le sel d'argent de l'anion [22]. En 1992, Wilkes et Zaworotko [45] ont rapporté la préparation de liquides ioniques relativement stables à l'air et à l'eau à base d'un cation 1-alkyl-3-méthylimidazolium. Ils ont utilisé des sels d'argent, tels que AgNO₃, AgBF₄ et Ag [CO₂CH₃], qui sont relativement chers, et 1-éthyl-3-méthylimidazolium iode dans leurs réactions qui ont été réalisées dans du méthanol. L'iode d'argent a été filtré après la réaction et le solvant a été évaporé, donnant le liquide ionique pur [11]. La préparation de [C₄mim] [PF₆] 4 à partir de [C₄mim] Cl et de NaPF₆ prend 24 heures à température ambiante, soit dans du dichlorométhane soit dans de l'acétone (figure 13). La phase

organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau pour en extraire le NaCl. Finalement, le solvant est évaporé pour donner le liquide ionique, qui est séché sous vide pendant une nuit [22]



En 2005, Drake et ses collègues ont rapporté l'utilisation de nitrate d'argent pour préparer des liquides ioniques de nitrate de 1-alkyl-4-aminà-1,2-triazolium tels que 3.3 (schéma 3.2) .la réaction de métathèse a été réalisée dans du méthanol chaud et les halogénures d'argent produits par les réactions ont été éliminés par filtration. Beaucoup du produit liquide ionique, notamment ceux ayant des chaînes alkyles plus courtes, étaient liquides à la température ambiante. Le produit de départ halogénure de 1-alky-4-amino-1,2,4-triazolium3.4 a été préparé par alkylation de '-amino-1,2,4-triazole (3.5) avec un excès d'halogénoalcane, en utilisant un solvant tel que acétonitrile [23].

I.5 Purification

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut grandement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [46].

Le schéma réactionnel qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés : les réactifs organiques de départ (alkylimidazole), l'eau et les ions halogénures.

Les impuretés volatiles peuvent théoriquement être facilement éliminées du liquide ionique non volatil par évaporation mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles sont leur quantité, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique. En particulier, les alkylimidazole sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs températures d'ébullition élevées (par exemple, le méthylimidazole $T_{\text{ébullition}} = 198 \text{ }^\circ\text{C}$) et des fortes interactions avec le liquide ionique. La purification par distillation ne peut être envisagée que sous des conditions de températures élevées et sous un vide très poussé [47,48].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer [46], par spectroscopie infrarouge [49], par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [50]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être également quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie

ionique [51], ou par électrophorèse capillaire [52]. La présence des alkylimidazoles, réactifs de départ, peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [53].

I.6 Propriétés physicochimiques 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 ILs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés électrochimiques [54,55,56]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés[57].

Il y a beaucoup de propriétés chimiques physiques telles que : le point de fusion, la stabilité thermique, la densité, la viscosité, la polarité, la conductivité...

I.6.1 Le point de fusion

Le point de fusion est un paramètre essentiel pour un liquide ionique, il a été remarqué dans de nombreuses études que sa valeur dépendrait à la fois du cation et de l'anion car La longueur de la chaîne alkyl greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaîne d'alkyl augmente

La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de VAN DER WAALS [6, 58,59]

Tableau.I.1 : Température de fusion de quelques liquides ioniques [59].

Liquide Ionique	Température de fusion (°C)
1-éthyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	-17
1-isopropyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	16
1-butyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	2
1-éthyl-3-méthylimidazolium PF ₆	62
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆	11
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆	40
1-isopropyl-3-méthylimidazolium PF ₆	102

1-butyl-3-méthylimidazolium Tf	13
1-éthyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	25
1-butyl-2-méthyl-3-méthylimidazolium PF ₆	37

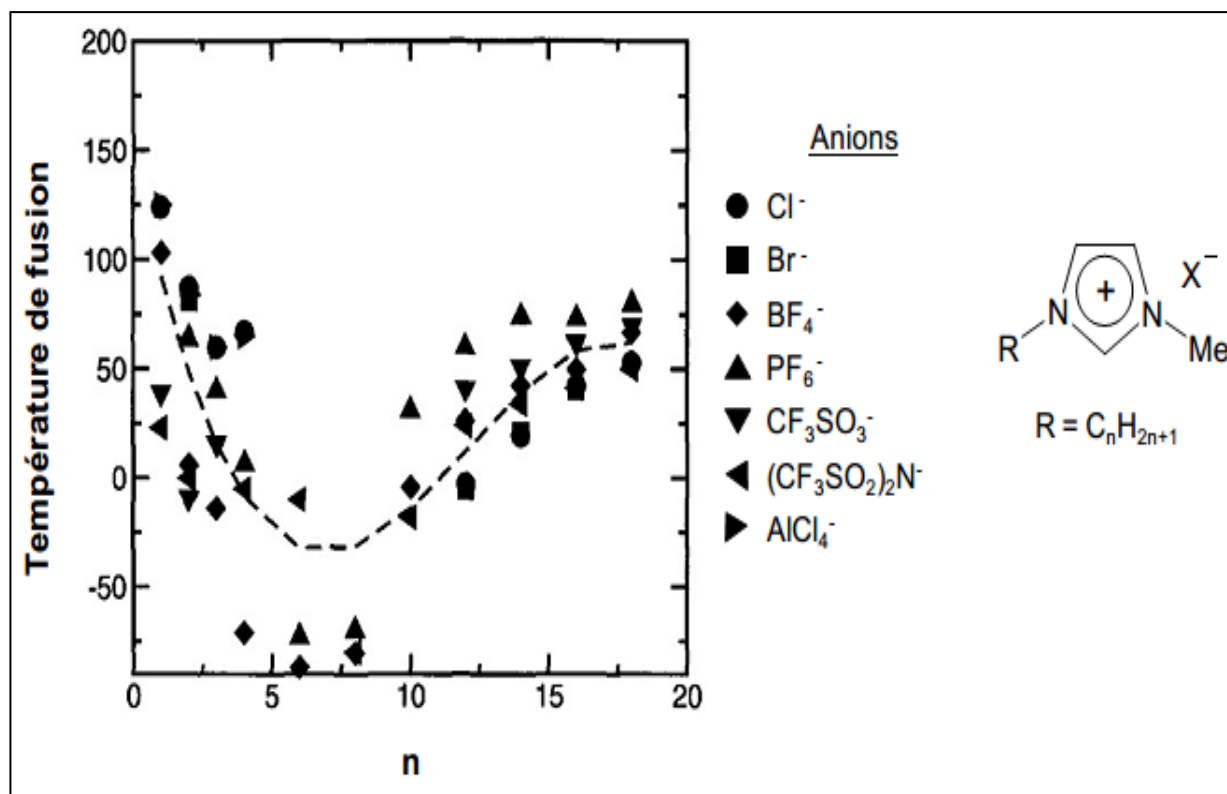


Fig.I.14 : Variation de la température de fusion en fonction de la longueur de chaîne alkyle pour les 1-alkyl-3-méthylimidazoliums [60]

I.6.2 La stabilité thermique

Les stabilités thermiques des liquides ioniques sont relativement élevées [61] et exceptionnelle [62].

Stabilité thermique est une propriété importante d'un liquide ionique en termes de ses applications dans la biomasse traitée qui est généralement mesurée par analyse thermogravimétrique. La nucléophilie de l'anion s'est avérée avoir un effet sur la stabilité thermique de nombreux liquides ioniques en raison du rôle de l'anion dans la dégradation du cation. Les cations d'ammonium quaternaire, d'imidazolium, de phosphonium et de pyrrolidinium se dégradent

à des températures plus basses en présence des anions nucléophiles tels que les halogénures dus à l'élimination de Hoffman et aux réactions inverses de Menshutkin [63].

Les liquides ioniques de type alkyimidazolium présentent la séquence de température de décomposition en fonction de l'anion associé suivante :

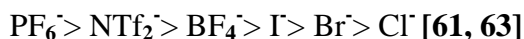


Tableau.I.2 : Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition [27].

Liquide ionique	Température de décomposition ($^{\circ}\text{C}$)
C ₄ mimPF ₆	433
C ₄ mimBF ₄	425
C ₄ mimTf ₂ N	423
C ₄ mimCF ₃ SO ₃	409
C ₄ mim(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N	402
C ₄ mimCF ₃ CO ₂	176

Tableau.I.3 : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium du liquide ionique sur la température de décomposition [27]

Liquide ionique	Température décomposition ($^{\circ}\text{C}$)
C ₁ mimTf ₂ N	444
C ₃ mimTf ₂ N	439
C ₄ mimTf ₂ N	427
C ₆ mimTf ₂ N	428
C ₈ mimTf ₂ N	425

I.6.3 La Densité

La grande majorité des liquides ioniques possèdent une densité plus importante que l'eau et comprise entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium. Généralement, la densité diminue dans l'ordre suivant :

pyridinium > imidazolium > ammonium > piperidinium

La densité est également affectée par l'anion et devient plus lourde par l'introduction d'éléments lourds tels que les chaînes fluoroalkyles. De façon générale, l'encombrement du cation et de l'anion est relié directement à la densité [35,64,65].

I.6.4 La viscosité

La viscosité est due à leur tendance à former des liaisons hydrogènes (LH) et par leur force d'interaction de Van der Waals. Leur viscosité est cependant 1 à 10 fois supérieure en comparaison de celle des solvants organiques usuels. Ce paramètre reste le désavantage majeur des liquides ioniques. la viscosité augmente d'autant plus avec la longueur de la chaîne carbonée du cation. Il est rendu possible de diminuer cette viscosité en augmentant légèrement la température. Pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes. En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel. La viscosité diminue dans l'ordre $\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TFSI}]^-$ pour les anions et pyrrodinium > imidazolium pour les cations [34,66,67].

Tableau.I.4 : La viscosité de quelques liquides ioniques, à température ambiante [28].

Liquide ionique	Viscosité (cP)
Hexafluorophosphate	450
Tetrafluoroborate	219
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	52
Octylsulfate	34
Ethylsulfate	98

I.6.5 La polarité

La polarité est l'un des paramètres clés des LI les plus importants pour son effet sur les réactions électrochimiques et en sa façon d'interagir avec des solutés, la polarité s'exprime par son constant diélectrique. Elle est non mesurable dans les LI par les techniques traditionnellement appliquées aux solvants moléculaires, L'une des propriétés utilisées pour estimer la polarité des liquides ioniques est le solvatochromisme en raison de sa simplicité [59,68].

I.6.6 Toxicité et dangerosité

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques. La toxicité des LIs constitués du cation alkyimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement [69].

I.6.7 Volatilité

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température.

Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé [70].

I.6.8 Conductivité

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [71]: Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité [72]. Enfin, la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius, mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon plusieurs auteurs, [EMIM+] [BF₄-] suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius [73].

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès [56].

La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée. Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs.

I.7 Applications des liquides ioniques

Les LIs sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées [74], dans le domaine d'électrochimie comme un électrolyte dans les batteries [75], comme solvant dans les procédés de polymérisation, et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées aussi dans la technologie des bioénergies et les biocatalyses [76], ils sont aussi attractif pour des processus gazeux [capture de gaz CO₂] [77].

I.7.1 Applications en électrochimie :

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie [78].

I.7.2 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 [79].

I.7.3 Applications dans le domaine des procédés de séparation :

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine de l'analyse chimique et des procédés de séparation. Dans lesquels les liquides ioniques jouent un rôle de plus en plus important en tant que des alternatifs solvants [27, 80].

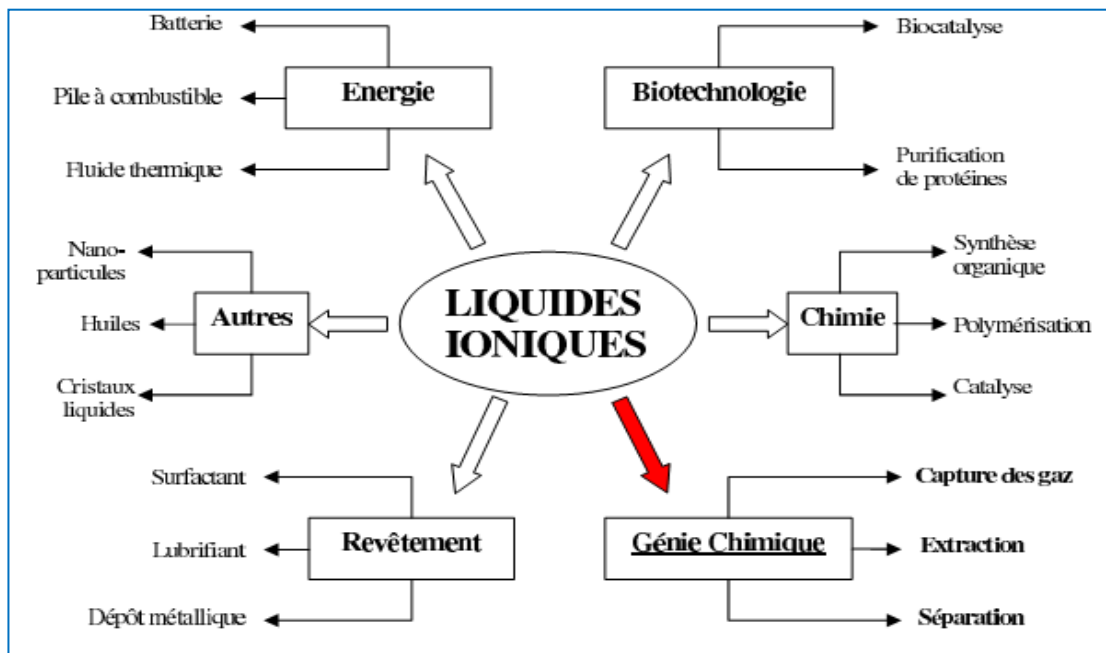


Fig.I.15 : diverses applications des liquides ioniques [31].

Conclusion

Les [LIs] sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C.

Cette étude bibliographique nous a permis de décrire différentes caractéristiques des liquides ioniques : Un point de fusion variable en fonction des ions choisis, Une viscosité modulable (similaire à l'huile d'olive), Une grande stabilité thermique, Une grande stabilité chimique, Une faible pression de vapeur saturante, Une solubilité adaptable... qui en font de bons candidats pour le remplacement des solvants organiques volatils utilisés dans l'industrie chimique, et des solvants de choix en chimie organique.

Références bibliographiques

- [1] Welton, T. Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews*, 99(8), 2071-2084, 1999.
- [2] Mallakpour, S., & Dinari, M. Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In *Green Solvents II* (pp. 1-32). Springer Netherlands, 2012
- [3] Seddon, K. R., & Rogers, R. D. Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities. American Chemical Society, 2005
- [4] Han, X., & Armstrong, D. W. Ionic liquids in separations. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1079-1086, 2007
- [5] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206, 2007
- [6] Xavier GUILLORY, Silanisation de polysaccharides en milieu liquide ionique et réactivité d'un organoalkoxysilane vis-à-vis de nucléophiles simples : vers des hydrogels injectables pour l'ingénierie tissulaire du cartilage, Mémoire pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Nantes, École doctorale : Biologie Santé, 2015/ 2016, p :57, 59.
- [7] Thibaut Gutel, Les liquides ionique, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique, Thèse pour obtenir du diplôme de doctorat, école doctorat de chimie, procédés, environnement, l'université Claude Bernard-Lyon1, 2001 / 2002, p :16.
- [8] Taqiyeddine MOUMENE, étude et caractérisation d'électrolytes à base de liquides ioniques dicationiques, thèse pour obtenir du diplôme de doctorat (LMD), Faculté des Sciences Appliquées Département De Génie Électrique, Université Ibn Khaldoune –Tiaret, 2013/2014, p :12,14.
- [9] DO Tien Dat, développement de nouveaux sels d'imidazolium : application du milieu cristallin liquide ionique pour la réaction de diels-alder intramoléculaire et à la préparation des nanoparticules d'or anisotropes, thèse pour obtenir du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en Chimie, Faculté des études supérieures et postdoctorales, Université de Montréal, 2016/2017, p :1.
- [10] Seddon KR *Kinet Catal* 37:693, 1996
- [11] Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M *Inorg Chem* 35:1168, 1996.
- [12] Huddleston JG, Willauer HD, Swatloski RP, Visser AE, Rogers RD *Chem. Commun* 1765, 1998.
- [13] Dzyuba SV, Bartsch RA (2001) *Chem Commun* 1466
- [14] Gordon CM, Holbrey JD, Kennedy AR, Seddon KR (1998) *J Mater Chem* 8:2627
- [15] Forsyth SA, Pringle JM, MacFarlane DR (2004) *Aust J Chem* 57:113

- [16] Handy ST (2005) *Curr Org Chem* 9:959
- [17] Bradaric CJ, Downard A, Kennedy C, Robertson AJ, Zhou YH (2003) *Green Chem*5:143
- [18] Degiorgi M, Landini D, Maia A, Penso M (1987) *Synth Commun*17:521
- [19] Bradaric CJ, Downard A, Kennedy C, Robertson AJ, Zhou YH (2002) *Abstracts of Papers of the Am Chem Soc*224:U611
- [20] Ding J, Welton T, Armstrong DW (2004) *Anal Chem*76:6819
- [21] Ding J, Armstrong DW (2005) *Chirality*17:281
- [22] Bronya Clare, Amal Sirwardana, and Douglas R. MacFarlane , *Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids* , *Top Curr Chem* (2009) 290, p: 5-8.
- [23] Michael Freemantle, *An introduction to ionic liquids*, RSC Publishing, ISBN :978-1-84755-161-0 , 2010, p:3,20.
- [24] Julien Pinaud , *Catalyse organique par les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) et leur version supportée sur polymères à des fins de recyclage*, mémoire pour obtenir le grade de docteur, école doctorale des sciences chimiques, luniversité bordeaux 1, 2009/2010, p : 124.
- [25] Bachir AOUN, *Liquides ioniques : structure et dynamique*, pour obtenir le grade de : Docteur de l'université d'Orléans, ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIERE DIVISEE, UNIVERSITÉ D'ORLÉANS, 2009/2010, p : 24, 29 .
- [26] Hour KRAJIAN, Nadine MOFADDEL, Paul-Louis DESBÈNE, *Liquides ioniques et sciences analytiques*, *TECHNIQUE INSTRUMENTALE, SPECTRA ANALYSE* n° 268• Juin - Juillet 2009, p : 35.
- [27] M. Naceur Rabie, *Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire*, mémoire pour obtenir le grade de magistère en physique, Faculté des sciences département de physique unité de recherche matériaux et énergies renouvelables, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, 2012/ 2013, p : 6, 14, 54.
- [28] Mr Brahim GUEZZEN, *Les liquides ioniques et le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II)*, Faculté des sciences département de chimie laboratoire des technologies de séparation et de purification, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013/2014, p : 4, 10, 16 .
- [29] JÉRÉMY REBIERE, *Dissolution de la matière lignocellulosique dans les liquides ioniques*, Université du Québec, 2011/2012, p : 14 .
- [30] Youssouf TRAORE, *Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante* , Pour obtenir le grade de

docteur ,préparée au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie dans l'École Doctorale SISEO , Université de Grenoble, 2011/ 2012, p : 61.

[31] Anne-Laure REVELLI , Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement, Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Université Nancy, 2009/2010, p : 15, 21-24.

[32] Mme Lucie Bouchardy ,Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux : synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée, Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay préparée à l'université Paris, ECOLE DOCTORALE N° 571, 2015/2016, p : 24 .

[33] Emmanuel BILLY, Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte, Pour obtenir le grade de docteur de l'université de Grenoble, préparée au sein du Laboratoire du LEPMI de l'Université de Grenoble et de l'entreprise RECUPYL à Domènè dans I-MEP2 (Ingénierie- Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production) 2011/2012, p :17, 21 .

[34] AMADOU DIOP, Extraction, et polymérisation , et valorisation de la lignine kraft de la liqueur noire, Université du Québec , 2013/2014 , p : 28, 46,47.

[35] CHATEL Grégory, synthèse de liquides ioniques à faible viscosité pour l'élaboration de cellules photovoltaïques, Université de Savoie, 2007/2008, p :4,5.

[36] Julie HARMAND, Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques, Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine – Metz, 2007/2008, p : 19.

[37] Guillaume le ROUZO, Chistine LAMOUREUX, Gilles MOUTIERS, Contribution des liquides ioniques à température ambiante sous l'effet des rayonnements ionisants, direction de l'énergie nucléaire, CEA-R-6239, 2010, p :22.

[38] Thamra ABDALLAH, apport des liquides ioniques aprotiques à la sécurité des électrolytes pour super condensateurs, Thèse pour obtenir le grade de Docteur , ÉCOLE DOCTORALE SST Laboratoire PCM2E – EA6299 l'université François – Rabelais, 2011 /2012, p :31-32.

[39] Peter Wasserscheid, Thomas Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ISBNs: 3-527-30515-7 (Hardback); 3-527-60070-1 (Electronic), 2002, p :9.

[40] Grégory CHATEL, Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco compatible, Thèse Pour obtenir le grade de docteur de l'université de Grenoble, préparée au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (Université de Savoie) et du Laboratoire de Catalyse, Synthèse et Environnement (Université Claude Bernard, Lyon I) dans l'École Doctorale SISEO , 2011 /2012, p :63-66.

- [41] Yuqiao Wang, Yueming Sun, Bo Song, Junting Xi, Ionic liquid electrolytes based on 1-vinyl-3-alkylimidazolium iodides for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 2008, p: 660–666
- [42] Gilles MOUTIERS, Isabelle BILLARD, Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie, *AF* 6 712.
- [43] Yannis FRANCOIS, Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC, Thèse de doctorat, École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre, l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2005/2006, p :21-22.
- [44] Johanna Kärkkäinen, Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylprop, *Acta Universitatis Ouluensis A Scientiae Rerum Naturalium* 480, 2007, p:23-26.
- [45] J.S.Wilkes and M.J.Zaworotko, *J.Chem.Soc, Chem.Commun*, 965, 1992.
- [46] Seddon, K. ; Stark, A. ; Torres, M.J., 'Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids'. *Pure Appl. Chem.* 2275-2287, 2000.
- [47] Earle, M. ; Esperança, J. ; Gilea, M. ; Lopes, J. ; Rebelo, L. ; Magee, J. ; Seddon, K. ; Widegren, J., 'The distillation and volatility of ionic liquids'. *Nature*. 2006, 439, 7078, 831–834.
- [48] Taylor, A. ; Lovelock, K. ; Deyko, A. ; Licence, P. ; Jones, R., 'High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 8, 1772–1783
- [49] Cammarata, L. ; Kazarian, S. ; Salter, P. ; Welton, T., 'Molecular states of water in room temperature ionic liquids'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 23, 5192–5200.
- [50] Alfassi, Z. ; Huie, R. ; Milman, B. ; Neta, P., 'Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water'. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 377, 1, 159–164.
- [51] Villagrán, C. ; Deetlefs, M. ; Pitner, W. ; Hardacre, C., 'Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography'. *Anal. Chem.* 2004, 76, 7, 2118–2123.
- [52] Berthier, D. ; Varenne, A. ; Gareil, P. ; Digne, M. ; Lienemann, C.- P. and Magna, L. ; Olivier-Bourbigou, H., 'Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids'. *Analyst*. 2004, 129, 12, 1257–1261.

- [53] Holbrey, J. ; Seddon, K. ; Wareing, R., 'A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors'. *Green Chem.* 2001, 3, 1, 33–36
- [54] Bonhôte, P., Dias, A. P., Armand, M., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*.
- [55] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*
- [56] Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [57] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140.
- [58] BOUAFIA Hind, Etude Thermodynamique des Solvants type Liquides Ioniques :Application à la substitution des solvants polluants, Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de magister, Faculté des sciences appliquées département de génie des procédés, université Kasdi merbah ouargla, 2012/2013, p :16.
- [59] Soufiane MEKKI, Spéciation de l'euporium trivalent dans un liquide ionique basse température, these présentée pour obtenir le grade de docteur en sciences de l'université paris xi orsay, 2005/2006, p :12,20.
- [60] Florence GAYET, Agrégats moléculaires en liquides ioniques et réactivité dans ces milieux Thèse pour obtenir le doctorat de l'université de toulouse, 2007/2008, p :29.
- [61] Melle BENMANSOUR Yasmine, Synthèse d'un liquide ionique ascorbate & Application dans l'extraction de La(III), Mémoire Pour l'obtention du diplôme de master, Faculté des sciences département de chimie, université Aboubekr belkaid-tlemcen, 2015/2016, p :11.
- [62] MICHEL RAWISO, POLYÉLECTROLYTES ET LIQUIDES IONIQUES, INSTITUT CHARLES SADRON, CNRS-UPR 22, 23 RUE DU LOESS, 67034 STRASBOURG, p :10.
- [63] Suzie Su Yin Tan and Douglas R. MacFarlane, Ionic Liquids in Biomass Processing, *Top Curr Chem* 290: 311–339, 2009, p:1.
- [64] Aicha Adouane, Modélisation des équilibres entre les phases liquides -Application à la substitution des solvants polluants, Mémoire présentée en vue de l'obtention du diplôme de Master

en : Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la technologie Département : Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider – Biskra 2014/2015, p :320-321.

[65] Clément COMMINGES , Electrosynthèse organique en milieu liquide ionique, these de doctorat de l'universite paris xii 2006/2007, p :16.

[66] Seyed Mohammad Hossein SAJJADI, Étude des extractions de composés organiques à l'aide de liquides ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux , Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LORRAINE, 2012/2013, p :17.

[67] Taylor & Francis, Ionic Liquids in Chemical Analysis, Critical Reviews in Analytical Chemistry 25 January 2011, p:4.

[68] Frank Endres, Douglas Macfarlane, and Andrew, Electrodeposition form ionic liquids, WILEY-VCH Verlag GmbH et Co. KgaA , 2008, p :58.

[69] Emilie JOBIN (2009), Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non, Thèse Doctorat, Université de Strasbourg, P.11.

[70] Pucheault Dunod, LI, p6- 7(2010)

[71] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060.

[72] Rae, D. J. (2002). Use of spray oils with synthetic insecticides, acaricides and fungicides. *Spray oils beyond 2000*, 248-266.

[73] Krause, C. Sangoro, J. R., Jacob, C., & Kremer, F. (2009). Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(1), 382-386.

[74] Paul J. Dyson and Tilman J. Gelbada, *Applications in synthesis and catalysis*, the electrochemical society (2007).

[75] Tetsuy Tsoda and Charles L. Hussey, *Applications in synthesis and catalysis*, electrochemical society (2007).

[76] Guillermo Quijano, Annabel Couvert, Abdelatif Amrane, *Applications in synthesis and catalysis*, Bioresource Technology, p8923-8930(2010).

[77] Kazi Z. Sumon, Amr Henni, *Applications in synthesis and catalysis*, (2011).

[78] TALI Halima, Développement d'une méthode prédictive de calcul des propriétés des Liquides ioniques, master académique, faculté des sciences et de la technologie et science de la matière département de génie des procédés, université kasdi marbah ouargla, 2012/2013, p :9.

[79] Melle BOUHASSOUN Wassila, Synthèse d'un liquide ionique sulfonate & Application dans l'extraction de La(III), Mémoire Pour l'obtention du diplôme de master, Faculté des sciences département de chimie, Université aboubekr belkaid-temcen, 2015/2016, p : 22.

[80] Toubakh Meriem, Etude de l'utilisation des liquides ioniques comme éco-solvants pour la récupération des composés organiques à l'échelle industrielle, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Faculté des Sciences et de la Technologie et des Sciences de la Matière Département de Génie des Procédés, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2011/2012, p : 8.

II spectroscopie IR et RMN

II.1 Introduction

Un grand nombre d'analyses s'effectuent par l'intermédiaire d'instruments variés que l'on trouve souvent installés ailleurs que dans des laboratoires d'analyses classiques. Beaucoup relèvent par exemple de la spectroscopie appliquée.

La spectroscopie est une technique d'analyse de la matière basée sur l'étude des interactions de la matière avec des radiations électromagnétiques.

Selon les énergies des radiations mises en jeu, la spectroscopie fournit des informations concernant

- les électrons formant les liaisons chimiques (spectroscopie U.V.- visible)
- les atomes impliqués dans les liaisons (spectroscopie infrarouge)
- les noyaux atomiques (spectroscopie de résonance magnétique nucléaire)

Ces informations permettent de déterminer les types de liaisons chimiques impliquées dans les molécules, les groupes caractéristiques présents et leur environnement chimique. [1]

II.2 La spectroscopie infrarouge (IR)

II.2.1 Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels de produit synthétisé [2] beaucoup plus rapidement que les dosages. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité [3].

La spectroscopie infrarouge est la mesure de la longueur d'ondes et de l'intensité de la lumière infrarouge pour un échantillon. L'infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires [4] qui sont caractéristiques de l'environnement local des liaisons chimiques et de leur nature.

Le domaine infrarouge est compris entre 10 cm^{-1} et 12500 cm^{-1} ($0,8 \text{ }\mu\text{m}$ à $1000 \text{ }\mu\text{m}$) et est divisé en trois domaines [5] :

- proche infrarouge (NIR) : $0,8$ à $2,5 \text{ }\mu\text{m}$; $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ [6,7].
- moyen infrarouge (MIR) : $2,5$ à $25 \text{ }\mu\text{m}$; $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [6,7].
- lointain infrarouge (FIR) : 25 à $1000 \text{ }\mu\text{m}$; $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ [6,7].

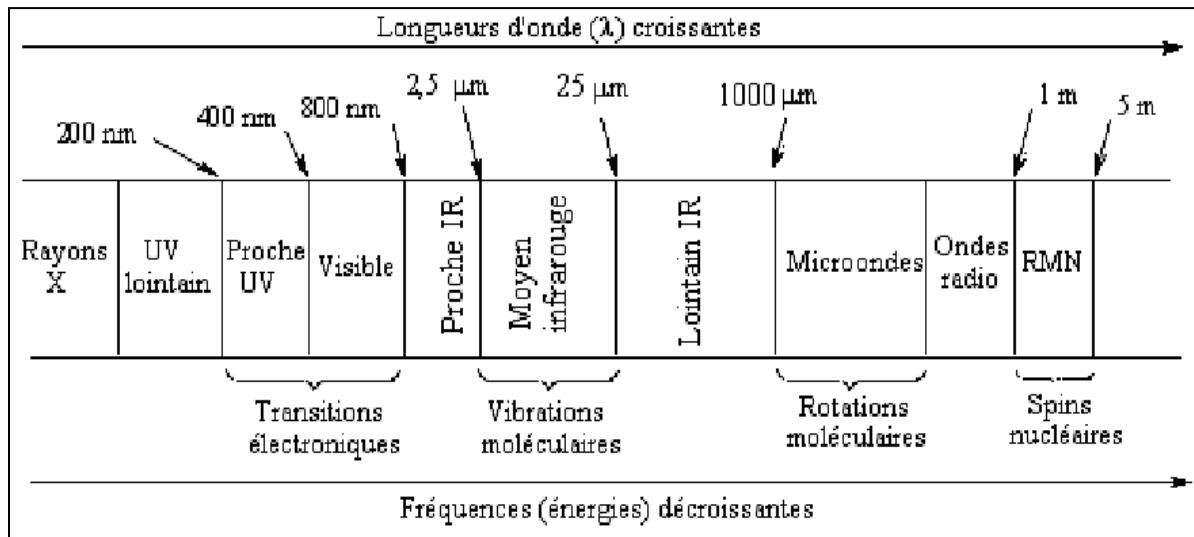


Fig.II.01 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique [4]

II.2.2 Cas de l'ATR/FTIR

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre [8]. La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure ci-dessous [9].

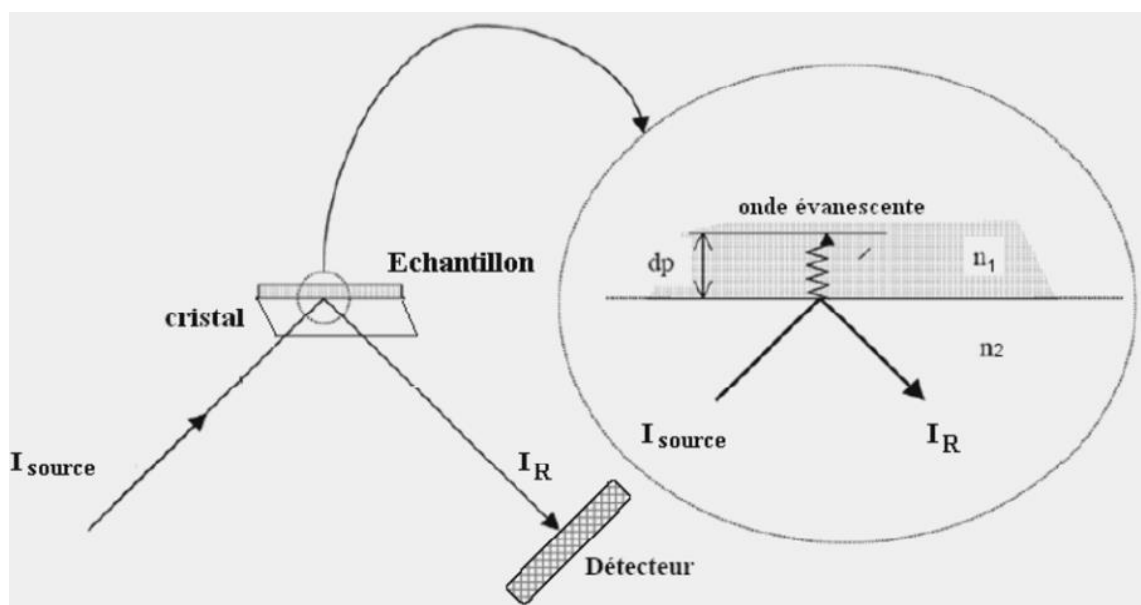


Fig.II.02 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR) [9]

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique à plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée.

Une partie de l'énergie est alors retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie IR est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réluctance R est $R=IR/I_0$ (% R : Pourcentage de réflexion).

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption [7].

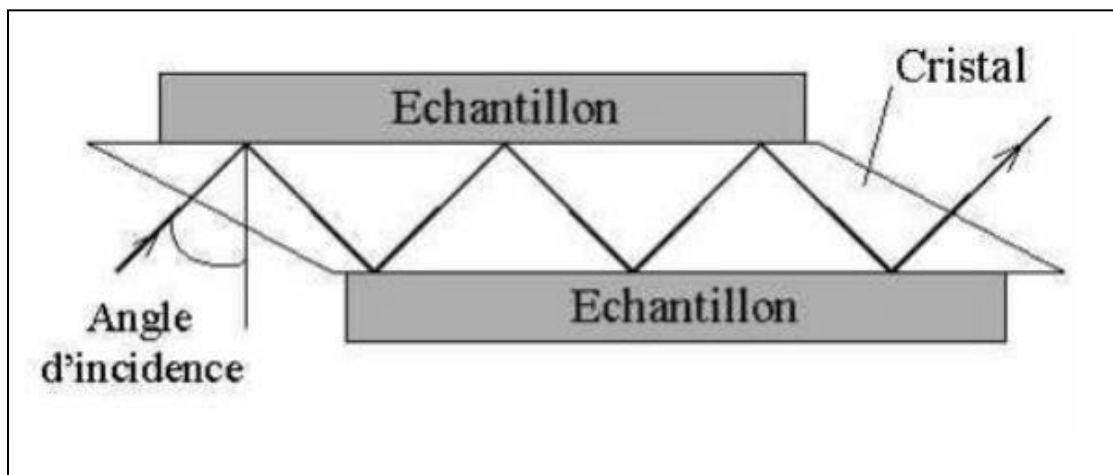


Fig.II.03. Cristal multi-réflexions [7]

II.2.3 Avantages de cette technique

- la résolution spectrale et la fonction d'appareil ne dépendent pas du nombre d'onde [10].
- Auto-calibration interne automatique [11].
- observation de toutes les longueurs d'onde [10] avec une grande précision qui permet des comparaisons de spectres [1].
- la résolution est meilleure et constante sur tout le domaine étudié [1].
- Rapide et à haut débit : l'utilisation d'une plaque multipuits permet d'analyser plusieurs échantillons en même temps [10].

II.2.4 Dispositif expérimental

Les mesures ont été réalisées dans le Centre de Recherche Agricole Wallonie (CRA-W) Belgique.

Les spectres de la réflexion totale atténuée à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR/FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument [12].

II.3 La spectroscopie RMN

II.3.1 Définition

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse permet de déterminer la structure de la molécule. Elle est basée sur la propriété magnétique de certains atomes (ou noyaux) dont le proton (^1H), le carbone (^{13}C) ou encore le phosphore (^{31}P) [13,14].

Cette technique a été découverte en 1945 par deux groupes de physiciens américains indépendants dirigés par Purcell (Université de Harvard) et Bloch (Université de Stanford). Leurs travaux leur valurent conjointement le Prix Nobel de Physique en 1952 [16]. La RMN a initialement été une méthode physique d'investigation des propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Les chimistes ont rapidement été convaincus de l'importance de cette technique lorsque Proctor et Dickinson en 1950 ont découvert la relation entre les fréquences de résonance des noyaux et la nature de leur environnement électronique, ouvrant ainsi la voie vers une nouvelle méthode spectroscopique d'analyse [15,16]. En 1951, Gutowsky et McCall et indépendamment Hahn et Maxwell mettent en évidence les interactions spin-spin. Ces découvertes ont montré la sensibilité de la fréquence de résonance à l'environnement électronique des noyaux et ont ainsi fait de la RMN un instrument majeur de la chimie structurale [17]. Depuis son invention, elle a connu de nombreuses avancées lui permettant désormais de trouver des applications dans le domaine de la chimie, de la biologie structurale et de la médecine [15].

II.3.2 Les noyaux capables de fournir une résonance

Tous les noyaux ne présentent pas de résonance, il en existe deux types :

-Les noyaux sensibles au champ magnétique externe qui possèdent un spin nucléaire I égal à $\frac{1}{2}$ comme le proton ^1H , le carbone ^{13}C , le phosphore ^{31}P , l'azote ^{15}N ou le fluor ^{19}F . Ils ont une circulation de charge sphérique, et possèdent deux moments magnétiques.

-Les noyaux à spin I supérieur à $\frac{1}{2}$: le deutérium ^2H l'azote ^{14}N , l'oxygène ^{17}O ou encore le soufre ^{33}S ont une circulation de charge non sphérique et possèdent un moment quadripolaire nucléaire. Tous ces noyaux sont capables de résonner mais dans des conditions différentes.

Les noyaux non sensibles possèdent tous un nombre de masse et un nombre atomique pairs. La parité de ces deux valeurs entraîne un moment magnétique nucléaire unique. Les noyaux de carbone ^{12}C ou d'oxygène ^{16}O possèdent un spin I égal à 0 [18].

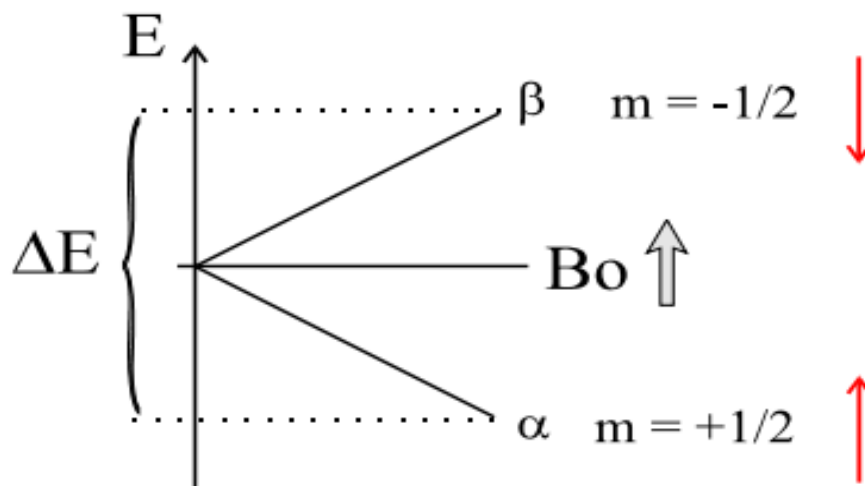
II.3.3 Les états énergétiques

Soumis à un champ magnétique B_0 , un noyau de spin I non nul peut prendre $2I+1$ orientations par rapport à la direction de ce champ.

Par exemple, le proton (^1H) qui possède un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ prend 2 orientations, celles-ci correspondent au nombre quantique m :

$m = +\frac{1}{2}$ lorsque le spin nucléaire est dans la même direction que le champ appliqué, il est alors dans un état énergétique favorable α .

$m = -\frac{1}{2}$ lorsque le spin nucléaire a une orientation antiparallèle au champ appliqué. Il est alors dans une position énergétique défavorable β



L'équation de Boltzmann $N\beta/N\alpha = \exp(-\Delta E/kT)$ définit le rapport des noyaux dans les deux états d'énergies.

La transition entre deux états demande un apport d'énergie qui est fourni par une radiofréquence. Le passage d'un état α à un état β est appelé "transition énergétique". L'énergie nécessaire est selon l'équation de Bohr : $\Delta E = (h\gamma B_0)/2\pi = h\nu$ ou h est la constante de Planck, γ le rapport gyromagnétique du noyau excité et B_0 l'intensité du champ magnétique [13].

II.3.4 Le phénomène de résonance magnétique

Si on applique sur l'échantillon, perpendiculairement au champ principal B_0 , un deuxième champ de radiofréquence B_1 , oscillant à une fréquence ν_0 , le champ B_1 interagit avec les spins et perturbe leur distribution entre les niveaux d'énergie due au champ fixe B_0 . Il y a alors bascule de l'aimantation M hors de sa position d'équilibre : c'est ce que l'on appelle le phénomène de résonance.

Lorsque l'énergie du rayonnement électromagnétique correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie, celui-ci peut être absorbé par le noyau atomique, on parle alors de transition spectroscopique [19].

II.3.5 Principe

Noyaux avec une masse impaire ou numéro atomique aura une propriété appelée spin, ce qui permet d'utiliser RMN pour détecter des éléments tels que l'hydrogène (^1H), carbone (^{13}C) et phosphore (^{31}P). Les spins sont aléatoires et tourne dans des directions aléatoires ; Toutefois, en appliquant un champ magnétique externe ces noyaux va se rallient avec ou contre le champ magnétique appliqué. Ces deux États ont des niveaux d'énergie différents : un état de faible consommation d'énergie et un état de haute énergie. Irradiation par rayonnement électromagnétique provoque l'état de faible consommation d'énergie à retourner à l'état de haute énergie. Lorsque le rayonnement est cessé, les noyaux subiront relaxation et decay induction libre (FID) est obtenue.

Le DIF est transformée de Fourier pour donner les pics du spectre RMN des différents éléments auront des fréquences différentes, conduisant à des déplacements chimiques différents. Les spectres RMN peuvent fournir différents types d'informations sur un composé ; l'intégrale d'un pic fournit le nombre de protons représenté par elle, le couplage constant (couplage J) donne la corrélation entre les protons et le schéma de fractionnement d'un pic raconte combien d'autres noyaux de RMN-actifs se trouvent à proximité (souvent dénommé « Neighbors ») [20].

II.3.6 Les spectres RMN

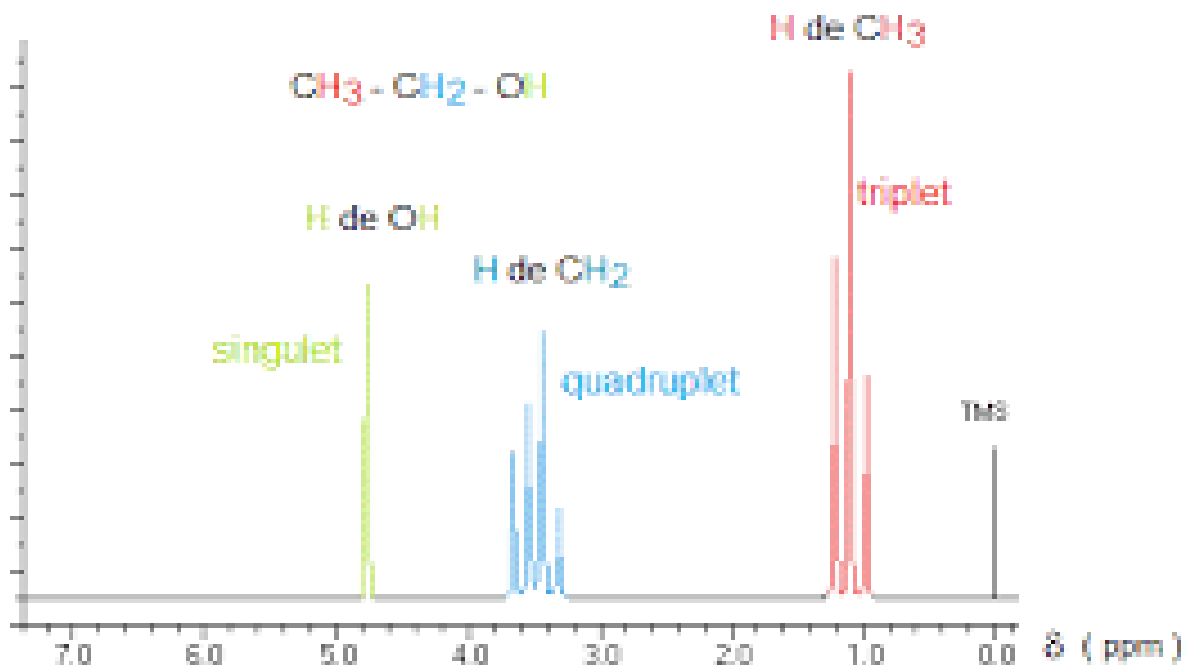


Fig.II.04 : Spectre de RMN de l'éthanol [21]

Un spectre RMN comporte des pics ou séries de pics appelés « signaux » correspondants à la résonance des différents protons présents dans la molécule. Ces signaux sont placés sur un axe horizontal indiquant une grandeur appelée « déplacement chimique » notée δ et exprimée en partie par million (ppm).

Le déplacement chimique reflète le décalage entre la fréquence de résonance des protons de la molécule étudiée et une fréquence de résonance prise pour référence. En général la fréquence prise pour référence est la fréquence de résonance des protons de la molécule de tétraméthylsilane (TMS).

Une molécule contient des protons identiques qui seront représentés par un seul pic dont l'air est proportionnel au nombre de protons présents. Le spectre RMN du proton aura donc plusieurs signaux avec différents déplacements chimiques, représentant les différents environnements et non le nombre de protons présents.

L'intégration des signaux afin d'obtenir l'air sous les pics permet de connaître le nombre total de protons présents [21].

II.3.7 Les paramètres importants

Chaque signal RMN est caractérisé par plusieurs grandeurs qui sont caractéristiques de chaque noyau considéré. Ces paramètres donnent de la structure primaire des oligosaccharides repose sur les différents critères que sont :

- Le déplacement chimique exprimé en ppm (partie par millions) ou parfois en **Hz**
- La constante de couplage dont la grandeur est exprimée en Hertz
- L'intensité du signal [22]

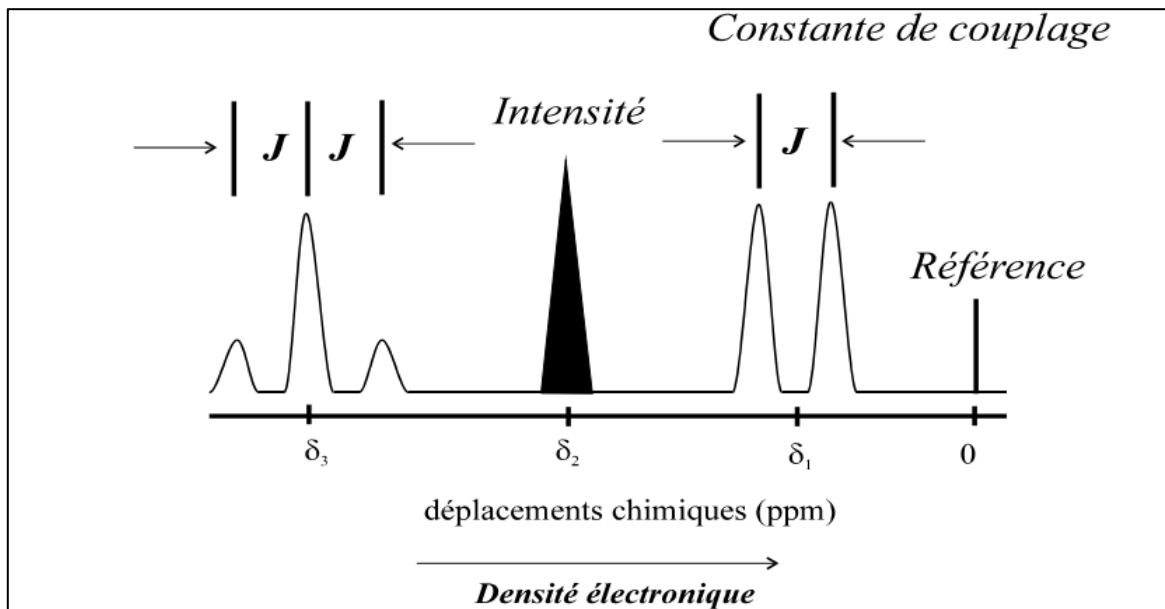


Fig.II.05: Représentation schématique des paramètres R.M.N. contribuant à l'analyse de la structure primaire des oligosaccharides [22].

Ces paramètres peuvent être complétés par d'autres :

- Les effets **nOe2** qui sont dues aux interactions dipolaires entre deux noyaux différents et voisins dans l'espace et dont l'intensité de corrélation est inversement proportionnelle à R^6 . Ce paramètre est essentiel dans les analyses conformationnelles des oligosaccharides. Ce paramètre n'a pas de valeur numérique mais une valeur informationnelle.
- Le temps de relaxation longitudinal **T1** (exprimé en secondes) qui décrit la cinétique de retour des noyaux à l'équilibre après une impulsion.

- Le temps de relaxation transversale **T2** (en seconde) décrit le taux de décroissance de la magnétisation transversale.

Pour les molécules de petite taille, comme les oligosaccharide-alditols, T1 et T2 sont similaires. Les macromolécules de type polysaccharide ont des temps T1 entre 0,1 et 1 seconde alors que T2 est inférieur à 0,1s.

Ces deux paramètres ont leur importance dans l'établissement des séquences d'impulsion RMN mais ne sont pas nécessaires dans l'interprétation des spectres [13].

II.3.7.1 Le déplacement chimique

Cette valeur définie (**δ**) la position du signal sur l'axe des fréquences (axe x du spectre), la valeur sera mesurée par rapport au signal référence par la relation suivante :

$$\delta = ((\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}) * 10^6$$

ν_{ref} correspond au déplacement chimique des protons du T.M.S³ (TetraMethyl Silane) ces protons ont la particularité d'être dans un environnement dont la densité électronique est la plus forte.

La fréquence de résonance est calculée pour un rapport gyromagnétique $\gamma_{\text{H}} = 26.752 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ S}^{-1}$ et avec l'intensité (en Tesla) du champ magnétique B_0 de l'appareil utilisé. Par exemple dans un champ B_0 de 9.4 T la fréquence de résonance des protons du T.M.S. se trouve à

$$\nu = \gamma_{\text{H}} \times B_0 / 2\pi = (26.752 \times 10^7 \times 9.4) / 2\pi = 400.22 \text{ MHz}$$

Par définition le déplacement chimique $\delta_{\text{T.M.S.}} = 0 \text{ ppm}$.

ν : correspond à la fréquence de résonance du signal observé.

Les fréquences ν , et ν_{ref} sont très grandes (MHz) c'est pourquoi **δ** est exprimé en **ppm** L'échelle des spectres pour l'étude des O-glycannes se situe entre 0 et 7 ppm soit pour un appareil de 400MHz, de 0 à 2800Hz. Cette valeur de déplacement chimique exprime l'environnement direct du noyau considéré. Si un noyau se trouve dans un environnement où la densité électronique est très forte (il est dit «blinde») comme c'est le cas pour les protons méthyliques (R-CH₃), le déplacement chimique est alors faible. Par contre, si la densité électronique est moins intense comme pour les protons anomères, le déplacement chimique sera plus grand (le proton est « déblindé »). Ce paramètre est à la base des « structural reporter groups » qui fournissent une carte d'identité pour chaque oligosaccharide [25,24]

II.3.7.3 La constante de couplage (J)

Cette entité est fondamentale dans la détermination structurale et conformationnelle des molécules. Cette valeur prend en considération deux éléments :

- Le nombre de noyaux voisins, c'est à dire les noyaux couplés au noyau observé.
- L'angle qui existe entre les deux noyaux considérés, la valeur de cet angle est important puisqu'elle détermine la largeur du signal observé.

Il existe plusieurs types de constantes de couplage dont la nomenclature est la suivante :

$^X J_{YZ}$: X représente le nombre de liaisons covalentes entre le noyau observé et le noyau voisin, Y et Z représentent les deux noyaux pris en compte. Ils peuvent être identiques (H, H) ou différents (C,H).

- La constante de couplage géminale entre deux noyaux $^2J_{C,H}$, $^2J_{H,H}$.
- La constante de couplage vicinale entre deux protons (homonucléaire) $^3J_{H,H}$ ou hétéronucléaire $^3J_{C,H}$. La constante $^3J_{H,H}$ permet de déterminer sur les spectres COSY la nature des monosaccharides.

nJ ou $n \geq 4$, couplage longue distance [25].

II.3.8 Les Spectroscopies RMN

II.3.8.1 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN 1H)

Le principe repose sur l'interaction entre le noyau de l'atome d'hydrogène (proton) et un champ magnétique. C'est une interaction à l'échelle du noyau de l'atome (et non à l'échelle des liaisons comme en spectroscopie IR).

Si un échantillon à analyser est soumis à un très fort champ magnétique (produit par des matériaux supraconducteurs), « le spin » de chaque noyau d'atome d'hydrogène s'aligne selon la direction du champ magnétique. En « sollicitant » ces noyaux à l'aide d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, ceux-ci vont transiter entre deux niveaux d'énergie et conduire, comme lors de toute transition d'un état d'énergie à l'autre, (cf UV-visible, IR) à l'émission d'une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , tel que $\Delta E = h\nu_0$. Ce signal émis est capté puis analysé par un ordinateur. Il renseigne sur l'environnement des atomes d'hydrogène.

Cette méthode permet d'aboutir à la détermination complète de la structure d'une molécule [26].

II.3.8.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C)

Tandis que la spectroscopie RMN ^1H fournit des données sur la disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule, la spectroscopie RMN ^{13}C nous renseigne sur le squelette carboné. L'isotope le plus abondant du carbone, soit le carbone 12, ne possède pas de spin nucléaire à l'inverse du carbone 13. Or, le carbone 13 ne constitue que 1,1 % des atomes de carbone trouvés dans la nature. Par ailleurs, la différence d'énergie entre les états de spin de haut et de bas niveau du ^{13}C est très petite. Pour ces deux raisons, les spectromètres RMN ^{13}C doivent être extrêmement sensibles. Heureusement, les spectromètres RMN-TF (à transformée de Fourier) à haut champ d'aujourd'hui sont assez puissants et sensibles ; c'est pourquoi la spectroscopie RMN ^{13}C est devenue une technique courante [27].

II.3.8.3 RMN du fluor et du phosphore

Le fluor et le phosphore sont les deux hétéroatomes, au sens de la chimie organique, qui ont été le plus étudiés par RMN après l'hydrogène et le carbone.

L'élément fluor, constitué par 100 % de ^{19}F ($I = 1/2$), est à comparer au proton ^1H pour sa bonne sensibilité. Son électronégativité étant supérieure à ce dernier (4 au lieu de 2,1), l'étendue des déplacements chimiques est beaucoup plus grande (fig. II.06) [28].

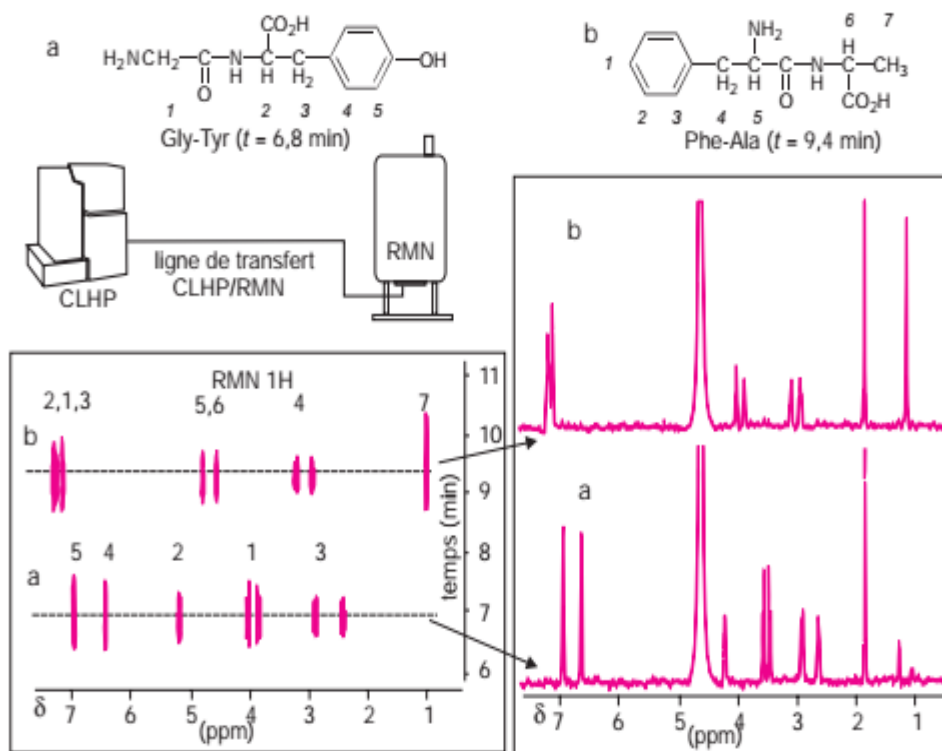


Fig.II.06 : Enregistrement obtenu au cours d'une expérience CLHP couplée à une détection par RMN ^1H [28].

Par conséquent, en RMN ^{19}F , il devient possible de distinguer des composés chimiquement très semblables. En particulier, les différences dues à la stéréochimie des molécules étudiées sont importantes et les constantes de couplage $J_{\text{F-H}}$ peuvent se mesurer sur de plus grandes distances que les $J_{\text{H-H}}$ (fig.II.07) [29].

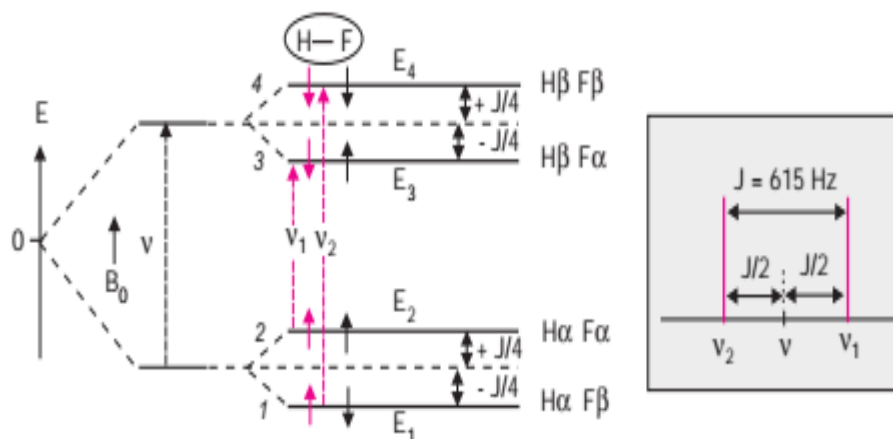


Fig.II.07 : Diagramme de couplage de la molécule HF en RMN du proton.

Situation de principe dans l'hypothèse où il n'y a pas de couplage avec l'atome de fluor et situation réelle. Les valeurs ν_1 et ν_2 diffèrent de la valeur de J (Hz)[29]

En revanche, relativement peu de molécules contiennent des atomes de fluor. Les spectres de RMN du fluor sont donc généralement obtenus sur des composés dans lesquels on a volontairement introduit par modification chimique cet atome (ou un groupement CF_3) en une position connue, afin de déduire des renseignements structuraux à partir des perturbations apparues. L'atome de fluor provoque un déplacement chimique comparable à celui d'un groupement OH mais peu de modifications stériques dans la molécule car les rayons de **Van der Waals** sont comparables : 1,35 au lieu de 1,1 **Angström** pour l'atome d'hydrogène. Le phosphore (^{31}P , $I = 1/2$) autre élément commun dont un seul isotope existe à l'état naturel, a été étudié depuis l'origine de la RMN, tant parce que sa sensibilité est grande et qu'il rentre dans la composition de nombreux composés importants en biologie [1].

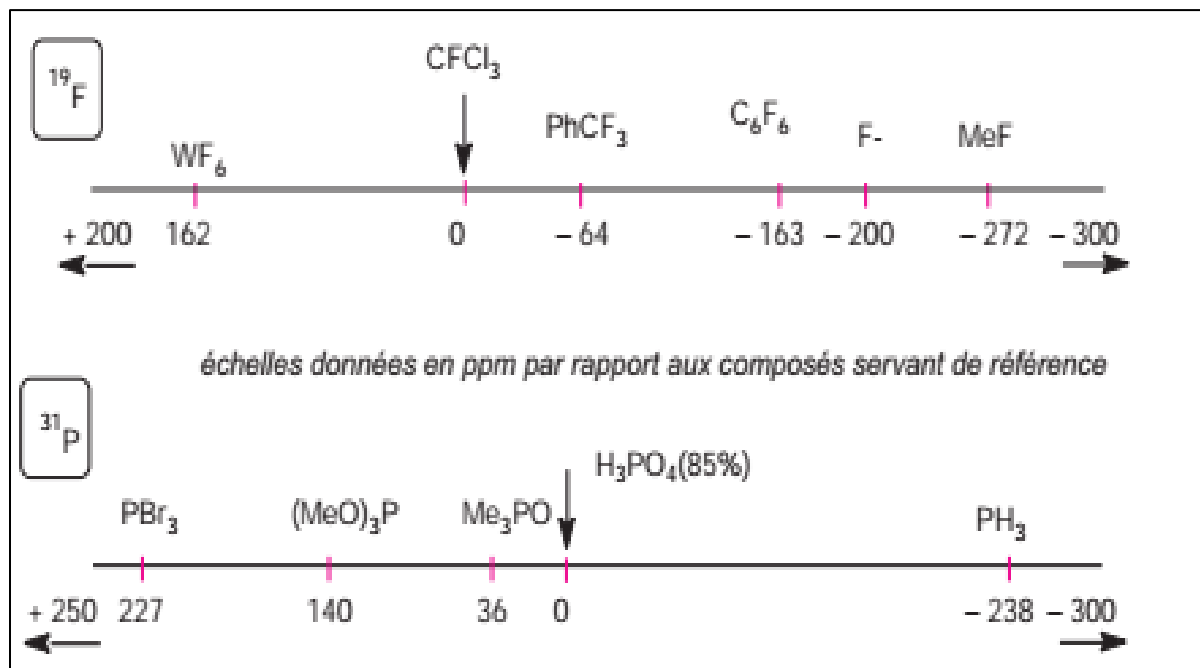


Fig.II.08 : Positions de quelques signaux en RMN du fluor et du phosphore [1]

Conclusion

La spectroscopie infrarouge relève du domaine de la science expérimentale. Elle est souvent utilisée comme méthode d'analyse de routine car il s'agit d'une méthode rapide avec des techniques d'échantillonnage faciles à manipuler. Les appareils sont à des prix relativement abordables et leurs utilisations et entretien ne présentent pas de difficultés majeures.

Bien que l'élucidation des structures soit possible par infrarouge, une quantification précise et absolue des composés par infrarouge reste une tâche plutôt ardue. Cependant les techniques récentes de manipulation des spectres et d'amélioration de l'échantillonnage permettent de tirer profit du grand nombre de renseignements donnés par un spectre infrarouge qui est, en fait une propriété physique unique du composé analysé, puisqu'il s'agit de son "empreinte digitale".

La spectroscopie RMN est une technique qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN), utilisé également en imagerie médicale sous le nom d'IRM.

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique extrêmement puissante qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure et les propriétés physico-chimiques qui caractérisent un système.

Références bibliographiques

- [1] Francis Rouessac , Annick Rouessac, Daniel Cruché, 1ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes, édition 6e
- [2] Melle : BOUNAB Nawal, Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable, mémoire Pour Obtenir du Diplôme de magister, Faculté des Sciences Département de Chimie, Université Ferhat Abbas-Setif 2010/2011
- [3] ABADI KHADIDIJA, OMRI REGAIA, DEVANT LE JURY Etude vérificatif de la validité des concentrations des quelques composés actifs dans les médicaments commercialisés Mémoire
En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique, Faculté des sciences et de la Technologie Département des sciences et de la Technologie, Université d'El Oued, 2013/2014.
- [4] MAGHNI CHERIF, L'effet du dopage sur la conductivité dans un verre diphosphate, mémoire présenté pour l'obtention du diplôme magister, Faculté des Sciences et de la Technologie Département des Sciences de la Matière, Université Ziane Achour de Djelfa 2014/2015
- [5] Anne DELILLE, Etude *in situ*, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un biofilm de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution, Thèse pour obtenir le titre de docteur, FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES, Université Henri Poincaré Nancy 2006/2007
- [6] Martin Stierli, Spectroscopie infrarouge Fonctionnement et possibilités, Responsable du laboratoire d'analyses laitières 10^e Anniversaire de Suisse Lab SA, 2017
- [7] Laurent Goujon, Elaboration d'un dispositif électroémissif flexible à base de réseaux interpénétrés de polymères, thèse pour obtenir le grade de docteur , école doctorale sciences et ingénierie de l'université de Cergy-pontoise, 2010/2011
- [8] A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN, Cours de Spectroscopie Infrarouge, U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9
- [9] GHORZI WISSAM, *étude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques, mémoire pour obtenir le grade de licence en*

physique, faculté des sciences département de physique, Université Abou Bekrbelkaid Tlemcen 2011/2012

[10] Jérôme Ferrand, Étude et réalisation d'un spectromètre intégré à transformée de Fourier (SWIFTS) these Pour obtenir le grade de docteur de l'université de grenoble 2009/2010

[11] Imane TALEB, Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose, These Pour obtenir le grade de docteur de l'université de reims champagne-ardenne, 2012/2013.

[12] Mr. Taqiyeddine MOUMENE, Étude et Caractérisation d'Électrolytes à Base de Liquides Ioniques Dicationiques, these obtention du diplôme de :doctorat (L.M.D.), Faculté des Sciences Appliquées Département De Génie Électrique, Université Ibn Khaldoune – Tiaret ,2013/2014

[13] Emmanuel MAES, LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (Apprentissage à l'interprétation des spectres à une et deux dimensions des chaînes O-glycanniques), Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle UMR 8576 du CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille F-59655 Villeneuve d'Ascq

[14] Dimitri MARTEL, Spectroscopie 2D de corrélation quantitative: Méthode de quantification, Études expérimentales Et applications in vivo, Pour obtenir Le grade de docteur Formation doctorale : Ingénierie Biomédicale Ecole doctorale : EEA de Lyon, 2014 /2015.

[15] Julie Vaysse-Dufaure, Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire pour le contrôle et la qualité de médicaments conventionnels, de phytomédicaments et de compléments alimentaires , THÈSE pour obtenir DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2010 / 2011 .

[16] J EAN-M ARC NUZILLARD, Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire des Liquides CNRS UMR 7312, Institut de Chimie Moléculaire de Reims. Université de Reims– Champagne–Ardenne, 2012.

[17] Goldman M. Histoire de la RMN : Autour de ses premiers acteurs... et après. L'Actualité chimique. (2004) 273. 57-60.

[18] Mc Naught AD, Nomenclature of carbohydrates ,Adv Carbohydr Chem Biochem., 52,43-177, 1997.

[19] Vanessa URZEL, APPORT DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE DES SOLIDES À LA CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET À LA DATATION DES

OS EN ANTHROPOLOGIE MÉDICO-LÉGALE, THÈSE PRÉSENTÉE POUR
OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX,
2013 /2014

[20] Laboratoire de Dr.Henrik Sundén-Chalmers University of technology

[21] Yann, ressources> physique-chimie> spectroscopie> les spectres RMN du proton,
2017

[22] van Halbeek H., N.M.R. spectroscopy of Carbohydrates ,Analytical Glycobiology 3P
Rd PInternational Symposium, San Diego, CA, 1995..

[23] Vliegthart J. F. G., Dorland L. and van Halbeek H. High-resolution, ¹H nuclear
magnetic resonance spectroscopy as a tool in the structural analysis of carbohydrates
related to glycoproteins, Adv. Carbohydr. Biochem.,vol. 41, 1983

[24] Kamerling J. F.. and Vliegthart J. F. G. In : Biological Magnetic Resonance
(Berliner, L. J. and Reben J. Eds), Plenum Press, New-York and London, vol 10, pp 1-287,
1992

[25] Koerner T.A.W., Prestegard J.H. and Yu R. K. Oligosaccharide structure by two-
dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Methods in Enzymology,
138, 38-59, 1987

[26] Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264, Chimie analytique instrumentale
Notions de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire, Université de Marseille

[27] Chimie organique 1 – Chapitre 5 – Complément © 2008 Les Éditions de la Chenelière
inc.

[28] H. Gunther, J-J. Suffert, G. Ourisson, LA SPECTROSCOPIE DERMN, Masson
2.225.84029.6, 1994.

[29] M. Hesse, H. Meier et B. Zeeh MÉTHODES SPECTOSCOPIQUES POUR LA
CHIMIE ORGANIQUE, , Masson 2-225-83050-9, 1997.

III.1 Introduction

Les LI de part leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes (tension de vapeur négligeable, ininflammabilité, grande stabilité chimique et électrochimique...) permettent d'abaisser la pression de vapeur de solvants organiques volatils comme l'acétonitrile, solvant moléculaire le plus largement utilisé dans les super condensateurs [1]. Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons aux LI composés de cation alkylimidazole et anion iodure alkyle.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et à la caractérisation des LI. Les LI synthétisés sont ainsi analysés à l'aide de méthodes spectroscopiques RMN.

III.2 Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)

Dans la littérature, on peut trouver de nombreux exemples de synthèse de LIs. Compte tenu du nombre de combinaisons cation-anion possibles, il est impossible de les recenser tous ici. Le principe général mis en œuvre pour la synthèse de LIs imidazolium consiste à d'abord quaterniser l'amine d'un alkylimidazole en présence d'un halogénoalcane choisi en fonction de la structure ou des propriétés particulières recherchées pour le liquide ionique final. Les réactions sont facilitées dans le sens classique des substitutions nucléophiles : chloroalcane < bromoalcane < iodoalcane

Ainsi, les sels de fluorures ne pourront pas être obtenus selon ce protocole. La deuxième étape consiste à échanger l'halogénure avec le contre-anion désiré [2,3]

La figure III.1 décrit la synthèse générale des liquides ioniques dérivés d'imidazolium

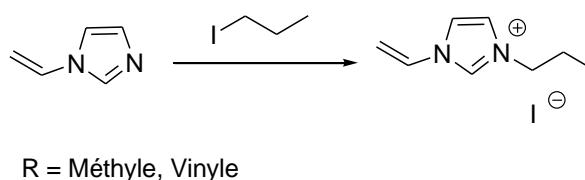


Fig.III.1. Schéma de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium

III.3 Produits et appareils utilisés

III.3.1 Produits utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le (Tableau III.1).

Tableau.III.1 Récapitulatif des produits utilisés.

Produits	Formule brute	Propriétés
1-vinylimidazole	$C_5H_6N_2$	Masse molaire : 94.12 g/mol Densité : 1.039 g/cm ³
Iodurepropane	C_3H_7I	Masse molaire : 169.9 g/mol Densité : 1,75 g/cm ³
Acétone	C_3H_6O	Masse molaire : 58.08 g/mol Densité : 784 kg/m ³ Point de débullition : 56 c ⁰
L'éther diéthylique	Et_2O	Masse molaire : 74.12 g/mol Densité : 713 kg/cm ³ Trés soluble dans l'éthanol

III.3.2 Appareils et instruments utilisés :

- Ballon tri-colle
- Réfrigérant
- Cristallisateur (pour préparé bain d'huile)
- Micro pipette
- Agitateur
- Les buchers
- Barre magnétique
- papier filtre
- entonnoir

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en

rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Nous avons utilisé la RMN ^1H et la RMN ^{13}C pour la caractérisation de nos échantillons.

III.4 Synthèse et caractérisation d'iodure 1-(vinyl)-3-propylimidazolium

III.4.1 Partie calcul

On calcule le volume de 1- vinylimidazole (v) pour $n_1=10\text{mmol}$

On calcule la masse 1- vinylimidazole (m) :

$$n = \frac{m}{M} \quad \rightarrow \quad m = n * M$$

$$m = 10 * 10^{-3} * 94.12$$

$$m = 0.9412 \text{ g}$$

Donc la masse de 1- vinylimidazole égale 0.9412 g

On calcule le volume de 1- vinylimidazole :

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d}$$

$$V = 0.9412/1.039$$

$$V = 0.9 \text{ ml}$$

Donc le volume de 1- vinylimidazole égale 0.9 ml

On calcule le volume de 1-iodopropane pour 10mmol de 1-iodopropane :

On calcule la masse de 1-iodopropane

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n * M$$

$$m = 10 * 10^{-3} * 169.9$$

$$m = 1.699 \text{ g}$$

Donc la masse de 1-iodopropane égale 1.699 g

On calcule le volume de 1-iodopropane :

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{d}$$

$$V = 1.699/1.75$$

$$V = 0.97 \text{ ml}$$

Donc le volume de 1-iodopropane égale 0.97 ml

III.4.2 Synthèse d'iodure 1-(vinyl)-3-propylimidazolium

Les liquides ioniques d'iodure de 1-vinyl-3-alkylimidazolium ont été synthétisés à partir de la N-alkylation du 1-vinylimidazole avec l'iodure d'alkyle correspondant (Figure 1) [4]

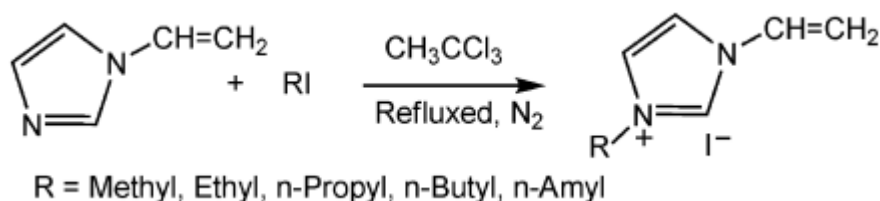


Fig.III.2 Réaction de la formation d'iodures de 1-vinyl-3-alkylimidazolium.

Sous atmosphère d'azote sec et sous forte agitation à 80 °c, on ajoute goutte à goutte 10 mmol(0.97 ml) 1-iodopropane fraîchement distillé à 10 mmol (0.9 ml) de 1-vinylimidazole. Après

la fin de l'addition de l'iodure d'alkyle, la solution a été maintenue au reflux pendant environ 24 h jusqu'à ce que les deux phases liquides se soient formées clairement.

III.4.3 Purification

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) puis filtré avec papier filtre. Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant. [21](Fig.II.1).

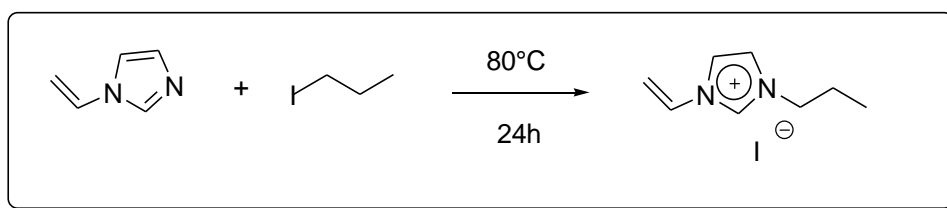


Fig. III.3 Réaction de quaternisation

Rendement : 98%

Apparence : solide beige

III.5 Analyse par spectroscopie RMN

RMN ¹H et ¹³C spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III Biospin équipé d'une sonde TXI 5 m

m à 600 et 150,93 MHz, respectivement. Les expériences ont été faites au laboratoire LG2A de l'Université Picardie Jules Verne, Amiens, France. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et référencés au signal interne solvant D₂O

III.6 Les résultats de RMN

Les détails des spectres sont donnés ci-dessous

RMN ¹H (400 MHz, D₂O): δ = 7.76 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.50 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.14 (t, 1H, CH=CH₂); 5.81 (dd, 1H, CH=CH₂); 5.41 (dd, 1H, CH=CH₂); 4.30 (t, 2H, NCH₂); 4.01 (q, 2H, CH₂-CH₂); 01 (q, 3H, CH₂-CH₃) (**Fig.II.4**).

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) : $\delta = 128.3$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 122.6 (C-4); 119.5 (C-5); 109.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 45.3 (NCH_2); 14.41 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$)(Fig.II.5).

Li15

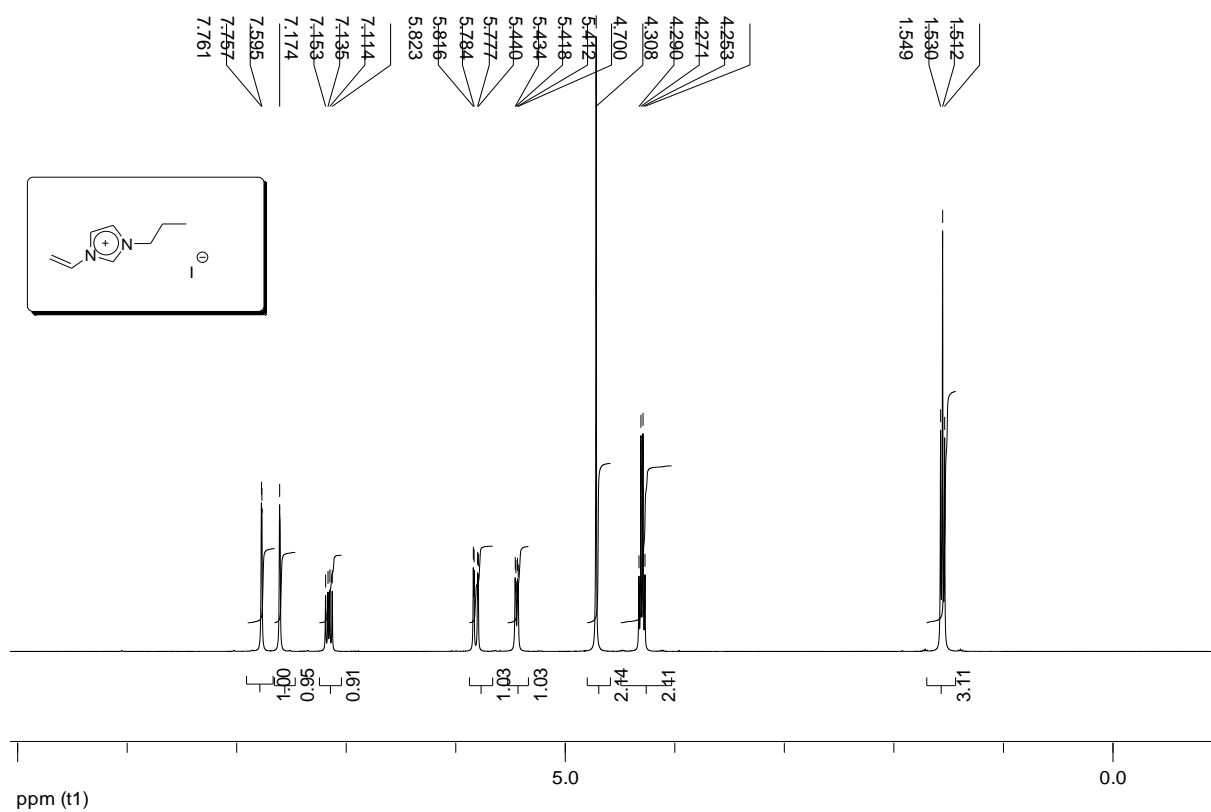
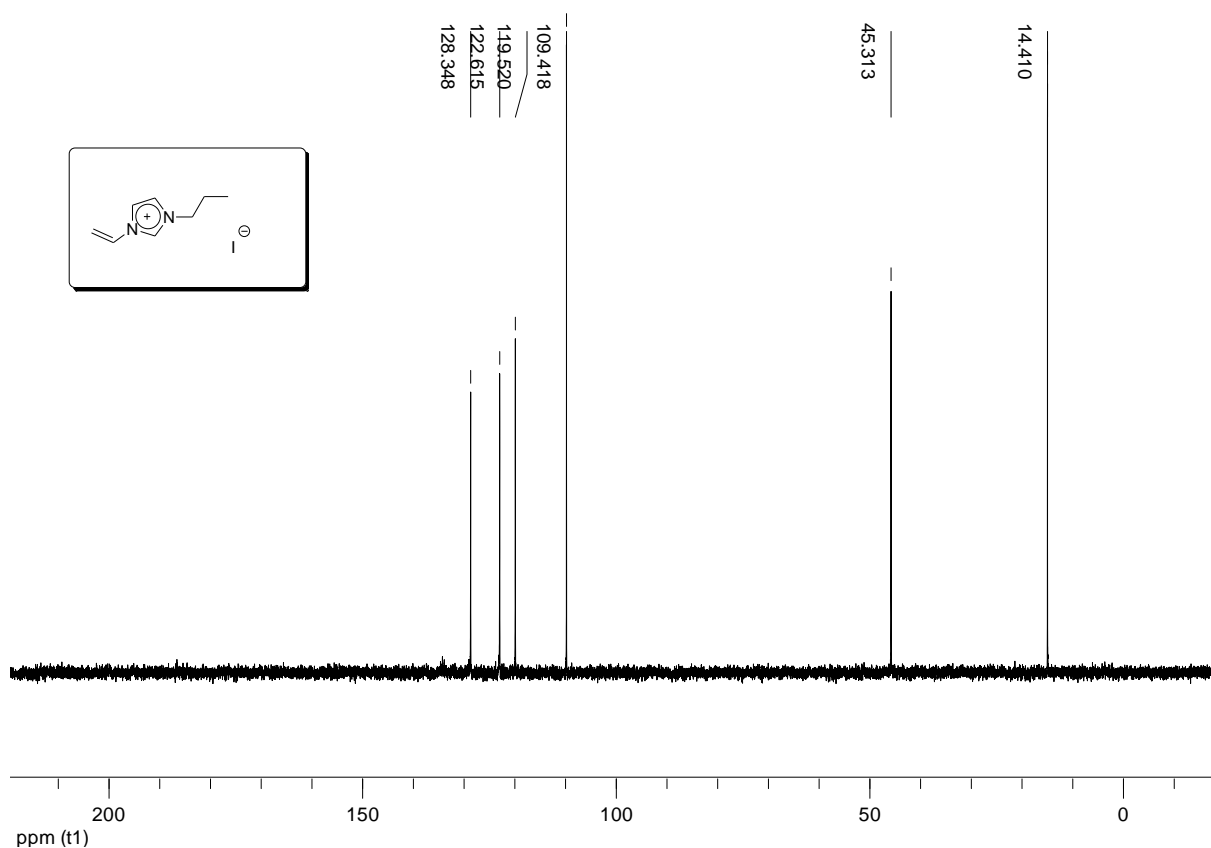


Fig.II.4 Spectre RMN ^1H du $[\text{C}_3\text{H}_7\text{VIM}^+][\text{I}^-]$ dans D_2O

Li15

Fig.III.5 Spectre RMN¹³C du [C₃H₇VIM⁺][I⁻] dans D₂OTableau.II.2. Test de solubilité du [C₃H₇VIM⁺][I⁻]

Solvant	Solubilité
H ₂ O	Soluble
Dichlorométhane (DCM)	Insoluble
Méthanol (MeOH)	Soluble
Dioxane	Insoluble
Tétrahydrofurane (THF)	Insoluble
Toluène	Insoluble
Diméthylformamide (DMF)	Insoluble

Conclusion

Dans cette partie expérimentale, nous avons préparé un nouveau liquide ionique **1-(vinyl)-3-propylimidazolium**.

Ce composé a été caractérisé par des mesures spectroscopiques de RMN¹H et ¹³C. Pour confirmer leur structure chimique.

Références bibliographiques

- [1] Thamra ABDALLAH, Apport des liquides ioniques aprotiques à la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs, THÈSE pour obtenir le grade de : Docteur de l'université François – Rabelais, 2011/2012
- [2] Wasserscheid, P. Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2008.
- [3] Welton, T., 'Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis'. *Chem. Rev.* 1999
- [4] P. Bonhomme, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de liquides ioniques. Nous présenterons une analyse des propriétés diélectriques des matériaux synthétisés. Nous étudierons l'évolution de ces propriétés en fonction de la fréquence et de la température et nous discuterons des changements observés dans le comportement diélectrique à basse fréquence et des mécanismes de polarisation.

Pratiquement chaque liquide ou solide conducteur peut faire passer le courant quand une tension lui est appliquée, quand la tension est constante, le rapport de cette dernière au courant (V/I) est connu comme résistance électrique du matériau, mais si cette tension appliquée est variable le rapport (V/I) est connu comme étant l'impédance du matériau.

Dans beaucoup de matériaux, particulièrement ceux qui ne sont pas généralement considérés comme de bons conducteurs d'électricité, l'impédance varie avec la variation de la fréquence de la tension appliquée, ceci peut être dû à la structure physique du matériau ou à des processus chimiques ou à une combinaison des deux. Ainsi, si une mesure d'impédance est faite dans une gamme appropriée de fréquences, il est possible de relier les résultats aux propriétés physiques et chimiques du matériau [1-3].

La caractérisation des matériaux par cette méthode est devenue un outil courant d'analyse qui n'est pas destructive et qui peut être aisément répétée puisqu'elle est basée sur une mesure électrique simple, et qu'elle consiste à mesurer l'intensité et la phase du courant qui traverse un échantillon lorsqu'il est attaqué par une différence de potentiel, puis à mesurer l'impédance de l'échantillon et le déphasage (courant/potentiel), et cela pour différentes fréquences d'où le nom de spectroscopie d'impédance complexe ou spectroscopie diélectrique [4].

Le principe d'analyse est basé sur la modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par un circuit électrique linéaire composé de résistance/condensateur/inductance interconnectées entre elles, et qui traduisent le caractère résistif/capacitif/inductif du matériau. Cette modélisation par des circuits linéaires a pour but de simplifier l'interprétation des processus physico-chimiques des matériaux étudiés tels que l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques et diélectriques des solides ou liquides, et par conséquent sur la diffusion des porteurs de charge dans l'échantillon, ce qui peut être un outil d'analyse des processus dans différents domaines de recherche tels que l'électrochimie, le comportement anodique des métaux, le revêtement des métaux et leur corrosion, le transport de charges dans les batteries, la diffusion et

convection caractérisant des diélectriques et des composés, et récemment l'imagerie médicale basée sur la spectroscopie d'impédance [5].

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés diélectrique de ces nouveaux liquides ioniques et à base du cation imidazolium. La réponse en fréquence de nos échantillons sera interprétée à partir de modèles existants afin de déterminer les paramètres physiques tels la permittivité, le temps de relaxation et la conductivité

IV.2 Mesure diélectrique

Les mesures diélectriques ont été réalisées dans une large gamme de fréquences (12 Hz à 200 KHz) et permettent 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

La conductivité électrique (σ) :

La conductivité électrique (σ) est obtenue par la mesure de la tension en fonction de l'intensité appliquée entre deux plaques métalliques connectées à l'échantillon. La conductivité (σ) a été déterminée et calculée selon la relation:

$$\sigma = \frac{\text{Ln } 2}{\pi d} \left\{ \frac{I}{V} \right\}$$

Où I, V et d sont respectivement : l'intensité des courants appliqués, la tension mesurée et l'épaisseur de la pastille.

L'étude de la conductivité $\sigma(T)$ permet de rendre compte des mécanismes qui interviennent lors de la conduction électrique dans une couche de matériau semi-conducteur. Elle est thermiquement activée selon

V.2.4. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [6]. Pour la théorie des bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [7]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. la conductivité est finalement déterminé par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\frac{-E_a}{K_B T} \right] \text{Eq.}$$

Avec σ_0 une constante, E_a l'énergie d'activation et K_B la constante de Boltzmann. Le tracé de $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ est linéaire et le calcul de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation E_a .

V.2.5. Loi de Vogel-Tamman-Fulcher

Ce type de comportement est souvent observé quand la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g du fait de la variation de volume libre dans le matériau. L'évolution de la conductivité en fonction de la température, obéissant à la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), est alors donnée par:

$$\sigma = \sigma_\infty \exp \left[\frac{-B}{T-T_0} \right] \text{Eq.}$$

Où T_0 est la température de Vogel au-dessus de laquelle la fraction de volume libre est non nulle [7].

Avec le facteur σ_∞ , qui correspondrait à la conductivité à température infinie, l'énergie d'activation E_a et la constante de BOLTZMANN. L'énergie d'activation E_a correspond à la distance entre le niveau de FERMI et la bande de conduction ou respectivement la bande de valence, selon le type de porteurs. En connaissant la largeur de la bande interdite et le type des porteurs, on peut ainsi déterminer le niveau de FERMI, qui doit se situer au milieu du gap pour une couche de Si-poly non dopé de bonne qualité.

IV.3 Cas d'iodure 1-(vinyl)-3-propylimidazolium

Les (Figs. IV.1, IV.2 et IV.3) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, (ϵ_1), imaginaire (ϵ_2) et la variation du logarithme de la conductivité $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$ en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.

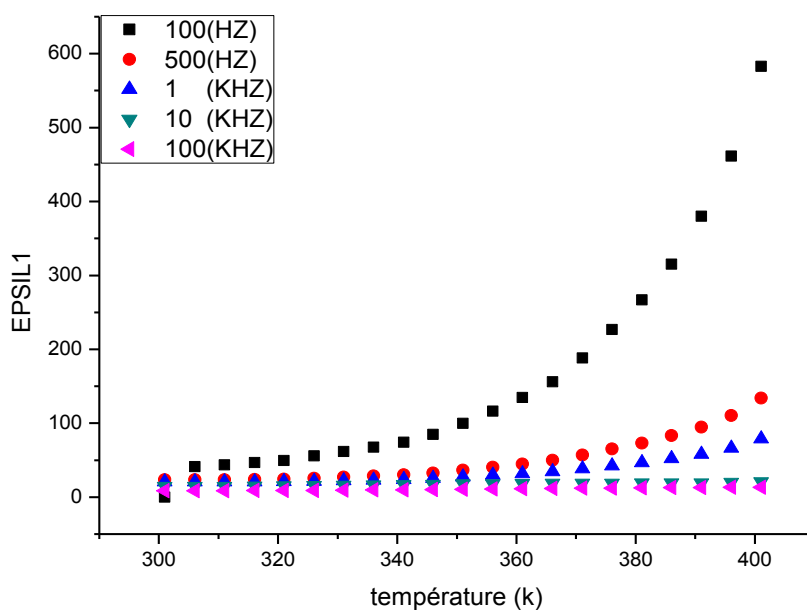


Fig. IV.1 Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_3\text{H}_7\text{VIM}^+][\text{I}^-]$

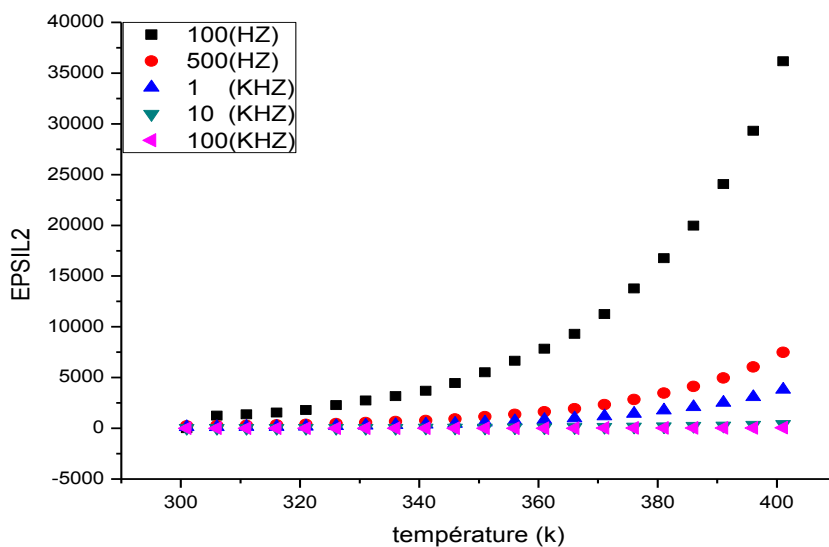


Fig. IV.2 Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences $[C_3H_7VIM^+][I^-]$

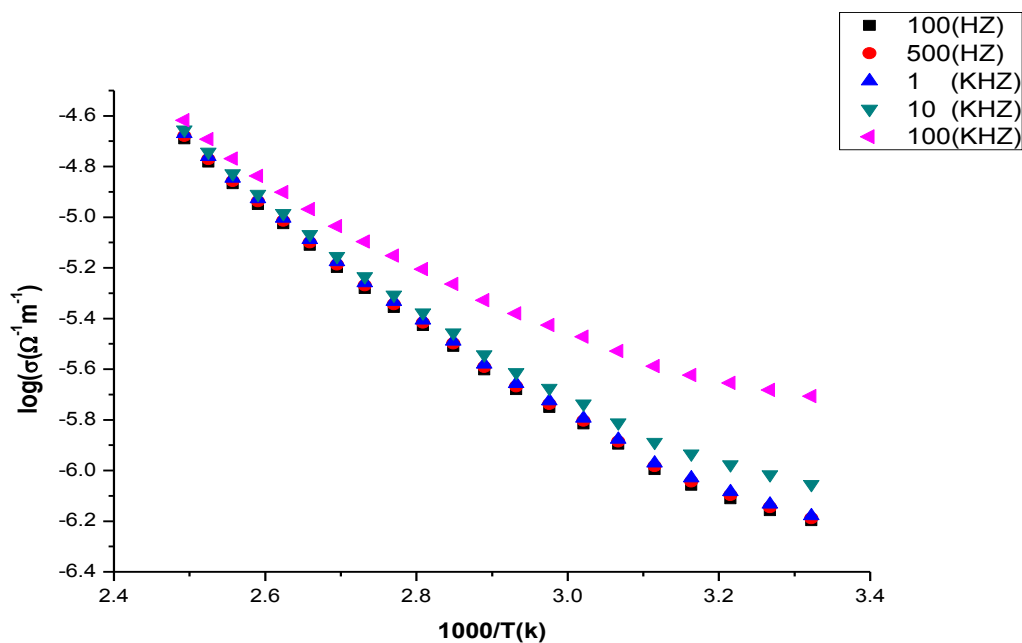


Fig. IV.3 Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences $[C_3H_7VIM^+][I^-]$

A partir des deux figures (**Fig. IV.1**) (**Fig. IV.2**), nous remarquons une augmentation importante de la permittivités relatives réelle, (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz après la température du début de fusion T_f . Cette augmentation est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

Nous remarquons aussi que la conductivité d'iodure 1-(vinyl)-3-propyl imidazolium pour les 5 fréquences, (**Fig. IV.3**), a été jugée très élevée entre la température ambiante et 400 K. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0,000057 eV. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents résultats que nous avons obtenus par spectroscopie diélectrique, sur échantillon de nouveau liquide ionique (d'iodure 1-(propyl)-3-vinylimedazole). Les résultats obtenus montrent que les échantillons étudiés sont électro-actifs.

Références bibliographiques

- [1] K. Nakamura, K. Fukao, et T. Inoue, « Dielectric relaxation and viscoelastic behavior of polymerized ionic liquids with various counteranions », *Macromolecules*, vol. 45, n° 9, p. 3850–3858, 2012.
- [2] K. Nakamura et K. Fukao, « Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquids with various charge densities », *Polymer*, vol. 54, n° 13, p. 3306–3313, 2013.
- [3] K. Nakamura, T. Saiwaki, et K. Fukao, « Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquid », *Macromolecules*, vol. 43, n° 14, p. 6092–6098, 2010.
- [4] B. Haddad, T. Moumene, D. Villemin, J.-F.Lohier, et E.-H. Belarbi, « Bis methyl imidazoliummethylidenebis », *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, n° 3, p. 797–801, 2016.
- [5] W. Kauzmann, « Dielectric relaxation as a chemical rate process », *Reviews of Modern Physics*, vol. 14, n° 1, p. 12, 1942.
- [6] Haddad Boumediene, « Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. », Université DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBÈS.
- [7] M. Taqiyeddine, « Etude et caractérisation d'électrolytes a base de liquide ioniques dicationiques. », Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Conclusion générale

Le grand manque de connaissances accumulées sur les propriétés de ces nouveaux composés, laisse des lacunes sur les avantages de ces derniers par rapport aux solvants organiques traditionnels dont les propriétés peuvent être aussi bien rationalisées. Leurs propriétés, telles que détaillées dans ce travail, font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités laboratoire.

Devant l'intérêt de ces composés, il nous a semblé intéressant de synthétiser quelques liquides ioniques de dérivés imidazolium avec différents cation et anions afin de maîtriser leurs propriétés physicochimique et diélectrique. Ces propriétés sont très intéressantes du point de vue d'application pour un domaine bien spécifié. Dans notre travail nous avons parlé sur le point suivant :

La synthèse de nouveau liquide ionique a base imedazolium (1-(propyl)-3vinylimedazolium)

- ✓ L'étude de leurs propriétés par spectroscopie RMN
- ✓ L'étude de leurs propriétés diélectriques par la spectroscopie diélectrique

Résumé

De nos jours, développer des procédés respectueux de l'environnement est devenu une priorité de l'industrie chimique. Les liquides ioniques ont été identifiés en tant qu'une des nouvelles classes des solvants qui donnent la possibilité de transformer les procédés chimiques traditionnels en technologies propres et vertes grâce à leurs propriétés physico-chimiques favorables telle que leur non-volatilité dans l'atmosphère. L'objectif de notre travail est la synthèse de nouveau liquide ionique 1-propyl-3-vinyl imidazolium et étudie leur caractéristique physico-chimiques et électriques.

Mots clés liquide ionique, cation, anion, imidazolium, RMN, spectroscopie diélectrique

ملخص

في الوقت الحاضر ، أصبح تطوير عمليات صديقة للبيئة أولوية في الصناعة الكيميائية. تم تحديد السوائل الأيونية كواحدة من الفئات الجديدة من المذيبات التي تعطي الفرصة لتحويل العمليات الكيميائية التقليدية إلى تقنيات نظيفة وخضراء بفضل خصائصها الفيزيائية الكيميائية المفضلة مثل عدم تقلبها في الغلاف الجوي. الهدف من عملنا هو توليف السائل الأيوني الجديد 1-بروبيل-3-فينيل إيميدازولوم ودراسة خصائصه الفيزيائية والكيميائية.

Abstract

Nowadays, developing environmentally friendly processes has become a priority of the chemical industry. Ionic liquids have been identified as one of the new classes of solvents that give the opportunity to transform traditional chemical processes into clean and green technologies thanks to their favorable physico-chemical properties such as their non-volatility in the atmosphere. The objective of our work is the synthesis of new ionic liquid 1-propyl-3-vinyl imidazolium and studies their physicochemical and electrical characteristics.