



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT
INSTITUT DES SCIENCES & TECHNOLOGIES



Visa du chef de département des
Sciences et Technologies

Signature:.....

Date:.....

**Synthèse de deux nouveaux liquides ioniques: le Iodure et
dihydrogénophosphate de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium**

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de master académique
en «**génie de raffinage**»

Encadreur: Dr chaker yassine

Signature:

Date:

Réalisé par : Touati messaouda

Signature:

Date:

Membres du jury

M.K.BOUKANOUNE	Maitre assistante	Centre Universitaire De Tissemsilt	Président
M. TAIBI	Maitre assistant	Centre Universitaire De Tissemsilt	Examineur
M.BELHOUCINE	Maitre assistant	Centre Universitaire De Tissemsilt	Examineur

Tissemsilt - 2017/2018

Dédicace

Je dédie ce travail à :

L'esprit de mes parents allah yarhamhom

Mes frères et mes chères sœurs.

A toute ma famille, à tous mes amis (es).

A Tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail. Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie

Mes remerciements s'adressent à mon encadreur Mr chaker yassine doctorant à centre Universitaire de tissemsilt, Qui nous a confié ce sujet, pour ses conseils, ses encouragements, ses patiences et ses soutiens et l'aide précieuse qu'il nous a apporté lors de la réalisation de ce mémoire

mes examinateurs reçoivent par ces mots, tous mes remerciements pour avoir accepté de juger ce travail. Je vous prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'ils trouvent ici mon profond respect.

Je remercie mes collègues de travail .Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

Sommaire

Abréviations et symboles utilisés	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	12

Partie bibliographique

Chapitre I Synthèse bibliographique sur les liquides ioniques

I. 1. Introduction	17
I. 2. Structure des liquides ioniques	18
I. 3. Synthèse des liquides ioniques	19
I.3.A .Réaction de quaternarisation.....	20
I.3.B. Réaction d'échange d'anions.....	21
I.3.B. 1.Traitement avec un acide de Lewis.....	21
I.3.B. 2.Métathèse anionique.....	22
I. 4. Etape de Mentshutkin et de Finkelstein	22
I. 5. Purification des liquides ioniques	23
I. 6. Exemples de liquides ioniques	26
I. 7. Propriétés générales des liquides ioniques	30
I. 7. 1. Viscosité, Densité et Température de fusion	30
I. 8. Polymérisation des liquides ioniques	31
I. 9. Préparation de nouveaux polymères électrolytes	33
I. 10. Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium	34
I. 11. Polymérisation des monomères LIs à base d'imidazolium	35
I. 12. Polymérisation radicalaire libre	36
I. 13. Les applications potentielles des PLIs	37
I. 13. 1. PLIs pour les dispositifs d'énergie	37
I. 13. 2. PLIs pour les dispositifs de séparation	37
I. 13. 3. PLI pour la catalyse	38
I. 13. 4. PLIs comme dispersants et stabilisants	39

I. 13. 5. PLIs comme précurseurs pour les matériaux de carbone	39
I. 13. 6. Autres applications:	39
I. 14. Conclusion	40
Références bibliographiques	41

Partie expérimentale

Chapitre II Elaboration de nouveaux liquides ioniques

II. 1. Introduction	54
II. 2. Synthèse des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)	54
II. 2.1. Réactifs et matériaux	55
II. 3. Synthèse et caractérisation de iodure de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium.....	55
II. 3.1. Purification	55
II. 3. 2 Analyse par spectroscopie RMN	55
II. 3. 2. 1. Les résultats de RMN	56
II.4.Conclusion.....	58

Chapitre III

Etude des propriétés diélectriques des nouveaux liquides ioniques

III .1.Introduction.....	60
III.2.Dispositif expérimental.....	61
III.2.1. Cas du iodure de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium.....	61
III.2.2. Cas du dihydrogénophosphate de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium.....	62
III.3.Conclusion.....	63
Références.....	66
Conclusion générale.....	68
Abstract.....	69

Abréviations et symboles utilisés

LIS : liquide ionique

PLIs : poly liquide ioniques

EMIM : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

[C4-mim⁺][NO₃⁻]: Nitrate 1-Butyl-3-Methylimidazolium

[C8-mim⁺][NO₃⁻]: Nitrate 1-n-octyl-3-methylimidazolium

[C2-mim⁺][BF₄⁻]: tétrafluoroborate 1-ethyl-3-methylimidazolium

[C4-mim⁺][BF₄⁻]: tétrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium

[C4H9VIM⁺][I⁻] : 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium

Cl⁻ : Chlorure

Br⁻ : Bromure

I⁻: Iodure

NO₃⁻ : Nitrate

SO₄²⁻ : Sulfate

BF₄⁻ : Tétrafluoroborate

PF₆⁻ : Hexafluorophosphate

AgNO₃ : Nitrate d'argent

AgNO₂:Nitrite d'argent

Ag₂SO₄: Sulfate d'argent

PEO : Oxyde de Polyéthylène

RMN : Résonance magnétique nucléaire

ROMP : Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

d : Doublet

t : Triplet

q : Quintuplet

m : Multiplet

sl: Signal large

°C : Degré Celsius

MHz : Mégahertz

mPa : Méga pascalle

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de classes de cations des liquides ioniques

Figure I.1 : Quelques exemples d'anions

Figure I.3 : Réaction de Mentshutkin

Figure I.4 : Réaction de Finkelstein

Figure I.5 : Préparation des liquides ioniques

Figure I.6 : Stratégies de synthèse de plis à base d'imidazolium

Figure I.7 : Les structures chimiques des PILs cationiques synthétisés par polymérisation en chaîne

Figure.II.1 : Schéma de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium

Figure. II.2 : Réaction de quaternisation

Figure.II.3 : Spectre RMN¹H du [C4H9VIM⁺][I] dans D₂O

Figure.II.4 : Spectre RMN¹³C du [C4H9VIM⁺][I] dans D₂O

FigureIII. 1. Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences. [C4H9VIM⁺][I]

Figure III.2 .Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences. [C4H9VIM⁺][I]

Figure.III.3.Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. [C4H9VIM⁺][I]

Figure III.4. Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\Gamma]$

Figure. III .5. Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Figure. III .6. Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Les tableaux

Tableau I.1 : Exemple d'anions de LI

Tableau I.2 : viscosité de différents liquides ioniques en fonction de leur concentration en ions chlorures résiduels [Cl].

Tableau I.3 : Les sels d'imidazolium

Tableau.II.1 : Test de solubilité du [C4H9VIM⁺][I]

Introduction générale

Introduction générale

Le premier liquide ionique a été découvert au début du 20^{ème} siècle par Paul Walden [1]. Il s'agissait du nitrate d'éthylammonium ([EtNH₃][NO₃]), dont la température de fusion est de 12 °C. Par contre, le terme liquide ionique ne sera utilisé que plus tard. Ce n'est qu'à la fin des années 1970 que les liquides ioniques commencent à être étudiés de façon approfondie. Osteryou [2], et Wilkes [3], ont ensuite développé des sels de pyridinium et d'imidazolium avec des anions tétrachloroaluminates (AlCl₄⁻), qui furent ensuite utilisés en tant qu'électrolytes dans des batteries ou comme solvants pour l'électroplastique de métaux. Ces sels représentent la première génération de liquides ioniques. Cependant, ces liquides ioniques contenant l'anion AlCl₄⁻ présentent un inconvénient majeur : ils ne sont pas stables à l'air et à l'humidité. Ces problèmes furent résolus au début des années 1990 avec l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborate (BF₄⁻), hexafluorophosphate (PF₆⁻), nitrate (NO₃⁻), sulfate (SO₄²⁻) et acétate (AcO⁻ [4]), obtenus par métathèse d'anions avec les sels correspondants. L'utilisation des anions stables à l'air et à l'humidité a marqué la deuxième génération des liquides ioniques [5]. Depuis, la famille des liquides ioniques ne cesse d'être élargie. Jusqu'à présent, les liquides ioniques sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'électrochimie [6-8], la catalyse [9-10], la synthèse organique [11-13], l'extraction [14-18], et la préparation des nanomatériaux [19-20]. Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone [21].

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants néotériques [22]. Les propriétés physico-chimiques des LI telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur.

De plus, les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les LI sont souvent considérés comme des solvants modifiables.

Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LI en fonction des besoins.

Après avoir présenté les LI.

les liquides ioniques (LI) sont devenus des solvants incontournables dans des domaines variés tels que :

- l'électrochimie notamment pour le dépôt électrolytique de métaux et les électrolytes de batteries
- le génie des procédés avec des utilisations en tant que thermofluides ou comme solvants de séparation ou d'extraction
- en synthèse et catalyse en tant que solvants de réactions organiques, catalytiques ou biochimiques Initialement développés pour leurs propriétés électrochimiques.

References bibliographique

- [1]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3264.
- [2]. J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 323.
- [3]. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263.
- [4]. J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965.
- [5]. P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 2238.
- [6]. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil and E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1165.
- [7]. A. S. Amarasekara, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 6133.
- [8]. X. Lin, M. Salari, L. M. Arava, P. M. Ajayan and M. W. Grinstaff, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 5848.
- [9]. V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2615.
- [10]. F. van Rantwijk and R. A. Sheldon, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2757.
- [11]. R. L. Vekariya, *J. Mol. Liq.*, 2017, 227, 44.
- [12]. C. Dai, J. Zhang, C. Huang and Z. Lei, *Chem. Rev.*, 2017, 117, 6929.
- [13]. M. A. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, N. Zanatta and H. G. Bonaccorso, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 2015.
- [14]. W. Miao and T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.*, 2006, 39, 897.
- [15]. H. Wang, X. Meng, G. Zhao and S. Zhang, *Green Chem.*, 2017, 19, 1462.
- [16]. L. R. Melo and W. A. Silva, *Curr. Green Chem.*, 2016, 3, 120. 48
- [17]. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1998, 1765.
- [18]. X. Han and D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 1079.

[19]. P. K. Mohapatra, Dalton Trans., 2017, 46, 1730.

[20]. K. Richter, P. S. Campbell, T. Baecker, A. Schimitzek, D. Yaprak and A.-V. Mudring, Phys. Status Solidi B, 2013, 250, 1152.

[21]. X. Kang, X. Sun and B. Han, Adv. Mater., 2016, 28, 1011.

[22]. N. Kaur and V. Singh, New J. Chem., 2017, 41, 2844.

Chapitre I
Synthèse bibliographique sur
les liquides ioniques

I.1. Introduction

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LI 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 ($>10^6$) et en constante évolution. [1]

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines [2], alcools ou éthers[3], acides carboxyliques ou esters[4], thiols [5], vinyl et allyl [6-9], alcynes [10-11]ou encore nitriles[12-13]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [14-16]

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau 1).

Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Net}$ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux[17-18] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles, des hydroxyborates ou des bases de Lewis. [19] Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [2-20-21]

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	CF_3SO_3^- (=OTf)
$\text{Al}_x \text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x \text{Et}_x \text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf ₂)
CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	BR_4^- , R_3BOH^-

Tableau 1.1. Exemple d'anions de LI

I.2. Structure des liquides ioniques

La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes. Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammonium, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium, différemment substitués (Figure I.1). Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N,N'-dialkylimidazolium

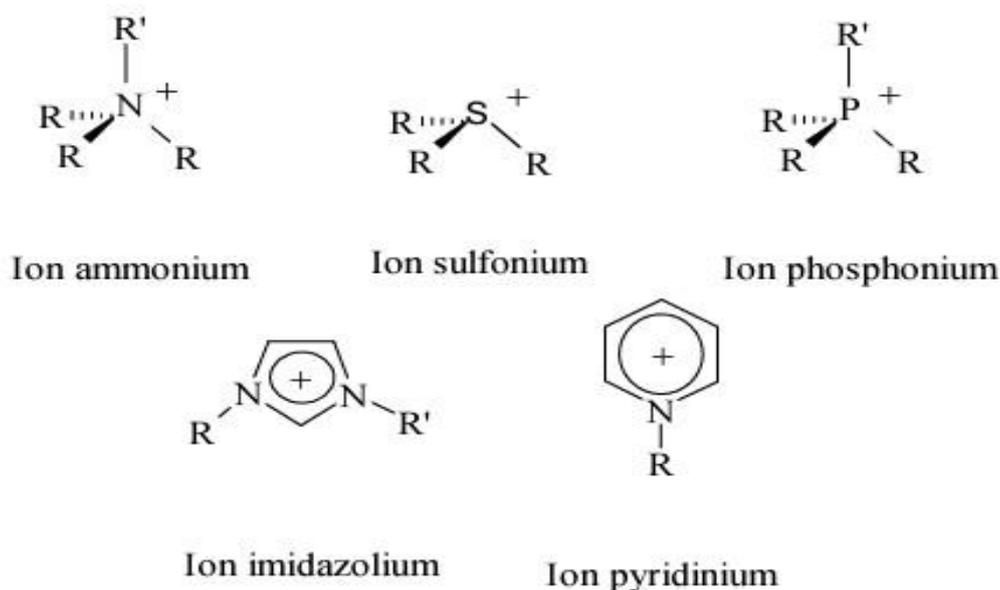


Figure I.1 : Exemple de classes de cations des liquides ioniques

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent Cl⁻/AlCl₃) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl⁻, Br⁻...), l'anion nitrate (NO₃⁻), l'anion hexafluorophosphate (PF₆⁻) et l'anion tétrafluoroborate (BF₄⁻) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf⁻) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf₂⁻) et l'anion dicyanamide (N(CN)₂⁻)

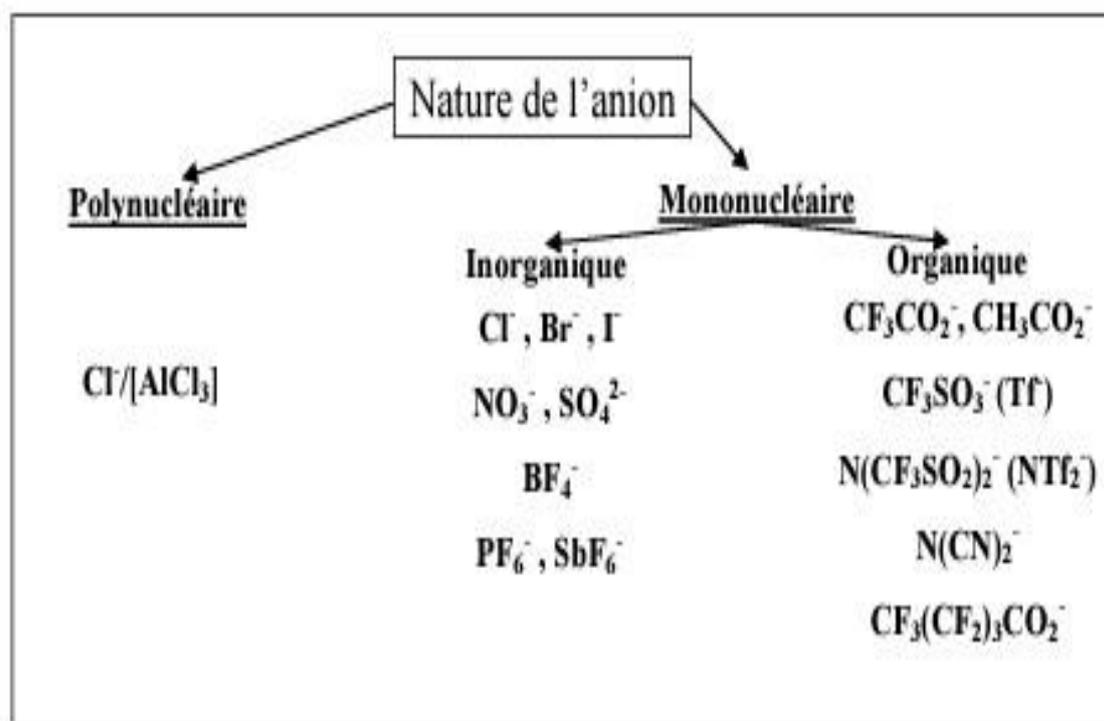


Figure I.1 : Quelques exemples d'anions

I.3. Synthèse des liquides ioniques

Le premier liquide ionique a été synthétisé en 1914 mais lui a lieu dans la dernière décennie que ces composés ont une attention mondiale attirée en tant qu'alternatif potentiel aux dissolvants organiques. Leur produit chimique remarquable et les caractéristiques physiques ont encouragé les chimistes scolaires et industriels à explorer leur utilisation dans des domaines divers tels que l'analyse chimique, séparation, électrochimie, machinant des fluides, additifs d'exécution, et synthèse.

Les liquides ioniques se composent des cations organiques (roulement atomes chargés d'azote, de soufre ou de phosphore) couplés aux anions organiques ou inorganiques. Liquides ioniques ressembler aux sels inorganiques fondus, avec la différence capitale qu'ils sont liquides à la température ambiante ou au moins en-dessous de 100 °C Sans compter qu'être très polaire, ils Souvent non-coordonnent et leurs pressions de vapeur sont à peine mesurables, aux lesquelles les permettre être réutilisé plusieurs fois. Cependant, les propriétés de Liquides ioniques peuvent être accordées selon leur utilisation.

Dans les années 80 les liquides ioniques ont eu l'emploi presque exclusif en électrochimie dû à leur exceptionnelle structure ionique.

La stabilité chimique faible vers l'eau et l'air de quelques liquides ioniques connus actuellement étaient cependant un obstacle important en vue de d'autres applications étant développées. D'ailleurs, le classique la méthode pour leur synthèse prenait excessivement du temps.

L'apparition dans les décennies suivantes de un nouveau souci pour des problèmes écologiques réveillés chimistes à penser en termes de pollution, à long terme toxicité, sustainability, et matériaux renouvelables pour la conception de nouveaux processus chimiques, Actuellement, le plus commun les classes du Ils sont alkylammonium, alkylpyridinium, et sels de dialkylimidazolium cité, sustainability, et matériaux renouvelables pour la conception de nouveaux processus chimiques.

Les synthèses générales des liquides ioniques basés sur les hétérocycles contenant de l'azote, imidazolium, implique un procédé consécutif de métathèses de quaternisation- anion la protonation et la quaternisation du noyau imidazole sont les méthodes les plus utilisées pour le cation imidazolium, combinées à la métathèse d'anions. La protonation est une méthode utilisée pour la synthèse des liquides ioniques protiques.

L'ajout d'un acide à une solution d'imidazoles N-1 substitués conduit directement à l'obtention des sels d'imidazolium souhaités.

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

- la quaternisation du noyau imidazole
- l'échange d'anion

I.3.A .Réaction de quaternarisation :

La formation du cation du liquide ionique peut être menée soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternarisation d'une amine ou d'une phosphine, le plus communément par un halogénoalcane. Dans le cas de la protonation avec un acide libre, Evans et coll. ont réalisé la synthèse d'un sel de nitrate d'éthylammonium par l'addition d'acide nitrique 3 M dans une solution aqueuse d'éthylamine [22]. Ce procédé, généralisé, peut être employé pour la préparation de tous les sels de ce type. Par contre, il existe de grands risques de contamination des produits résiduels aminés pour la synthèse de sels d'amine de plus hauts poids moléculaires.

Le procédé d'alkylation présente tout d'abord l'avantage d'avoir une large gamme d'halogénoalcane disponible commercialement et peu onéreuse, mais aussi le fait que la réaction est douce et a lieu généralement à des températures raisonnables. De plus, les sels d'halogénures peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions. La voie de synthèse de 1,3-dialkylimidazolium, peut être généralisée pour les sels de pyridine [23], 1-méthylpyrrolidine [24]. et phosphine entre autres.

La température et la durée de la réaction sont des paramètres qui dépendent en grande partie du type d'halogénoalcane mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle.

Les chloroalcane sont les moins réactifs et les iodoalcane les plus réactifs. De plus, la réactivité des halogénoalcane décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [25]. Une technique alternative pour la réaction de quaternarisation des amine et des phosphine avec les halogénoalcane, a été récemment rapportée dans la littérature [26]. Elle met en jeu l'utilisation d'une irradiation aux micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en un temps très rapide (quelques minutes comparées à quelques heures).

Malheureusement, cette technique ne s'applique que pour de très faibles quantités de réactif.

Il est à noter que la quaternisation des amine et des phosphine n'est pas une technique réservée uniquement aux liquides ioniques à base d'anion halogénure. Cette voie de synthèse peut en effet être mise en œuvre pour d'autres types d'anion comme le tosylate et le triflate [27-28]. Cette méthode présente l'avantage de réaliser une synthèse en une seule étape avec la possibilité de s'affranchir des impuretés d'ion halogénure. Le principal désavantage de cette méthode est le fait que les réactifs d'alkyltosylate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau. Il faut donc travailler sous une atmosphère inerte.

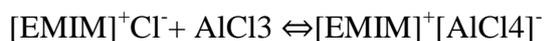
I.3.B. Réaction d'échange d'anions

Les réactions d'échange d'anion des liquides ioniques peuvent être divisées en deux voies de synthèse distinctes : le traitement direct des sels d'halogénures par les acide de Lewis, et la formation d'anion par métathèse anionique. Ces deux approches seront traitées séparément car elles nécessitent des méthodes expérimentales différentes.

I.3.B. 1. Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acide de Lewis (le plus communément $AlCl_3$) a été la méthode précurseur dans ce domaine de la chimie. Une grande avancée est venue en 1951 avec Hurley et coll. qui réalisèrent la formation d'un sel liquide à température ambiante basée sur la combinaison du 1-butylpyridinium avec $AlCl_3$ dans des proportions molaires. Plus récemment, Robinson et coll. et Wilkes et coll. ont développé des techniques pour synthétiser des liquides ioniques chloroaluminates à base de cation 1-alkylpyridinium [30]. et 1,3-dialkylimidazolium [31].

Le paramètre principal de cette voie de synthèse est la proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis. En effet, il est possible que l'excès d'acide de Lewis puisse impliquer la formation d'autres espèces anioniques comme le montrent les équations suivantes :



Ce schéma réactionnel met en jeu les anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels que Al et Cl₂. CuCl. SnCl₂ permettent, par la même méthode, la synthèse de liquides ioniques [32-33]

I.3.B. 2.Métathèse anionique

La première synthèse de liquides ioniques stables à l'air et l'humidité à base de cations 1,3-dialkylméthylimidazolium (désignés parfois comme liquides ioniques de deuxième génération) a été rapportée par Wilkes et coll. en 1992 [34]. Cette préparation comprenait une réaction métathétique entre [EMIM,I] et une série de sels d'argent (AgNO₃, AgNO₂, AgBF₄, Ag₂SO₄ dans le méthanol ou dans des mélanges eau/méthanol. La très faible solubilité de l'iodure d'argent dans ces solvants permet sa séparation par simple filtration, et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace pour la synthèse des liquides ioniques miscibles à l'eau mais elle est évidemment limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent et les grandes quantités de sous produits solides. Les méthodes de préparation employées suivent généralement les mêmes lignes directrices. L'objectif de ces réactions d'échange d'anions est la formation du liquide ionique souhaité non contaminer par les cations et les anions non désirés. Un objectif qui est plus facile à atteindre pour les liquides ioniques non miscibles à l'eau. Ces dernières années, une grande variété de réactions d'échange d'anions a été investiguée dans la préparation des liquides ioniques

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

I. 4. Etape de Mentshutkin et de Finkelstein

Parfois dans la littérature, il est fait référence à l'étape de quaternisation comme étant l'étape de Mentshutkin. [35]

Nikolai Alexandrovich Mentshutkin était un physicochimiste russe qui a publié en 1890 une étude sur la réaction entre la triéthylamine et l'iodure d'éthyle [36]. Cette réaction, effectuée en présence de différents solvants, mène à la formation d'un ammonium

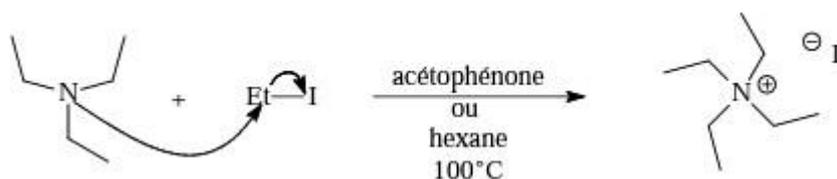


Figure I.3 : Réaction de Mentshutkin

Depuis lors, la conversion d'une amine tertiaire en un sel quaternaire est appelée Réaction de Mentshutkinet cette dénomination est également employée lors de l'étape de quaternisation d'un composé menant à la formation d'un liquide ionique.

L'étape de métathèse du contre-ion et parfois décrite comme l'étape de Finkelstein.

La réaction de Finkelstein [37]est en fait une réaction de type SN2 entre un halogénoalcane primaire (ou assimilé) et un halogénure métallique menant à l'échange de l'halogène (ou du pseudo-halogène de départ) par celui apporté par le sel .Cette réaction est surtout utilisée pour former des fluoro et chloroalcanes.



Figure I.4 : Réaction de Finkelstein

Par extrapolation, l'étape d'échange d'un contre-ion halogénure par un autre anion lors de la synthèse de liquides ioniques est également nommée Etape de Finkelstein.

I.5.Purification des liquides ioniques :

La présence d'impuretés dans un liquide ionique va considérablement affecter ses performances et ses propriétés physicochimiques. Il faut donc veiller à éliminer toutes traces de produits de départ, de solvant, de sous-produits utilisés ou obtenus lors de la synthèse.

Un liquide ionique est théoriquement incolore ; la coloration de ce dernier indique donc la présence d'impuretés[38].

La non-volatilité des liquides ioniques qui est en général un de leurs atouts est, dans le cas de leur purification, un inconvénient majeur. En effet il sera impossible de les purifier par distillation comme la majorité des autres composés liquides. Par contre les impuretés volatiles vont, elles, pouvoir être extraites du liquide ionique formé par ce biais.

Cependant il reste des impuretés non volatiles et plus délicates à éliminer ayant un impact négatif sur la qualité du liquide ionique.

On peut notamment citer les produits de départ de la réaction de quaternisation qui n'ont pas réagi et plus précisément le N-alkylimidazole dans le cas de la synthèse de liquides ioniques

de type N-alkylimidazolium ou encore les sels résiduels formés au moment de la métathèse du contre-ion, en particulier les ions halogénures. Le N-alkylimidazole est très difficile à éliminer du liquide ionique final : il présente des interactions très forte avec le liquide ionique obtenu, les lavages successifs n'offrent donc que peu d'amélioration, et l'élimination par distillation semble impossible vu son point d'ébullition élevé (198°C). La présence d'une base comme le N-alkylimidazole dans un liquide ionique va avoir des conséquences directes sur le bon fonctionnement de la réaction dans laquelle il est employé. De nombreuses réactions de catalyse ont été effectuées dans des liquides ioniques. Or la présence d'une base comme le N-alkylimidazole peut coordonner la plupart des catalyseurs utilisés, les rendre inactifs et ce, de manière irréversible, empêchant finalement la réaction d'avoir lieu [38]. Les ions résiduels présents dans le liquide ionique final ont également des effets similaires sur les réactions de catalyse : les catalyseurs à base de métaux de transition sont souvent désactivés par la présence d'ions halogénures [39]

Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques sont étroitement liées à la quantité d'impuretés qu'ils contiennent. Par exemple le point de fusion d'un produit va varier en fonction de la quantité d'impuretés qu'il présente. Ainsi pour un même composé, on peut trouver des points de fusion différents dans la littérature

La présence d'ions halogénures va également faire varier la viscosité du liquide ionique obtenu. En effet plus il y aura d'ions indésirables, plus la viscosité sera élevée [40]

Liquide Ionique	Température	[Cl-] en mol/kg	Viscosité en mPa. S
[C ₂ mim][BF ₄]	20°C	0,01	66,5
		1,8	92,4
[C ₄ mim][BF ₄]	20°C	0,01	154
		0,5	201
[C ₄ mim][NO ₃]	45°C	0,02	67
		1,7	222,7
[C ₈ mim][NO ₃]	20°C	0,01	1238
		2,2	8465

Tableaux I.2. Viscosité de différents liquides ioniques en fonction de leur concentration en ions chlorures résiduels [Cl].

Il est possible d'éviter tous les inconvénients liés à la présence d'impuretés dans le liquide ionique, en procédant à des purifications méticuleuses après réaction mais également en agissant en amont de la synthèse : en essayant de purifier au maximum les produits de départ ainsi que les solvants utilisés et en ajustant au mieux les protocoles employés.

Pour éviter la présence de N-alkylimidazole dans un liquide de type N-alkylimidazolium, il faudra dès le départ éviter d'en faire un réactif en excès puisqu'il est par la suite impossible à éliminer. Le mieux serait qu'il soit le réactif limitant, ainsi à la fin de la réaction et après s'être assuré que cette dernière est complète, il ne restera plus de ce produit dans le réacteur mais uniquement l'entité quaternarisée. Rogers et son équipe [41]

ont d'ailleurs mis au point une méthode facile à mettre en œuvre pour détecter la présence de N-méthylimidazole lors de la formation de liquides ioniques. Cette méthode s'appuie sur le fait que le Nméthylimidazole forme un complexe très coloré avec le chlorure de cuivre (II). L'analyse colorimétrique de l'intensité de la coloration du complexe obtenu va permettre de mesurer la quantité de N-méthylimidazole présente dans le liquide ionique final. Lors du traitement du liquide ionique, il est possible de vérifier la présence résiduelle d'ions halogénures en testant les eaux de lavage avec du nitrate d'argent. Il faut continuer de rincer le liquide ionique jusqu'à ce qu'on ne détecte plus la présence d'halogénures dans les eaux souillées. Pourtant il est possible de simplifier ce traitement en utilisant le protocole approprié. Toujours d'après l'étude effectuée sur la concentration des ions chlorures dans les liquides ioniques à la fin de leur synthèse, il s'avère que lorsque l'on effectue l'échange de contre-ion avec le sel d'argent la quantité d'ions chlorures résiduels dans le liquide ionique final est largement inférieure à celle observée dans le cas d'un échange de contre-ion avec un sel de sodium. Le chlorure d'argent étant totalement insoluble dans le liquide ionique synthétisé, les deux espèces vont avoir tendance à migrer l'une à l'opposé de l'autre au fur et à mesure de leur formation. Ainsi l'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation du liquide ionique possédant le contre-ion souhaité et la conversion est complète. Alors que dans le cas où le sel de sodium est utilisé, NaCl présente une assez grande affinité avec les liquides ioniques formés, l'équilibre n'est pas déplacé et la conversion de la réaction est incomplète. Les ions chlorures du sel de sodium formé mais également ceux du liquide ionique de départ encore présent, vont rester dans le liquide ionique final.

Le grand nombre de liquides ioniques existants ainsi que la diversité de leurs propriétés physicochimiques ne permettent pas d'établir un protocole donnant des liquides ioniques exempts de toutes impuretés. Il faut les traiter au cas par cas en fonction de la méthode de synthèse utilisée, des produits employés, de leur miscibilité ou non dans l'eau (sachant qu'il sera toujours plus facile de traiter un liquide ionique n'ayant aucune affinité avec l'eau), etc.

Cependant il reste néanmoins possible de donner quelques règles générales ne pouvant qu'améliorer la qualité des liquides ioniques obtenus.

Pour prévenir l'apparition d'impuretés et la coloration du liquide ionique :

- tous les produits de départ doivent être purifiés avant utilisation (distillation pour les liquides, recristallisation pour les solides, distillation et séchage pour les solvants),
- la présence d'acétone peut parfois engendrer l'apparition d'une coloration lors de l'étape de quaternisation, il faut donc s'assurer que toute la verrerie ait bien été séchée avant son utilisation,
- la réaction de quaternisation devrait se faire sous atmosphère inerte et à température relativement basse (pas plus de 80°C).

I.6. Exemples des liquides ioniques

Quelques liquides ioniques très utilisés :

On commencera par les plus connus[42] :

➤ Les sels d'imidazolium

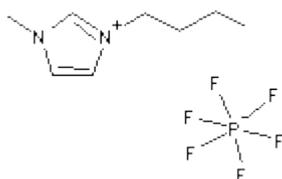
Nom	Acronyme	R ₁	R ₂	R ₃
1-Ethyl-3-méthylimidazolium	EMIM	C ₂ H ₅	H	CH ₃
1-Butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	C ₄ H ₉	H	CH ₃
1-Hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	C ₆ H ₁₃	H	CH ₃
1-Octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	C ₈ H ₁₇	H	CH ₃
1-Décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	C ₁₀ H ₂₁	H	CH ₃
1,3-Dibutylimidazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-Butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃

Tableau I.3. Les sels d'imidazolium

Ces cations pouvant être associés à n'importe lequel des anions

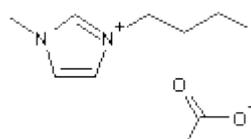
Ainsi par exemple

- **BMIM PF₆**



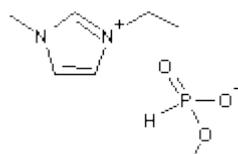
de formule moléculaire C₈H₁₅F₆PN₂, de densité 1,37, il est hydrophobe, a une viscosité dynamique de 285.10⁻³ Pa.s à 25°C (par comparaison la viscosité de l'eau à 20°C est de 1.10⁻³ Pa.s) ; il est soluble dans l'acétonitrile, l'acétone, le dichlorométhane, le THF, le DMSO et est utilisé pour la synthèse, la catalyse, la séparation et l'extraction ainsi qu'en biotechnologie (biocatalyse par exemple ou purification de protéines). Son point de fusion : entre 6 et 10°C

- **BMIM Acétate**



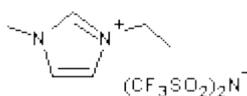
de formule moléculaire C₁₀H₁₈N₂O₂, de densité 1,02, il est hydrophile, a une viscosité dynamique de 440.10⁻³ Pa.s à 25°C ; il est soluble dans l'eau, l'acétonitrile, l'acétone, le dichlorométhane et est surtout utilisé pour la synthèse et la catalyse. Son point de fusion est inférieur à -20°C.

- **EMIM Méthyl-phosphonate**



de formule moléculaire C₇H₁₅N₂PO₃ il est hydrophile, protique, a une viscosité dynamique de 107.10⁻³ Pa.s à 25°C ; il est soluble dans l'eau, le méthanol, l'éthanol et est surtout utilisé en biotechnologie et pour l'extraction

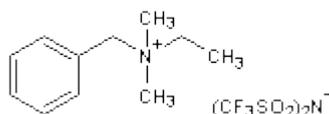
- **EMIM-TFSI et BMIM-TFSI**



sont envisagés comme électrolytes pour les accumulateurs au sodium qui remplaceront probablement les accumulateurs au lithium, avec une technologie comparable mais utilisant le sodium, beaucoup plus abondant sur Terre.

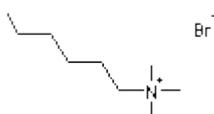
➤ **Sels d'ammonium**

- N,N-Diméthyl-N-éthyl-N-benzyl ammonium pour le cation et Bis (Trifluorométhanesulfonyl)imide pour l'anion :



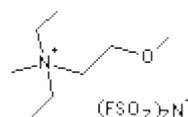
de formule moléculaire $C_{13}H_{18}F_6O_4S_2N_2$ est un composé aromatique, hydrophobe ayant une viscosité dynamique de $400 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 25°C ; il est utilisé pour la synthèse, la catalyse, la séparation et l'extraction

- **N-Triméthyl-N-hexylammonium** associé à un ion bromure



de formule moléculaire $C_9H_{22}NBr$ est un composé hydrophile, soluble dans l'eau et est surtout utilisé en biotechnologie. Son point de fusion $182-184^\circ\text{C}$

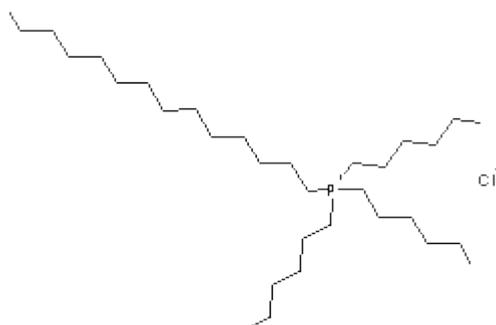
- **(N,N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl))ammonium** pour le cation et bis(fluorosulfonyl)imide



de formule moléculaire $C_8H_{20}F_2N_2O_5S_2$ est un composé hydrophobe et est utilisé comme électrolyte de piles, de batteries et de supercapacités (stockage d'énergie)

➤ **Sels de phosphonium**

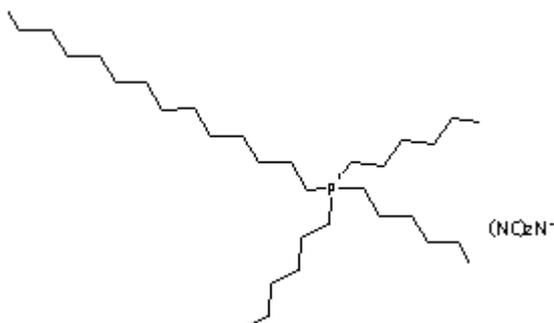
- **Trihexyl(tétradécyl)phosphonium** pour le cation et l'anion chlorure



de formule moléculaire $C_{32}H_{68}PCl$ est un composé hydrophobe, soluble dans l'hexane, le toluène, le diéthyléther, le dichlorométhane et le THF, de densité 0,882 ; il a une viscosité

dynamique de $1824 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 25°C . Son point de fusion est -50°C . Il est utilisé en synthèse et en catalyse

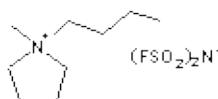
- **Trihexyl(tétradécyl)phosphonium** pour le cation et dicyanamide pour l'anion



de formule moléculaire $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{P}$ est un composé hydrophobe, soluble dans l'hexane, le toluène, le diéthyléther, le dichlorométhane et le THF, de densité 0,898 ; il a une viscosité dynamique de $280,4 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 25°C . Son point de fusion est -54°C . Il est utilisé en catalyse et en synthèse

➤ Sels de pyrrolidinium

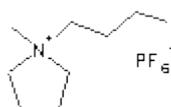
- N-Butyl-N-méthylpyrrolidinium pour le cation et bis(fluorosulfonyl)imide pour l'anion



de formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{F}_2$ est un composé hydrophobe. Son point de fusion est $-17,7^\circ\text{C}$.

Il est utilisé dans le stockage d'énergie (super condensateurs)

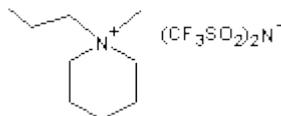
- **N-Butyl-N-méthylpyrrolidinium** pour le cation et l'hexafluorophosphate pour l'anion



de formule moléculaire $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{F}_6\text{NP}$ est un composé hydrophobe, soluble dans l'acétonitrile. Son point de fusion est 85°C . Ses applications sont multiples : en synthèse, en catalyse, en biotechnologie mais aussi dans les séparations et les extractions

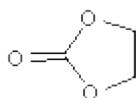
➤ **Sels de pipéridinium**

- N-méthyl-N-propylpipéridinium pour le cation et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide pour l'anion



de formule moléculaire $C_{11}H_{20}F_6N_2$, de densité 1, est un composé hydrophobe, soluble dans l'acétone et le dichlorométhane. Son point de fusion est 12°C . Sa viscosité dynamique est $151.10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 25°C .

On l'utilise en synthèse, en catalyse, pour les extractions et en biotechnologie. Dans les accumulateurs au lithium, il est peut-être appelé à remplacer l'électrolyte actuel qui est, en général, de l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 en solution dans le carbonate d'éthyle,



I. 7. Propriétés générales des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée: leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non inflammables. Cela présente l'inconvénient d'empêcher une purification par distillation, mais en revanche il est possible de séparer rapidement les produits de réactions du solvant par cette même opération de distillation.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène. Les interactions de Van Der Waals sont un des paramètres très importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu.

On peut ainsi noter que les liquides ioniques ayant un anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ont une viscosité plus faible que ceux possédant un contre ion hexafluorophosphate (PF_6^-)

I.7.1. Point de fusion

La température de fusion est influencée par la répartition des charges sur les ions, la formation éventuelle de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Il est néanmoins difficile d'établir des corrélations précises entre la structure du liquide ionique, et le point de fusion dans la mesure où de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature sont déterminés avec une incertitude importante. Ceci est en partie dû à l'existence d'un phénomène de surfusion, mis en évidence par Ngo et collaborateurs sur de nombreux liquides ioniques contenant le cation imidazolium.

Quelques tendances sont néanmoins observées : plus l'asymétrie du cation est importante, plus la valeur du point de fusion diminue. A titre d'exemple, l'allongement de la chaîne carbonée des substituants alkyles du cation imidazolium conduit à la diminution du point de fusion. L'effet de la nature de l'anion sur la température de fusion est plus difficile à expliquer. On note toutefois qu'avec les liquides ioniques de type alkylimidazolium associé aux anions triflates (TFO^-) ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTF_2^-), les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation des charges sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène[44].

I.7.2. Densité

La majorité des liquides ioniques ont une densité supérieure à celle de l'eau, généralement comprise entre 1 et 1.6 g.cm^{-3} . Dans le cas des liquides ioniques de type alkylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium provoque également une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion [45].

I.7.3. Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement plus visqueux que les solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, à 25°C , l'eau, l'éthylène glycol et le glycérol ont des viscosités respectives de 0.89, 16,1 et 934 mPa.s ($1 \text{ mPa.s} = 1 \text{ cP}$). La viscosité des liquides ioniques est principalement due à leur capacité à former des liaisons hydrogène et à la force des interactions de Van Der Waals. Ainsi, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée d'un substituant alkyl induit une augmentation de la viscosité due à l'augmentation des interactions intermoléculaires attractives de Van Der Waals. Pour un cation donné, la viscosité est d'autant plus faible que la charge de l'anion est délocalisée; elle diminue dans le sens $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTF}_2^-$.

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité).

I.8. Polymérisation des liquides ioniques

La synthèse des LIs est bien établie et nombreux sont les articles qui traitent de la fabrication et de la purification de ces matériaux. Dans ce mémoire nous nous intéressons exclusivement aux LIs à la base d'imidazolium. La synthèse de liquide à base d'imidazolium a été bien établie, mais la protonation et la quaternisation du noyau imidazole sont les méthodes les plus utilisées pour le cation

imidazolium, combinées à la métathèse d'anions.

La protonation est une méthode utilisée pour la synthèse des liquides ioniques protiques. L'ajout d'un acide à une solution d'imidazoles N-1 substitués conduit directement à l'obtention des sels d'imidazolium souhaités. La quaternisation permet de préparer des imidazolium N-1,3 disubstitués par une substitution nucléophile d'un imidazole N-1 substitué [45].

En principe, la synthèse à base d'imidazolium par cette méthode est assez simple, en tenant compte de la bonne réactivité de l'atome d'azote N-3. La réaction s'effectue généralement en mélangeant un imidazole N-1 substitué et l'agent alkylant désiré dans un simple montage à reflux. Si nécessaire, la réaction est conduite sous atmosphère inerte en présence d'azote, pour éviter la présence d'oxygène ou d'eau. Cette méthode peut aussi être utilisée pour la synthèse d'autres classes de liquides ioniques, par exemple les pyridinium, isoquinolium, 1-méthylpyrrolidinium, tétraalkylammonium ou phosphonium

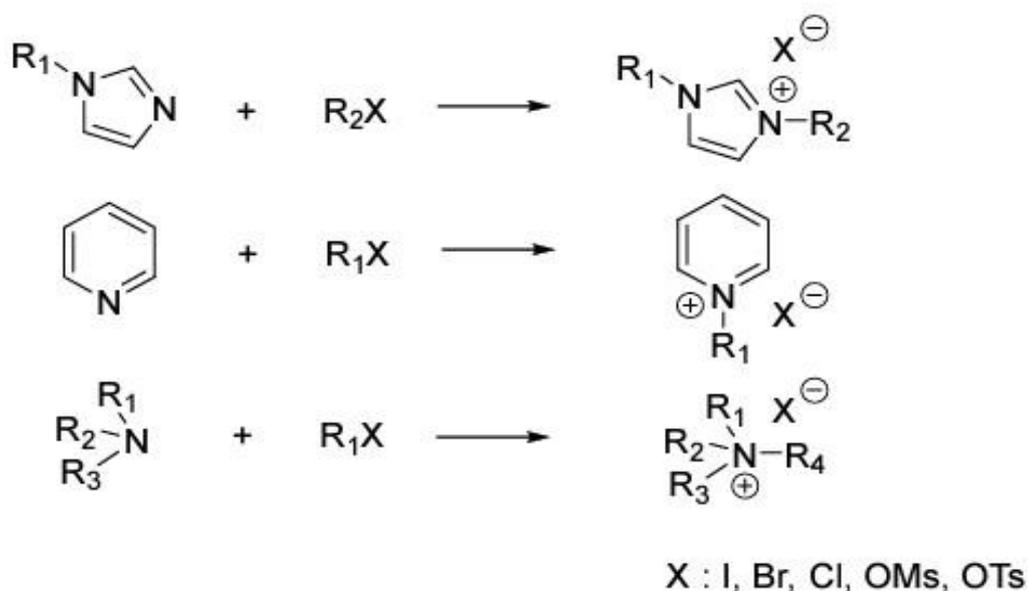


Figure I.5. Préparation des liquides ioniques

Alors que les méthodes précédentes conduisent à la préparation de différents cations, la métathèse d'anions (ou l'échange d'anions) permet la combinaison de ces cations avec les anions désirés [46]. La métathèse d'anions est une méthode assez nouvelle qui a donné naissance à des liquides ioniques de seconde génération. En 1992, Wilkes et Zaworotko ont utilisé la métathèse d'anions pour préparer les premiers liquides ioniques stables à l'air et à l'humidité, en mélangeant l'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec différents

sels d'argent AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , AgCH_3COO et Ag_2SO_4 dans le méthanol ou dans une solution aqueuse de méthanol.

La faible solubilité de l'iodure d'argent (AgI) dans ces solutions permet d'obtenir un bon rendement de la réaction d'échange d'anions, ne nécessitant qu'une simple filtration pour la purification des liquides ioniques obtenus. Cette méthode fonctionne efficacement pour des liquides ioniques miscibles à l'eau. Les liquides ioniques non miscibles à l'eau (les liquides ioniques hydrophobes) sont préparés en mélangeant des halogénures d'imidazolium avec les sels correspondants dans l'eau

I. 9. Préparation de nouveaux polymères électrolytes

Une des nouvelles applications des liquides ioniques est la synthèse de polymères électrolytes présentant une conductivité ionique élevée. Les polymères électrolytes constituent un domaine de recherche très actif depuis le début des années 1980 et trouvent des applications allant des batteries au lithium rechargeables aux écrans électrochromes flexibles et aux vitrages intelligents[47]. La plupart du temps, ils sont constitués ambiante, par conséquent les chercheurs tentent de trouver des moyens pour l'améliorer. Pour cela ils procèdent généralement à des dopages de la structure polymère à l'aide de composés tels que des ions NTf_2^- [48-49] ou grâce à des sels plastifiants comme LiClO_4 , NaCF_3SO_3 et LiCF_3SO_3 [50-51]. Récemment des polymères ont également été dopés avec des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium [52] : la conductivité de ces composés est située aux alentours de $1\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

Les polymères ioniques sont obtenus grâce à une polymérisation radicalaire en solution : l'AIBN (AzobisIsoButyroNitrile) est employé comme initiateur radicalaire de polymérisation dans l'éthanol [53-54]. Les quantités d'initiateur utilisées varient en fonction du monomère à polymériser : dans le cas du composé VyImBF_4 , 5% mol sont introduits dans le réacteur alors que pour les autres composés seul 1% mol suffit.

Les masses moléculaires des polymères synthétisés n'ont pas été mesurées ; les auteurs indiquent seulement l'aspect collant et caoutchouteux des composés obtenus comme preuve du bon fonctionnement de la réaction[55-56]. Cependant il apparaît qu'obtenir de longs polymères ioniques est assez délicat car le degré de polymérisation va être limité par l'apparition de répulsions électrostatiques entre les charges de même signe. Comme prévu lors de la polymérisation des monomères liquides ioniques, leur conductivité chute : la diminution représente de 1/5 à 1/3 de la conductivité de départ selon le composé concerné. La polymérisation du monomère VyImBF_4 entraîne une baisse massive de la conductivité qui passe de $2\cdot 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $2\cdot 10^{-9}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

La conductivité obtenue après polymérisation est loin d'être satisfaisante.

Un dopage avec 25%mol LiBF₄ est réalisé permettant de remonter la conductivité à 1,6.10⁻⁵S.cm⁻¹

Par contre pour le composé EIm VS, qui présente en tant que monomère la meilleure conductivité ionique (9.10⁻³S.cm⁻¹) même si lors de sa polymérisation lui aussi voit sa conductivité énormément chuter, cette dernière reste cependant très correcte (1,1.10⁻⁴ S.cm⁻¹). Par conséquent le composé polyvinylique anionique présente une bien meilleure conductivité ionique que le composé cationique.

EImC3S présente une conductivité 10 fois moins élevée que EImVS, cependant après polymérisation elle devient sensiblement égale (1.10⁻⁴ S.cm⁻¹). L'introduction d'un spacer plus long entre la double liaison et le groupement sulfonate n'a donc pas d'influence sur la conductivité du polymère, la flexibilité du cation imidazolium étant assurée dans le polymère par la présence du sulfonate.

1.10. Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium

La synthèse des PLIs est principalement obtenue par polymérisation de croissance de la chaîne directe de monomères LIs[57], ou par modification post-chimique des polymères préformés. Sur la base imidazolium, le PLI peut également être obtenu par polymérisation par étapes. Ces deux stratégies de synthèse peuvent être mises en œuvre par des techniques de polymérisation différentes [58], contrôlées (la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation) (RAFT) [59-61], la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [62-64], de la polymérisation radicalaire à médiation par le cobalt [65] (PARM) [66], la polymérisation nitroxydes (NMP) [67] ou la polymérisation par ouverture de cycle métathèse (ROMP).

La modification post-polymérisation est généralement réalisée par quaternisation entre le N-alkylimidazole bloc de construction et le polymère portant un substituant d'halogénure d'alkyle, par exemple le poly(4-chlorure de vinylbenzyle). [68]

La détermination par des méthodes directes des deux masses PLI molaires de type imidazolium et dispersée en général, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou assistée par matrice de désorption avec laser, la spectrométrie de masse (MALDI TOF), est le plus souvent peu concluante. Cela est dû à des interactions de ces polyélectrolytes avec des colonnes de la SEC [68]. Très récemment, cependant, Matyjaszewski et al. ont proposé une méthode «universelle» pour analyser les PLIs à base d'imidazolium-avec contre-anions TFSI, en employant THF comme éluant en présence de LiTFSI (à savoir, le même anion) [68]. La méthode nécessite le plus souvent la synthèse et la purification de LIs comme un monomère avant sa polymérisation.

Sa modification que signifie peut parfois faciliter le contrôle du poids moléculaire du polymère précurseur[68], ou la synthèse de copolymères statistiques.

Une limitation, cependant, est la réaction d'échange d'anions qui peuvent être incomplètes. [70-71].

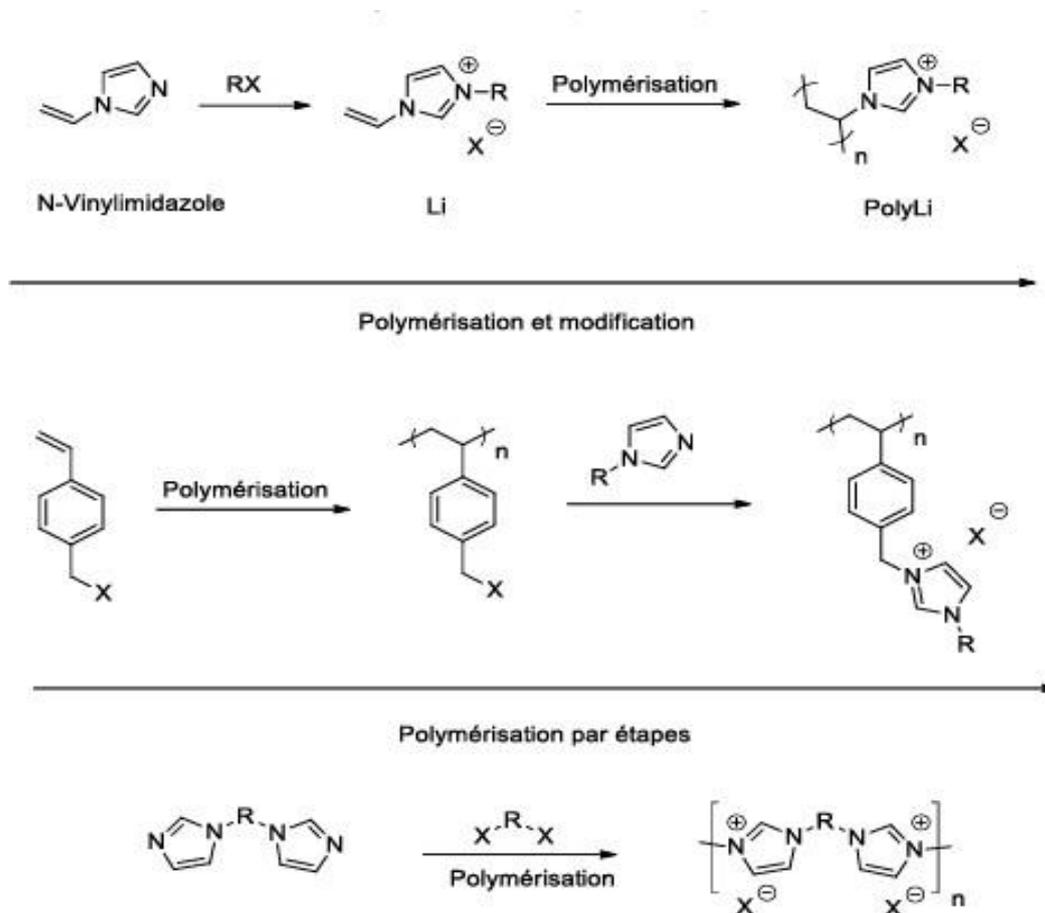


Figure I.6. Stratégies de synthèse de plis à base d'imidazolium

I.11. Polymérisation des monomères LI à base d'imidazolium

Les PLIs constitués d'un fragment d'imidazolium[72].

Le squelette polymère peut dériver d'un vinyle[73-77] ou d'un styrénique [78-80], de l'acide méthacrylique, de méthacrylamide[81-86], d'un éther de vinyle [87-88], d'un glycidyléther [89], ou d'un monomère norbornène[90-91]. D'autres cations tels que l'ammonium, le tétraalkyl [92-93], le pyridinium, [94-95]

le pyrrolidinium, [96], la guanidine[97], la pipéridine(hexahydroazine) [98], ou tétraalkyl phosphonium[99] de vinyle, styréniques et méthacryliques sont également été synthétisés[100]. Les polymérisations sont généralement réalisées en masse ou en solution (par exemple dans du DMF[101], du méthanol CH_3OH , ...).

Les exemples sont représentés ci-dessous

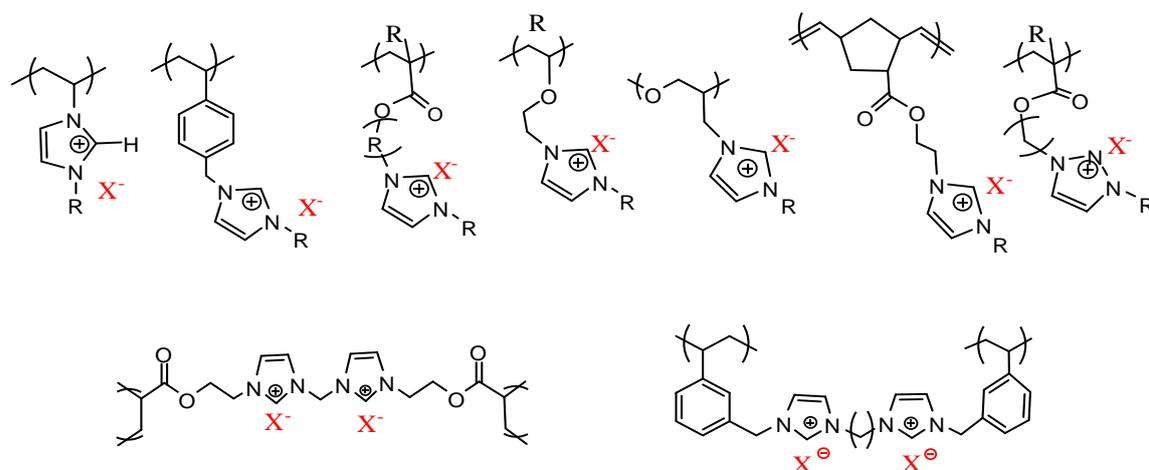


Figure I.7. Les structures chimiques des PILs cationiques synthétisés par polymérisation en Chaîne

I.12. Polymérisation radicalaire libre

les polymères linéaires, les réseaux réticulés PLI [100-101] ont également été obtenus par le PAF [102]

, en utilisant l'acrylate bi ou trifonctionnel ou des monomères de type LI styrénique [103]. Les PLIs linéaires peuvent supporter une grande variété de contre-anions tels que les halogénures, le tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, triflate, le nitrate, le bis (trifluorométhane) sulfonyl imide, alkylsulfonate, dicyanoamide, le tétrachlorure de fer et le perchlorate [103]. En revanche, la plupart des réseaux de PLIs signalés jusqu'ici sont principalement constitués d'halogénure et de bis (trifluorométhane) sulfonyl imide contre-anions. En général, les monomères LI avec des halogénures de contre-anions sont d'abord polymérisés, suivis par la métathèse d'anion. On a aussi recours à la PRL pour obtenir des copolymères constitués à la fois des unités de monomères LI et non ioniques [103-104-105]. Cette stratégie de synthèse permet de diluer la densité de charge, et/ou augmenter la distance entre les unités de monomères LI sur le squelette du polymère. Par exemple, un copolymère statistique d'hexyle (HMA) et le monomère LI de méthacryloyle à base d'imidazolium, le 1- [2-méthacryloyloxy) éthyl] -3-butylimidazolium tétrafluoroborate, était synthétisé par copolymérisation radicalaire [102-105].

Une quantité importante de monomères non ioniques a permis l'augmentation de la conductivité ionique sur un ordre de grandeur.

En effet, la présence de motifs HMA a diminué la température de transition vitreuse du copolymère et a donc augmenté la mobilité ionique.

De toute manière, les (co) polymères obtenus par PRL sont des composés polydispersés qui ne sont pas encore un problème pour des applications telles que la séparation des gaz par l'intermédiaire d'une synthèse de matériaux poreux [103-105].

I.13. Les applications potentielles des PLIs

En raison de leurs propriétés combinées émanant des unités de LIs et de leur polymère naturels PLI ont émergé comme une nouvelle classe de polyélectrolytes pour trouver des applications potentielles dans divers domaines, tels que l'énergie, la chimie analytique, la biotechnologie, la catalyse, la séparation de gaz, ou leur utilisation comme agents dispersants[102]

I.13.1.PLIs pour les dispositifs d'énergie

les conductivités ioniques des PLIs sont le plus souvent inférieures à celles de leur LIs homologues[106]. Généralement plus de deux ou trois ordres de grandeur [107], la conductivité ionique du PLIs sont dans la gamme de 10^{-3} à 10^{-6} S.cm⁻¹ ou moins.

Il est important de noter quelques points essentiels pour comparer les PLIs comme matériaux conducteurs. La stratégie de synthèse, la purification, la préparation des échantillons et différentes manières de mesure significative

le réglage de leurs propriétés mécaniques, des contre-anions appropriés peuvent être sélectionnés pour cibler les applications des PLIs en utilisant leur conduction ionique. À cet égard, le bis (trifluorométhane) sulfonyl-imide (2N (CF₃SO₂)), dénommé TFSI anionique apparaît plus efficace, non seulement en raison de sa grande taille diminuant de manière significative la température de transition vitreuse, mais aussi à la forte délocalisation de la charge négative fournissant une nature de coordination faible de l'anion[108]Les PLIs peuvent être dopés par des LI exogènes, de façon à améliorer la conductivité Ionique[108-109].

I.13.2.PLIs pour les dispositifs de séparation

Les PLIs ont également été utilisés dans la chimie analytique[108]. En raison de l'augmentation de la viscosité de LIs à haute température, les PLIs sont d'excellentes alternatives pour une utilisation dans l'extraction en phase solide et Chromatographie. Les réseaux PLIs réticulés fabriqués à partir des monomères de LIs cationique à base de vinylimidazolium.

Les PLIs comme matériau d'absorption de gaz ou de séparation est expliqué par la capacité d'absorption du CO₂ du PLIs qui est significativement plus élevé par rapport à celle de leurs homologues LIs, et par une réaction réversible de ces cycles. La molécule de CO₂ peut en effet pénétrer dans le volume libre de la matrice de PLIs [111].

Le couplage du type des ions dans le squelette du polymère influence

Considérablement la cinétique et le rendement des capacités d'absorption du CO₂ [108]. La structure chimique du cation a été optimisée pour faciliter l'accessibilité et la mobilité de CO₂. [112]. Les PLIs ont été employés pour la séparation des gaz légers tels que l'azote et le méthane [113].

I. 13. 3. PLI pour la catalyse

Les PLIs peuvent également être utilisés en tant que catalyseurs supportés par un polymère ou des pré-catalyseurs pour diverses réactions moléculaires [114]. Le principal intérêt dans l'utilisation des PLIs pour la catalyse est de faciliter le recyclage et la réutilisation du support polymère. Pour exemple, les nanoparticules PLIs réticulés présentant un rapport élevé de la surface au volume, ont été employés pour la cycloaddition du dioxyde de carbone et l'époxyde avec une activité et une sélectivité élevées [115].

Les PLIs peuvent être complexes et stabiliser des composés métalliques et des nanoparticules d'oxyde métallique, par exemple sous forme de nanoparticules de rhodium [116]. Les PLIs à base d'imidazolium peuvent également servir de précurseurs polymères de poly(carbène N-hétérocyclique)

Les PLIs à base d'imidazolium ont été appliquées avec succès en tant que dispersants polymères pour la synthèse de polymères semiconducteur et pour les nanomatériaux dans des solutions aqueuses et organiques. [117] L'échange d'anions du bromure avec TFSI peut être appliqué sur les PLIs, précipite dans l'eau et piège les microparticules conductrices de polymère. Pour les matériaux de carbone Les LIs et les PLIs à base d'imidazolium ont été signalés comme une classe intéressante de précurseurs pour les nanomatériaux à base de carbone fonctionnels.

Les sphères creuses en carbone possédant un rapport élevé de la surface au volume, de haute stabilité thermique, faible densité apparente et un faible seuil de percolation ont également été préparées à partir de PLIs. [118] Plus récemment, Antonietti et al. ont rapporté l'utilisation d'un réseau mésoporeux de PLIs pour la carbonisation en présence de FeCl₂, de manière à obtenir des nanostructures de carbone graphitique avec haute conductivité électrique [119].

En outre, les nanostructures de carbone aromatiques (nanotubes de carbone à paroi unique (CNTS), multi-paroi des nanotubes ou des feuilles de graphène carbone) les PLIs peuvent interagir avec l'azote des cinq anneaux de cations à base d'imidazolium par des interactions π -cations [120]. Les PLIs peuvent disperser ces nanostructures de carbone. Alternativement, les monomères LIs peuvent être polymérisés dans le mélange LIs/CNT,

la génération d'un gel polymère ayant une teneur élevée de nanotubes de carbone et une haute conductivité électrique[114-121]

I.13.4. PLIs comme dispersants et stabilisants

Les PLIs à base d'imidazolium ont été appliquées avec succès en tant que dispersants polymères pour la synthèse de polymères semiconducteur et pour les nanomatériaux dans des solutions aqueuses et organiques[117]. [122] L'échange d'anions du bromure avec TFSI peut être appliqué sur les PLIs, précipite dans l'eau et piège les microparticules conductrices de polymère. [123] Ainsi, les poudres récupérées peuvent être facilement dispersées dans divers solvants organiques, au moyen de la solubilité des PLIs. Le mélange PLIs / PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) est actuellement utilisé dans dispositifs électrochimiques[124]

I. 13. 5. PLIs comme précurseurs pour les matériaux de carbone

Les LIs et les PLIs à base d'imidazolium ont été signalés comme une classe intéressante de précurseurs pour les nanomatériaux à base de carbone fonctionnels[125]. Les PLIs sont particulièrement utiles pour produire de l'azote dopé, du fibres de carbone et des membranes par électro filage [126-129]

Les sphères creuses en carbone possédant un rapport élevé de la surface au volume, de haute stabilité thermique, faible densité apparente et un faible seuil de percolation ont également été préparées à partir de PLIs [130]. Plus récemment, Antonietti et al. ont rapporté l'utilisation d'un réseau mésoporeux de PLIs pour la carbonisation en présence de FeCl₂, de manière à obtenir des nanostructures de carbone graphitique avec haute conductivité électrique[131]. En outre, les nanostructures de carbone aromatiques (nanotubes de carbone à paroi unique (CNTS), multi- paroi des nanotubes ou des feuilles de graphène carbone) les PLIs peuvent interagir avec l'azote des cinq anneaux de cations à base d'imidazolium par des interactions π -cations. [121] Les PLIs peuvent disperser ces nanostructures de carbone. Alternativement, les monomères LIs peuvent être polymérisés dans le mélange LIs/CNT, la génération d'un gel polymère ayant une teneur élevée de nanotubes de carbone et une haute conductivité électrique[122].

I. 13. 6. Autres applications

Plusieurs groupes ont étudié la préparation de la cellulose/PLIs composites grâce à la solubilité de la cellulose dans les monomères LI[133]. L'application d'un autre élément intéressant de PLI vient à leur potentiel pour être un des matériaux hybrides organiques-inorganiques induit par l'utilisation du contre-anion tel que FeCl₄-ce qui donne des propriétés magnétiques.[114] Récemment, d'autres domaines tels que les matériaux absorbant les micro-ondes, [114] capteurs et un ADN vecteurs[120] ont été étudiés en utilisant les PLIs

I. 14. Conclusion

L'emploi de liquides ioniques permet une réelle amélioration des réactions que ce soit au niveau de la sélectivité du produit formé ou bien de la réactivité des espèces. De plus dans la majorité des cas les sels fondus employés sont recyclables et réutilisables.

Cependant puisqu'ils sont à la fois solvant et catalyseur, ils sont utilisés en quantité assez importante. Ils doivent donc être facilement accessibles du point de vue coût et quantité. C'est pour cela que la plupart des liquides ioniques employés dans ces réactions présentent une structure classique : un noyau cationique de type imidazolium (avec des chaînes latérales de différentes longueurs mais ne possédant pas de fonctions spécifiques telles qu'un alcool, un acide ou autre) et un anion le plus souvent fluoré.

Les Liquides Ioniques [LI] à température ambiante forment une nouvelle classe de matériaux, prometteurs dans des applications diverses. Les avantages que les LI soulèvent par rapport aux autres liquides moléculaires ou sels fondus résident dans la facilité à changer leurs propriétés intrinsèques en jouant sur la nature chimique de la combinaison [cation-anion]. Cependant, on n'est pas encore près à prédire les propriétés d'un LI en connaissant uniquement sa composition chimique. Par conséquent, nous avons fait des expériences de diffraction de rayons-x et de neutrons, complétées par une série de simulations de dynamiques moléculaires sur une famille de LI à bases de cations d'alkyl methylimidazolium et d'anion Bromure. Ainsi, en changeant la longueur de la chaîne alkyl, nous avons comparé la structure et la dynamique de trois LI de chaînes ethyl, butyl et hexyl. La comparaison des résultats structuraux obtenus par la simulation avec ceux des rayons-x donnèrent complète satisfaction.

Références

- [01]. T. Gutel Submitted Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique, 29 Oct 2007, p,16.
- [02]. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7852-7872.
- [03]. Fonseca, G. S.; Scholten, J. D.; Dupont, J. *Synlett* 2004, 1525-1528.
- [04]. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 3263-3269.
- [05]. Fonseca, G. S.; Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 847-853. 06.Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A* 2006, 248, 10-16.
- [07]. Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 301, 193-204.
- [08]. Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* 2006, 13, 32-39.
- [09]. Migowski, P.; Teixeira, S. R.; Machado, G.; Alves, M. C. M.; Geshev, J.; Dupont, J. *J. Electron Spectrosc.* 2007, 156-158, 195-199.
- [10]. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 13011-13020.
- [11]. Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 1404-1412.
- [12]. Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 3734-3740.
- [13]. Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15876-15882.

- [14]. Parvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2615-2665.
- [15]. Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [16]. Ott, L. S.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 8382-8393.
- [17]. Ott, L. S.; Finke, R. G. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1075-1100.
- [18]. Aiken, J. D., III; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A* 1999, 145, 1-44.
- [19]. Boennemann, H.; Nagabhushana, K. S. *Colloidal nanoparticles in catalysis*; CRC Press LLC: Mullheim an der Ruhr, 2006.
- [20]. Chaudret, B. *Topics in Organometallic Chemistry* 2005, 16, 233-259.
- [21]. Philippot, K.; Chaudret, B. *C. R. Chimie* 2003, 6, 1019-1034.
- [22]. D.F. Evans, A. Yamouchi, G.J. Wei, V.A. Bloomfield, *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 3537
- [23]. C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 2627
- [24]. D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forthyth, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4164
- [25]. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, New-York, 2003
- [26]. R.S. Varma, V.V. Namboodiri, *Chem. Commun.* 2001, 643
- [27]. P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168
- [28]. N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J-A; Andersen, *Chem. Commun.* 1998, 2341
- [29]. J. Robinson, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 323
- [30]. J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263
- [31]. B. Gilbert, Y. Chavin, H. Olivier, F ; DiMarco-Vantiggelen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 3867
- [32]. Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* 1995, 25, 26

- [33]. G.W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8716
- [34]. J. S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Chem. Commun. 1994, 299
- [35]. J. Harmand, Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques, 30 mai 2008, p.34.
- [36]. N.A. Mentshutkin, Phys. Chem., 1890, 6, 41
- [37]. http://en.wikipedia.org/wiki/Finkelstein_reaction
- [38]. J. Harmand, Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques, 30 mai 2008, p.35,36,37.
- [39]. K.W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, J. Mol. Catal. A, 2001, 175, 285
- [40]. K.R. Seddon, A. Stark, M-J. Torres, Pure Appl. Chem., 2000, 72, 2275
- [41]. A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, J.H. Davis Jr., R.D. Rogers, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, Chem. Comm., 2001, 135
- [42]. <http://sciences-physiques.ac-montpellier>
- [43]. D. Tien Dat Développement de Nouveaux Sels d'imidazolium : Application du Milieu Cristal Liquide Ionique pour la Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la Préparation des Nanoparticules d'Or Anisotropes, p.6.
- [44]. A. Messadi, Thèse de doctorat: Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux, 2013, Université de Reims champagne-ardenne, France
- [45]. J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, Discuss. Faraday Soc., 1951, 11, 55.
- [46]. T. K. Sau, A. Pal, N. R. Jana, Z. L. Wang and T. Pal, J. Nanopart. Res., 2001, 3, 257
- [47]. M.A. Ratner, D.F. Shriver, Chem. Rev., 1988, 88, 109
- [48]. A.M. Christie, S.J. Lilley, E. Staunton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, Nature, 2005, 433, 50
- [49]. A. Reiche, T. Steurich, B. Sandner, P. Lobitz, G. Fleischer, Electrochim. Acta, 1995, 40, 2153

- [50].D.R.MacFarlane, J.Sun, P.Meakin, P.Fasoulopoulos, J.Hey, M.Forsyth, *Electrochim. Acta*, 1995, 40, 2131
- [51].M.Forsyth, D.R.MacFarlane, P.Meakin, M.E.Smith, T.J.Bastow, *Electrochim. Acta*, 1995, 40,2343
- [52].A.Noda, M.Watanabe, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 1265
- [53].S.Washiro, M.Yoshizawa, H.Nakajima, H.Ohno; *Polymer*, 2004, 45, 1577
- [54].H.Nakajima, H.Ohno, *Polymer*, 2005, 46, 11499
- [55].M.Yoshizawa, H.Ohno, *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 1723
- [56].H.Ohno, *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 1407
- [57].Julie harmand, Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques université Paul Verlaine – Metz,2008,p.54,
- [58]. M. Destarac, « On the critical role of RAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization », *Polymer Reviews*, vol. 51, n°2, p. 163–187, 2011.
- [59].S. Perrier et P. Takolpuckdee, « Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*,vol.43, n°22, p.5347–5393, 2005
- [60]. G. Moad, E. Rizzardo, et S. H. Thang, « Living radical polymerization by the RAFT process—a third update », *Australian Journal of Chemistry*, vol. 65, n°8, p. 985–1076, 2012
- [61]. G. Moad, E. Rizzardo, et S. H. Thang, « End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition–fragmentation–chain transfer (RAFT) polymerization », *Polymer International*, vol. 60, n°1, p. 9–25, 2011
- [62]. K. Matyjaszewski et J. Xia, « Atom transfer radical polymerization », *Chemical reviews*, vol. 101, n°9, p. 2921–2990, 2001.
- [63]. K. Matyjaszewski, « Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives », *Macromolecules*, vol. 45, n°10, p. 4015–4039, 2012.
- [64]. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, et T. Higashimura, « Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)

ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization », *Macromolecules*, vol. 28, n°5, p. 1721–1723, 1995.

[65]. A. Debuigne, J.-R. Caille, et R. Jérôme, « Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate », *Angewandte Chemie*, vol. 117, n°7, p. 1125–1128, 2005.

[66]. C. J. Hawker, A. W. Bosman, et E. Harth, « New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations », *Chemical Reviews*, vol. 101, n°12, p. 3661–3688, 2001.

[67]. C. W. Bielawski et R. H. Grubbs, « Living ring-opening metathesis polymerization », *Progress in Polymer Science*, vol. 32, n°1, p. 1–29, 2007

[68]. CH.Yassine , Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques, 2017, p.55,

[69]. H. He, M. Zhong, B. Adzima, D. Luebke, H. Nulwala, et K. Matyjaszewski, « A simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly (ionic liquid) s », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n°11, p. 4227–4230, 2013.

[70]. F. Li, F. Cheng, J. Shi, F. Cai, M. Liang, et J. Chen, « Novel quasi-solid electrolyte for dye-sensitized solar cells », *Journal of Power Sources*, vol. 165, n°2, p. 911–915, 2007.

[71]. Y. Zhang, L. Zhao, P. K. Patra, D. Hu, et J. Y. Ying, « Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives », *Nano Today*, vol. 4, n°1, p. 13–20, 2009.

[72]. D. Tien dat Développement de Nouveaux Sels d'imidazolium : Application du Milieu Cristal Liquide Ionique pour la Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la Préparation des Nanoparticules d'Or Anisotropes, Université de Montréal 2017, p.56.

[73]. R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, n°1, p. 208–212, 2004.

[74]. M. Hirao, K. Ito, et H. Ohno, « Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n°8, p. 1291–1294, 2000.

- [75]. D. Batra, S. Seifert, L. M. Varela, A. C. Liu, et M. A. Firestone, « Solvent-Mediated Plasmon Tuning in a Gold-Nanoparticle–Poly (Ionic Liquid) Composite », *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n°8, p. 1279–1287, 2007.
- [76]. S. Patachia, G. Savin, C. Luca, et C. Beldie, « Study of some properties of poly (N-vinyl imidazole) partially quaternized with n-butyl bromide aqueous solutions », *European polymer journal*, vol. 38, n°6, p. 1121–1127, 2002.
- [77]. G. Zhang, X. Liu, B. Li, et Y. Bai, « Free-radical solution copolymerization of the ionic liquid monomer 1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide with acrylonitrile », *Journal of applied polymer science*, vol. 112, n°6, p. 3337–3340, 2009.
- [78]. J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, et D. L. Gin, « Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 46, n°16, p. 5397–5404, 2007.
- [79]. J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, et Y. Shen, « Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly (ionic liquid) s », *Polymer*, vol. 46, n°26, p. 12460–12467, 2005.
- [80]. J. Kadokawa, M. Murakami, et Y. Kaneko, « A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n°2, p. 493–498, 2008.
- [81]. G. Hizal, U. Tunca, S. Aras, et H. Mert, « Air-stable and recoverable catalyst for copper-catalyzed controlled/living radical polymerization of styrene; In situ generation of Cu (I) species via electron transfer reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, n°1, p. 77–87, 2006.
- [82]. S. Ding, H. Tang, M. Radosz, et Y. Shen, « Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl) ethyl methacrylate tetrafluoroborate », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, n°22, p. 5794–5801, 2004.
- [83]. B. Yu, F. Zhou, H. Hu, C. Wang, et W. Liu, « Synthesis and properties of polymer brushes bearing ionic liquid moieties », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n°2, p. 487–494, 2007.

- [84]. D. Batra, D. N. Hay, et M. A. Firestone, « Formation of a biomimetic, liquid-crystalline hydrogel by self-assembly and polymerization of an ionic liquid », *Chemistry of Materials*, vol. 19, n°18, p. 4423–4431, 2007.
- [85]. L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n°23, p. 5192–5200, 2001.108.
- [86]. M. Yoshizawa et H. Ohno, « Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity », *Electrochimica Acta*, vol. 46, no10, p. 1723–1728, 2001.87 J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Chem Commun 1998, 1765 », CrossRef| CAS| Web of Science® Times Cited, vol. 1113.
- [88]. G. J. Kemperman, T. A. Roeters, et P. W. Hilberink, « Cleavage of aromatic methyl ethers by chloroaluminate ionic liquid reagents », *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2003, n°9, p. 1681–1686, 2003.
- [89]. K.-I. Seno, S. Kanaoka, et S. Aoshima, « Synthesis and LCST-type phase separation behavior in organic solvents of poly (vinyl ethers) with pendant imidazolium or pyridinium salts », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, n°17, p. 5724–5733, 2008.
- [90]. J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, et Y. Shen, « Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly (ionic liquid) s », *Polymer*, vol. 46, n°26, p. 12460–12467, 2005.
- [91]. Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, K. A. Lyssenko, D. G. Golovanov, I.A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, et M. R. Buchmeiser, « Conductive polymer electrolytes derived from poly (norbornene) s with pendant ionic imidazolium moieties », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, n°1, p. 40–51, 2008.
- [92]. P. G. Mineo, L. Livoti, M. Giannetto, A. Gulino, S. L. Schiavo, et P. Cardiano, « Very fast CO₂ response and hydrophobic properties of novel poly (ionic liquid) s », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, n°46, p. 8861–8870, 2009.
- [93]. R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, no2, p. 299–304, 2005.

- [94]. T. Sato, S. Marukane, T. Narutomi, et T. Akao, « High rate performance of a lithium polymer battery using a novel ionic liquid polymer composite », *Journal of power sources*, vol. 164, n°1, p. 390–396, 2007.
- [95]. M. Watanabe, S. Yamada, et N. Ogata, « Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridinium halide and aluminium chloride », *Electrochimica acta*, vol. 40, n°13, p. 2285–2288, 1995.
- [96]. S. Xiao, X. Lu, et Q. Lu, « Photosensitive polymer from ionic self-assembly of azobenzene dye and poly (ionic liquid) and its alignment characteristic toward liquid crystal molecules », *Macromolecules*, vol. 40, n°22, p. 7944–7950, 2007.
- [97]. A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meazza, H. Grande, et D. Mecerreyes, « Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes », *Journal of Power Sources*, vol. 188, n°2, p. 558–563, 2009.
- [98]. M. Li, L. Yang, S. Fang, et S. Dong, « Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature », *Journal of membrane science*, vol. 366, n°1, p. 245–250, 2011.
- [99]. W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, et H. Ohno, « Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n°13, p. 2614–2619, 2006.
- [100]. A. Szyllabel-Godala, S. Madhavan, J. Rudziński, M. H. O’Leary, et P. Paneth, « Nitrogen and deuterium kinetic isotope effects on the Menshutkin reaction », *Journal of physical organic chemistry*, vol. 9, no1, p. 35–40, 1996.
- [101]. Q. Liu, M. H. Janssen, F. van Rantwijk, et R. A. Sheldon, « Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations », *Green Chemistry*, vol. 7, n°1, p. 39–42, 2005.
- [102]. CH.Yassine , Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques, 2017, p.57
- [103]. E. Bezdushna et H. Ritter, « Microwave and ionic liquids: inverse temperature dependence of viscosity in aqueous medium of grafted copolymers », *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, no9, p. 516–521, 2009.
- [104]. H. Chen, J.-H. Choi, D. Salas-de la Cruz, K. I. Winey, et Y. A. Elabd, « Polymerized ionic liquids: the effect of random copolymer composition on conduction », *Macromolecules*, vol. 42, no13, p. 4809–4816, 2009.

- [105]. K. Matsumoto, B. Talukdar, et T. Endo, « Methacrylate-based ionic liquid: radical polymerization/copolymerization with methyl methacrylate and evaluation of molecular weight of the obtained homopolymers », *Polymer Bulletin*, vol. 66, n°2, p. 199–210, 2011.
- [106]. J. harmand, *Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ionique*, Université Paul Verlaine – Metz, 2008, p87.
- [107]. A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, et Y. S. Vygodskii, « Polymer ionic liquids: synthesis, design and application in electrochemistry as ion conducting materials », *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*, p. 203–298, 2010.
- [108]. J. harmand, *Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ionique*, Université Paul Verlaine – Metz, 2008, p88
- [109]. R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, et D. Mecerreyes, « Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices », *Electrochemistry communications*, vol. 8, n°3, p. 482–488, 2006.
- [110]. M. D. Green, D. Wang, S. T. Hemp, J.-H. Choi, K. I. Winey, J. R. Heflin, et T. E. Long, « Synthesis of imidazolium ABA triblock copolymers for electromechanical transducers », *Polymer*, vol. 53, n°17, p. 3677–3686, 2012.
- [111]. M. Hamed, L. Herlogsson, X. Crispin, R. Marcilla, M. Berggren, et O. Inganäs, « Fiber-Embedded Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors for e-Textiles », *Advanced materials*, vol. 21, n°5, p. 573–577, 2009.
- [112]. J. Tang, M. Radosz, et Y. Shen, « Poly (ionic liquid) s as optically transparent microwave-absorbing materials », *Macromolecules*, vol. 41, n°2, p. 493–496, 2008.
- [113]. J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, et W. Sun, « Isothermal carbon dioxide sorption in poly (ionic liquid) s », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n°20, p. 9113–9118, 2009.
- [114]. C. Yassine, *Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques*, 2017, p.60.
- [115]. E. Bezdushna et H. Ritter, « Microwave and ionic liquids: inverse temperature dependence of viscosity in aqueous medium of grafted copolymers », *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, n°9, p. 516–521, 2009

- [116]. J. E. Bara, E. S. Hatakeyama, D. L. Gin, et R. D. Noble, « Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n°10, p. 1415–1420, 2008.
- [117]. C. Yassine, *Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques*, 2017, p.61.
- [118]. Y. Xiong, Y. Wang, H. Wang, R. Wang, et Z. Cui, « Novel one-step synthesis to cross-linked polymeric nanoparticles as highly active and selective catalysts for cycloaddition of CO₂ to epoxides », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, n°3, p. 1486–1493, 2012.
- [119]. X. Mu, J. Meng, Z.-C. Li, et Y. Kou, « Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n°27, p. 9694–9695, 2005.
- [120]. T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, et T. Aida, « Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes », *Science*, vol. 300, n°5628, p. 2072–2074, 2003.
- [121]. X. Bo, J. Bai, J. Ju, et L. Guo, « Highly dispersed Pt nanoparticles supported on poly (ionic liquids) derived hollow carbon spheres for methanol oxidation », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n°20, p. 8360–8365, 2011.
- [122]. J. Yuan, C. Giordano, et M. Antonietti, « Ionic liquid monomers and polymers as precursors of highly conductive, mesoporous, graphitic carbon nanostructures », *Chemistry of Materials*, vol. 22, n°17, p. 5003–5012, 2010.
- [123]. T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, et T. Aida, « Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes », *Science*, vol. 300, n°5628, p. 2072–2074, 2003.
- [124]. S. H. Hong, T. T. Tung, T. Y. Kim, K. S. Suh, et others, « Preparation of single-walled carbon nanotube (SWNT) gel composites using poly (ionic liquids) », *Colloid and Polymer Science*, vol. 288, n°9, p. 1013–1018, 2010.
- [125]. C. Yassine, *Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques*, 2017, p.62.

- 126.R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « New organic dispersions of conducting polymers using polymeric ionic liquids as stabilizers », *Macromolecular rapid communications*, vol. 26, n°14, p. 1122–1126, 2005.
- [127].R. Marcilla, C. Pozo-Gonzalo, J. Rodríguez, J. A. Alduncin, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « Use of polymeric ionic liquids as stabilizers in the synthesis of polypyrrole organic dispersions », *Synthetic metals*, vol. 156, n°16, p. 1133–1138, 2006.
- [128]. C. Pozo-Gonzalo, R. Marcilla, M. Salsamendi, D. Mecerreyes, J. A. Pomposo, J. Rodríguez, et H. J. Bolink, « PEDOT: Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium) dispersions as alternative materials for optoelectronic devices », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, no9, p. 3150–3154, 2008.
- [129]. T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, et K. S. Suh, « Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Derived from Poly (ionic liquid) for the Use as Hole-Injecting Material in Organic Light-Emitting Diodes », *Macromolecular rapid communications*, vol. 30, n°17, p. 1477–1482, 2009.
- [130].H. Chen et Y. A. Elabd, « Polymerized ionic liquids: solution properties and electrospinning », *Macromolecules*, vol. 42, n°9, p. 3368–3373, 2009.
- [131].C. Pan, L. Qiu, Y. Peng, et F. Yan, « Facile synthesis of nitrogen-doped carbon–Pt nanoparticle hybrids via carbonization of poly ([Bvim][Br]-co-acrylonitrile) for electrocatalytic oxidation of methanol », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no27, p. 13578–13584, 2012.
- [132].J. Yuan, H. Schlaad, C. Giordano, et M. Antonietti, « Double hydrophilic diblo

copolymers containing a poly (ionic liquid) segment: controlled synthesis, solution property, and application as carbon precursor », *European Polymer Journal*, vol. 47, no4, p. 772–781, 2011.

[133]. T. gutel, les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de reaction catalytique, universite claudes bernard - lyon 1, 2007,p,102.

Chapitre II
Elaboration des nouveaux
liquides ioniques

II.1. Introduction

Les LI sont des liquides formes généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt du a leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. En particulier, il est envisageable de créer des LI sur mesure pour des applications particulières en combinant des cations et anion spécifiques. LIs fonctionnalisés qui sont incorporés avec un ou plusieurs groupes fonctionnels ont des structures spéciales et beaucoup d'intérêts dans de nombreux domaines de recherche tels que la synthèse chimique, la science de séparation et de l'électrochimie. Ils peuvent également être utilisés comme éléments de dopage des polymères

d'un autre part Les polymères électrolytes constituent un domaine de recherche très actif depuis le début des années 1980 et trouvent des applications allant des batteries au lithium rechargeables aux écrans électrochromes flexibles et aux vitrages intelligents des polymères ont également été dopés avec des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium: la conductivité de ces composés est située aux alentours de 1mS.cm⁻¹.

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à la Synthèse de deux nouveaux liquides ioniques, le Iodure et dihydrogénophosphate de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium.

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

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon le schéma réactionnel suivant :

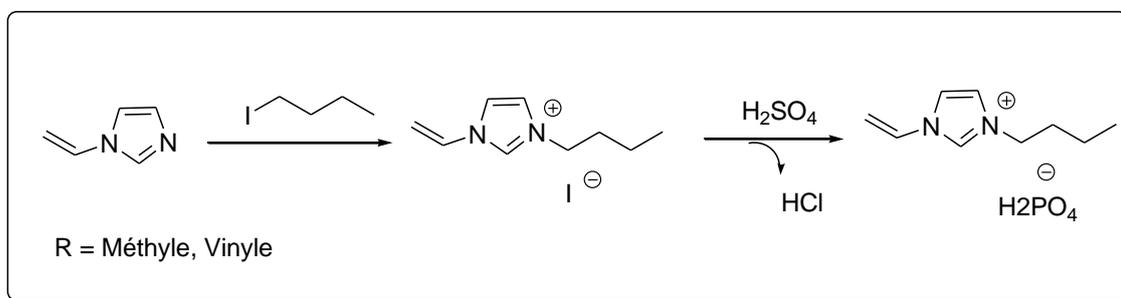


Fig.II.1. Schéma de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium

II.2.1. Réactifs et matériaux

Les réactifs utilisés dans cette étude sont 1-Vinylimidazole 99%, 1-iodobutane 99%, l'acétonitrile, l'éther diéthylique (99%), dichlorométhane, acide sulfurique. Tous ces réactifs sont utilisés sans aucune autre purification.

II.3. Synthèse et caractérisation de iodure de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium

Un mélange équimolaire de 1-iodobutane (10 mmol, 1,13ml) et de 1-Vinylimidazole (10 mmol, 1ml) est porté à 80°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique

II.3.1. 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.

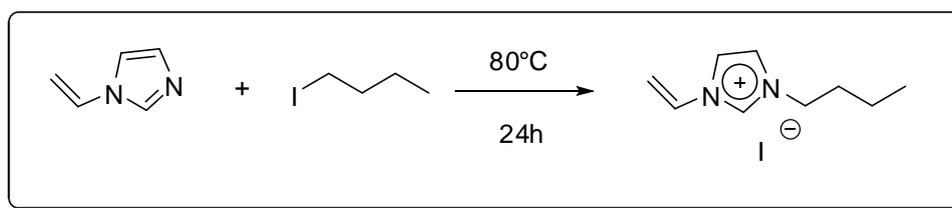


Fig. II.2. Réaction de quaternisation

Rendement: 98%

Apparence: solide beige

II.3. 2. 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 mm 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.

II.3.2. 1. Les résultats de RMN

Les détails des spectres sont donnés ci-dessous

RMN ^1H (400 MHz, D_2O): $\delta = 9.05$ (s, 1H, H-3) 7.77 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.52 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.12 (t, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.44 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.41 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.70 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 4.23 (t, 2H, NCH_2); 3.94 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 01 (q, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) (**Figure.II.3**).

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) : $\delta = 128.3$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 124.1 (C-4); 119.5 (C-5); 119.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 119.4 49.7 (NCH_2) ; 36.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 31.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) ; 18.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) 12.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) (**Figure.II.4**).

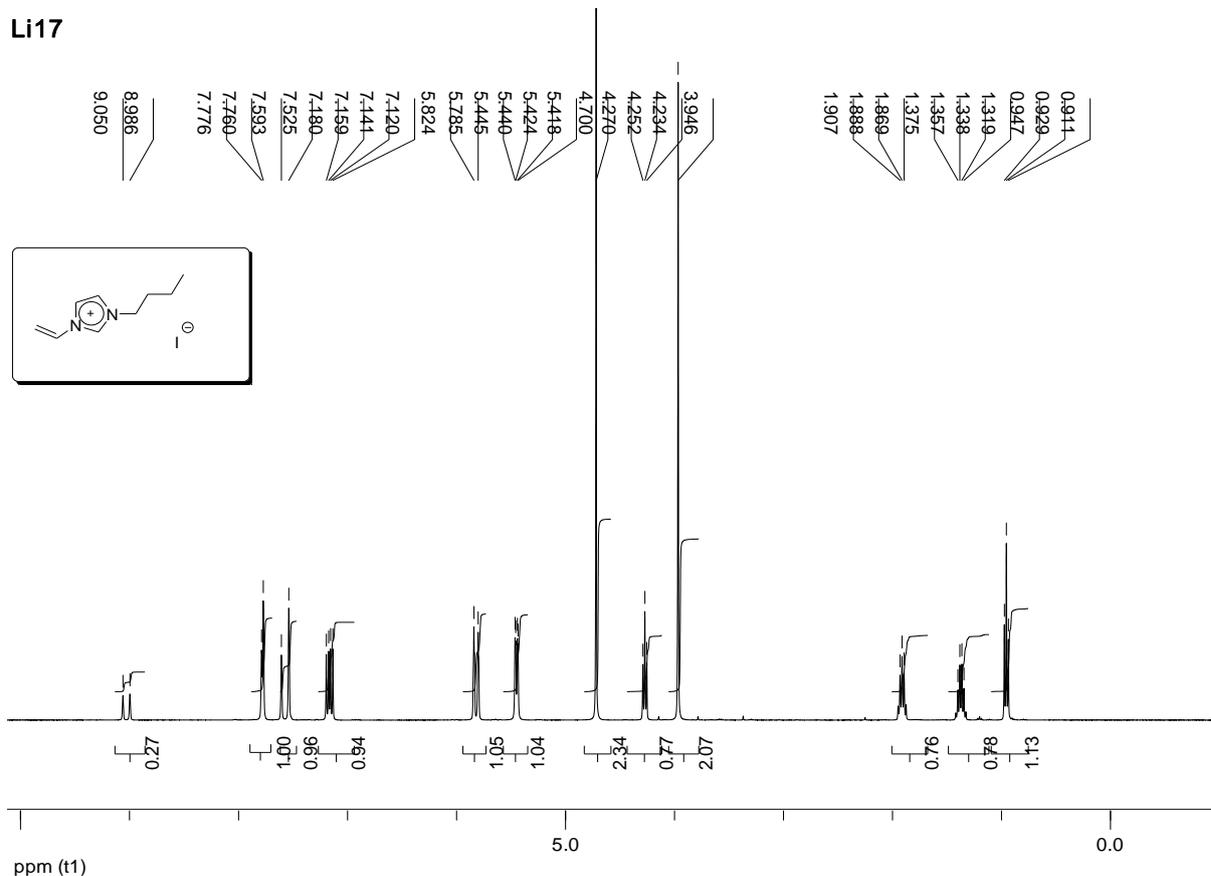
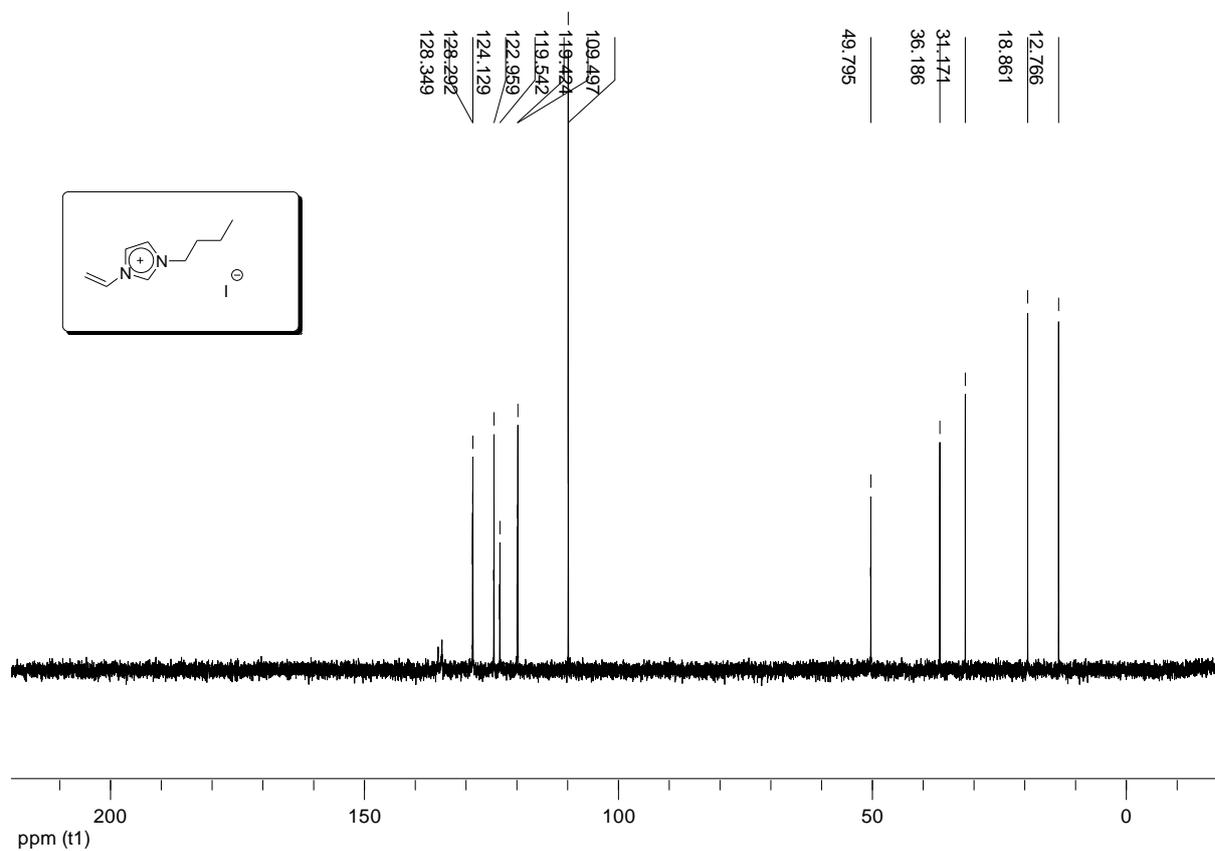


Figure.II.3. Spectre RMN ^1H du $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\Gamma^-]$ dans D_2O

Li17

**Figure.II.4.** Spectre RMN¹³C du [C₄H₉VIM⁺][I⁻] dans D₂O

Solvant	Solubilité
H₂O	Soluble
Dichlorométhane (DCM)	Insoluble
Méthanol (MeOH)	Soluble
Dioxane	Insoluble
Tétrahydrofurane (THF)	Insoluble
Toluène	Insoluble
Diméthylformamide (DMF)	Insoluble

Tableau. II.1. Test de solubilité du [C₄H₉VIM⁺][I⁻]

II.4.Conclusion

Dans cette partie expérimentale, nous avons préparé nouveaux liquides ioniques et tels que le iodure de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium a partire de 1-iodobutane et de 1 Vinylimidazole Tous ces composés ont été caractérisés par des mesures spectroscopiques de RMN¹H et ¹³C. pour confirmer leurs structures chimiques.

**Chapitre III Etude des
propriétés diélectriques des
nouveaux liquides
ioniques**

III.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 est connu comme résistance électrique du matériau, mais si cette tension appliquée est variable le rapport 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].

III.2.Dispositif expérimental

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.

III.2.1. Cas du iodure de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium

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

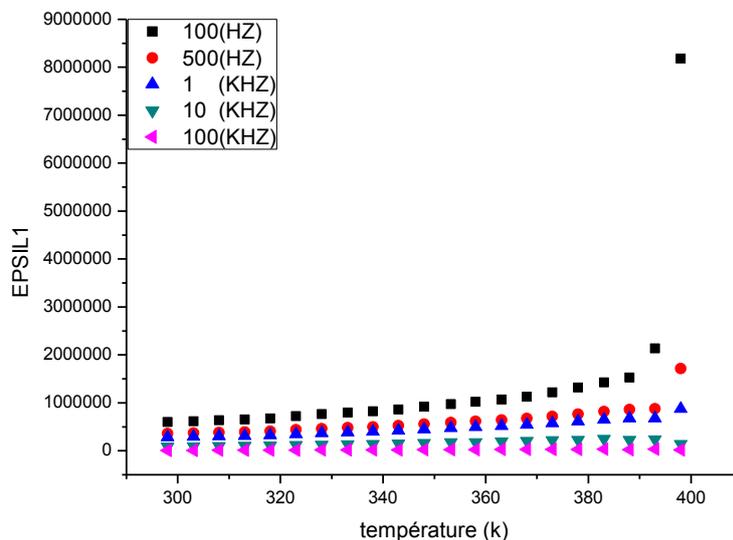


Figure.III .1. Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[C_4H_9VIM^+][I^-]$

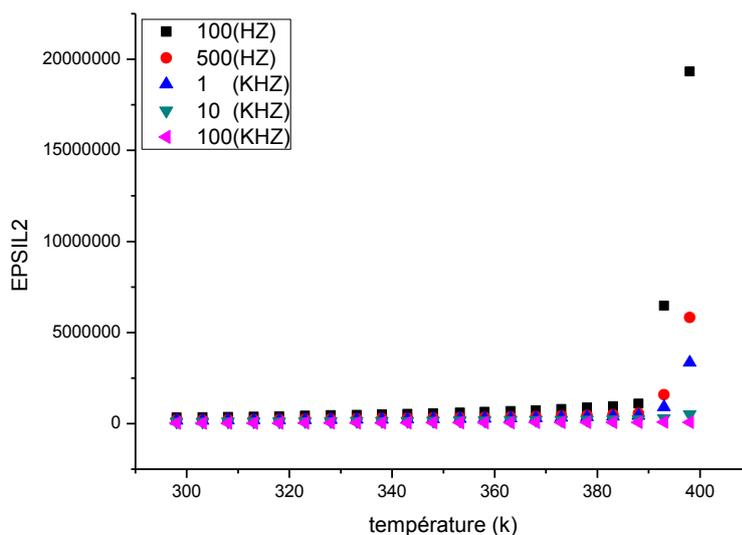


Figure.III.2 Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[C_4H_9VIM^+][I^-]$

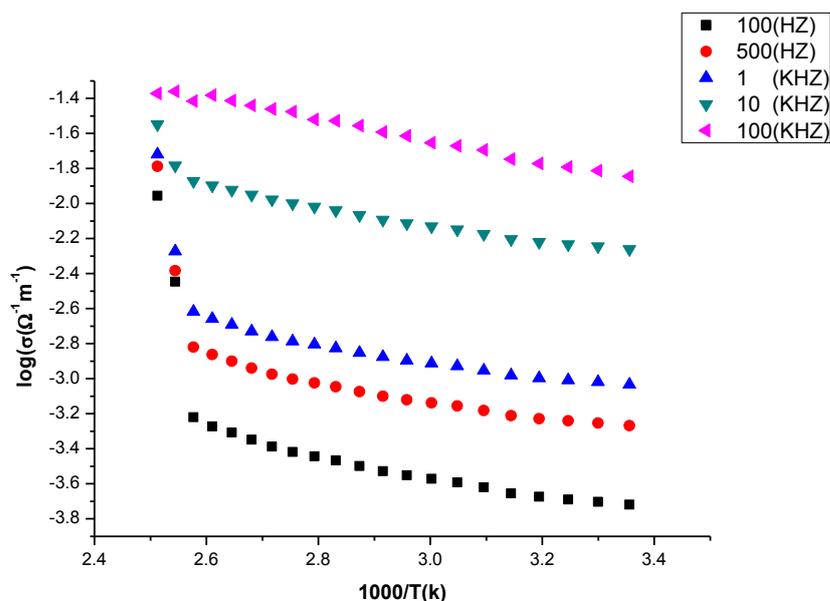


Figure.III.3. Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C4H9VIM}^+][\text{I}^-]$

A partir des deux figures (**Figure.III.1**) (**Figure.III.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 de *1-(butyl)-3-Vinylimidazolium* pour les 5 fréquences, (**Figure.III.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 0,206 eV. Pour les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

III.2.2. Cas du dihydrogénophosphate de 1-(butyl)-3-Vinylimidazolium

Les (Figure 4,5 et 6) 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

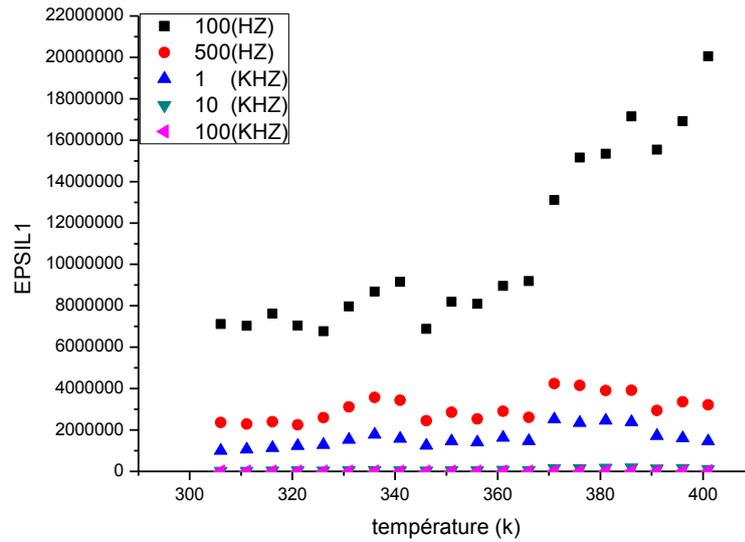


Figure.III.4. Variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\text{I}^-]$

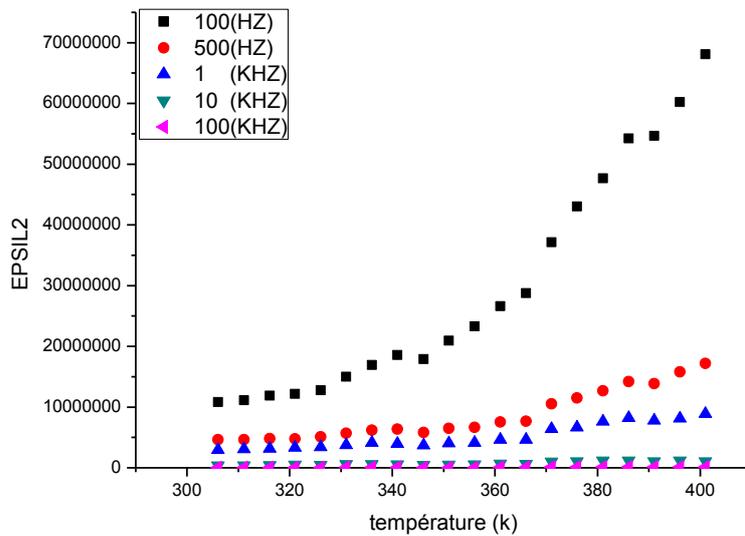


Figure.III.5. Variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

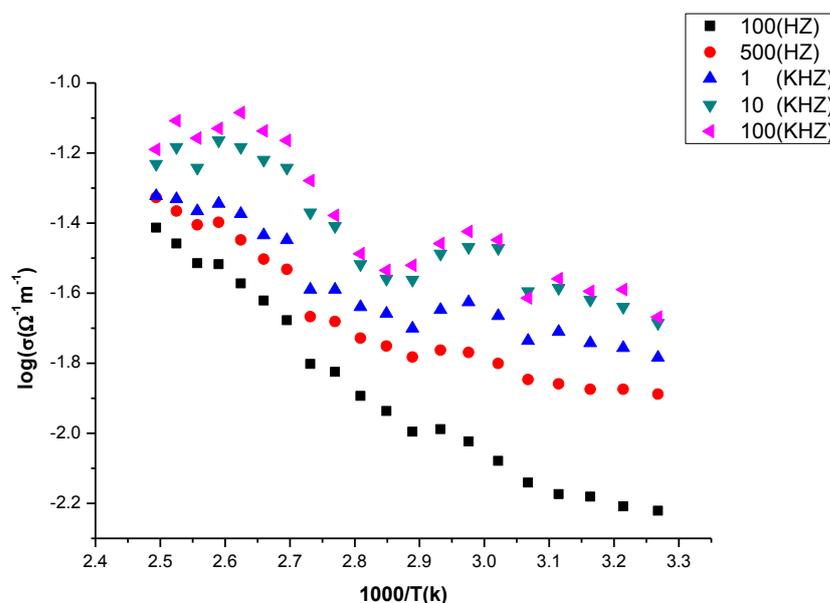


Figure.III. 6. Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. $[\text{C}_4\text{H}_9\text{VIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

A partir des deux figures (**Figure.III.4**) (**Figure.III. 5**), 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 de dihydrogénophosphate de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium pour les 5 fréquences, (**Figure.III.6**), a été jugée très élevée entre la température ambiante et 400 k. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0,206 eV. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

III.3.Conclusion

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 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.

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.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les liquides ioniques ont fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années. Leurs propriétés particulières (stabilité thermique et chimique, faible pression de vapeur, conductivité ionique élevée...) ne sont pas étrangères à ce phénomène ni les applications possibles ou supposées que permettent ces composés hors du commun.

Cependant en ce qui concerne les liquides ioniques possédant une fonction polymérisable dans leur chaîne latérale, peu de molécules sont actuellement décrites. Or l'utilisation de tels composés pour la préparation d'un nouveau type de polymère-gel électrolyte en fait un sujet de recherche de choix.

Le travail réalisé se divise en deux parties. Dans la première partie, on a synthétisé deux nouveaux liquide ionique le Iodure et dihydrogénophosphate de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium à base de imidazolium ,la 2^{ème} partie Le liquide ionique obtenu à été caractérisé par spectroscopie RMN

Une comparaison a été réalisée concernant les mesures diélectriques d'iodure de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium et dihydrogénophosphate de 1- (butyl)-3-Vinylimidazolium

nous remarquons une augmentation importante de la permittivités relatives réelle, et imaginaire pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, la température du début de fusion

et aussi que la conductivité a été jugée très élevée.

Abstract

Les travaux décrits dans cette thèse se sont axés au tout début sur la synthèse des liquides ioniques à base de imidazolium.

Nous avons présenté les différentes familles de liquides ioniques avec leurs propriétés générales et leurs procédés de synthèse. Ils sont le plus souvent utilisés comme solvants ou comme électrolyte grâce à leur grande conductivité. Les combinaisons entre cations et anions pour former de nouveaux liquides ioniques sont presque infinies, ce qui permet la réalisation de liquides ioniques à tâches spécifiques. Les perspectives d'applications sont alors très nombreuses.

La première partie de notre travail s'est donc axée sur la mise au point d'une synthèse simple et rapide, facilitant.

nous avons préparé deux nouveaux liquides ioniques le Iodure et dihydrogénophosphate de 1-(butyl)-3-Vinylimidazolium.

Pour compléter ces travaux de recherche il sera nécessaire d'effectuer des analyses et études Supplémentaires

Tous ces composés ont été caractérisés par des mesures spectroscopiques de RMN¹H et ¹³C. pour confirmer leurs structures chimiques et 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.