



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de Tissemsilt

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du

Diplôme de Master académique en

Filière: **Chimie**

Spécialité: **Chimie moléculaire**

Présentée par: **Maatoug Imene**

Thème

**ETUDE STRUCTURELLE DE
(L'IODURE ,HYDROGENUSULFATE ET
DIHYDROGENOPHOSPHATE)
DE METHYLENE BIS – METHYLE IMIDAZOLIUM**

Soutenu le, 31MAI 2023

Devant le Jury :

Bouchetta Abess	Président	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
Chaker yassin	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Kaas Sidahmed	co- Encadreur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt
Bidaoui Mourad	Examineur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2022-2023







Remerciement

Tout d'abord, je rendon grâce à ALLAH, lui qui m'a permis d'être bien pour faire ce travail du début jusqu'à la fin. Je remercie mes parents respectifs pour leur soutien durant notre parcours de formation. Je tiens à remercier l'encadreur de mémoire, le Dr chaker yassine maître de conférences de l'université de Tissemsilt, et Co-encadreur. Dr Kaas Sid Ahmed qui m'a guidé par ses orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche, qui m'a laissé la liberté dont j'avais besoin. Je ne peux que lui être reconnaissant surtout pour ses qualités intellectuelles et humaines. . Je tiens également à remercier le membre du jury Dr bidaoui et Dr bouchetta pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance. Enfin, je tiens également à remercier tous les professeurs du Département des Sciences de la Matière pour leur contribution à ma formation tout au long du parcours académique, ainsi qu'à mes camarades et amis pour leur aide précieuse.



Dédicaces

Je dédie du fond de mon cœur ce mémoire:

A Ma très chère mère

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier
comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me
guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de
force pour affronter les différents obstacles.*

A Mon très cher père

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et
m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon
affection.*

*Je n'oublie pas tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta
gentillesse sans égal*

*A mon cher mari mustapha ton soutien moral et matériel, ta
gentillesse sans égal*

*A mes très chers frères Taher, Nouredine et Kamel et leurs
femmes*

A ma chère sœur Manel et leurs enfants je t'aime

*A mes chers camarades et amis pour leur aide précieuse
{Amira, khouloude, Amel, Asma, Fatiha, Hakim}.*

Imene



Sommaire

	page
<i>Remerciements</i>	I
<i>Dédicaces</i>	II
<i>Liste des figures</i>	III
<i>Liste des tableaux</i>	IV
<i>Abréviations et symboles utilisés</i>	V
<i>Introduction générale</i>	2
<i><u>Chapitre I: Généralité sur liquides ioniques</u></i>	
I.1.Introduction.....	06
I.2.Définition des liquides ioniques.....	06
I.3.Structure des liquides ioniques.....	08
I.3.1. définition les Cations.....	08
I.3.2.définition les anions.....	09
I.3.3. Nomenclature et acronymes des Lis.....	11
I.4.Les LIs à travers l’Histoire.....	12
I.5. Synthèse des liquides ioniques.....	13
I.5.2 Réaction d’échange d’anion.....	16
I.5. a. Traitement par un acide de Lewis.....	16
I.5.b.Métathèse anionique.....	16
I.5.c. Purification et impureté des Lis.....	18
I.6. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	19
I.6.1. Propriétés thermiques.....	19
I.6.a. Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion.....	19
I.6.b.Température de décomposition.....	21
I.6.2.La densité.....	22
I.6.3.La Viscosité.....	23
I.6.4.Solubilité.....	25
I.6.5. La volatilité.....	26
I.6.6. La Polarité.....	26
I.6.7. Propriété électrochimique des liquides ioniques.....	27
I.6.7.1.Conductivité.....	27
I.6.7.2.Stabilité électrochimique.....	27
I.6.8.Toxicité et dangers.....	28
I.7.Application des liquides ioniques.....	28
I.7.1.Application en électrochimie.....	29
I.7.2.Applications en synthèse organique et en catalyse.....	30
I.7.3.Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l’analyse.....	30
I.7.4.Extraction liquide – liquide.....	30
I.7.5.Application en chimie analytique.....	30

I.7.6. Application en chimie pharmaceutique.....	31
I.8.CONCLUSION.....	31
Référence.....	32

Chapitre II: liquides ioniques dicationiques.

II.1.Introduction.....	40
II. 1. 1. Liquides ioniques dicationiques homoanioniques.....	41
II .1. a. Liquides ioniques dicationiques symétriques (gémés).....	41
II. 1. 1. b. Liquides ioniques dicationiques dissymétriques.....	41
II. 1. 2. Liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques.....	41
II . 2. Synthèse des Liquides ioniques dicationiques.....	42
II.2. 1. Méthodes utilisées pour la synthèse.....	42
II. 3. Propriétés des liquides ioniques di cationiques.....	49
II. 4. Applications des liquides ioniques dicationiques.....	51
II. 4. 1. Matériel de séparation.....	51
II .4. 2. Catalyseur.....	52
Conclusion.....	56
Références Bibliographiques.....	57

Chapitre III : Partie Expérimentale.

III.1 Introduction.....	63
III.2. Réactifs et matériaux.....	63
III.3. Synthèse et caractérisation des phases liquides ioniques dicationiques.....	63
III.3.1.Synthèse du l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium.....	63
III.3.2. Synthèse du: di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-methyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).....	65
III.3.2.1. Purification.....	66
III.3.3. Synthèse du di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3methyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	66
III.3.3.1. Purification.....	67
III.4.Appareillage.....	68
III.4.1.Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.....	68
III.4.1.1. Principe de la méthode.....	68
III.4.1.1.1.Caracterisation de Diiodure de 1-méthylène bis(3-methyl imidazolium)	69
III.4.1.1.2.Caracterisation de di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-methyl imidazolium).....	70
III.4.1.1.3.Caracterisation de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3methyl imidazolium).....	71
III.4.2.La spectroscopie infrarouge.....	71
III.4.2.1. Principe.....	72
III.4.2.2.Analyse par spectroscopie.....	72
III.4.2.2.a. Influence du choix de l'anion sur le comportement vibrationnel des liquides ioniques Dicationique.....	72
III.4.2.2.b.Étude en spectroscopie FTIR/ATR des liquides ioniques dicationique($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) et ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$) et ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	73

2èmePartie: Etude quelques propriétés des liquide ioniques dicationique

III.5. Introduction.....	75
III.5.1.Conductivité.....	75

III.5.2. La Viscosité.....	75
III.6.CONCLUSION.....	79
Référence bibliographique.....	80

Chapitre IV : activité antioxydant

IV.1. Généralités sur l'effet antioxydant.....	82
IV.1.1. Stress oxydant.....	82
IV.1.1.1. Conséquences du stress oxydant.....	83
IV.1.1.2. Les maladies liées au stress oxydatif.....	84
IV.1.2. Les radicaux libres.....	84
IV.1.3 Activité antioxydante.....	85
IV.1.3.1 Définition des Antioxydants.....	85
IV.1.3.2 Types d'antioxydants.....	85
IV.1.3.2.1 Antioxydants naturels.....	85
IV.1.3.2.2 Antioxydant synthétiques.....	85
IV.1.3.3 Rôle des antioxydants.....	86
IV.1.3.4 l'analyse de l'activité antioxydant.....	86
IV.2 Etude de l'activité antioxydants.....	86
IV.2.1 Test de DPPH.....	86
IV.2.1.1 Principe.....	86
IV.2.1.2 Mode opératoire.....	87
IV.2.1.3 Détermination du pourcentage d'inhibition.....	87
IV.3.1 Test de FRAP.....	88
IV.3.1.1 Principe.....	88
IV.3.1.2 Mode opératoire.....	88
IV.4 Expression des résultats.....	89
IV.5 Test DPPH.....	89
IV.6 Test de Frap.....	91
IV.7 conclusion.....	93
Référence Bibliographique.....	95

Chapitre V : Etude théorique de Liquide ionique.

V.1.Introduction.....	98
V.2.les méthodes de la modélisation moléculaire.....	98
V.2.1.Logicie GaussView.....	99
V.2.2.LogicielGaussian.....	99
V.2.2.1.Définition de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	100
V.2.2.2.Fonctionnelle hybride B3LYP.....	101
V.2.2.3. Base 6-311G.....	101
V.3.Méthode de calcul.....	101
V.3.1.La géométrie de liquide ionique.....	102
V.3.2.Spectroscopie RMN 1H et 13C.....	108
V.3.2.2.Spectroscopie d'IR.....	110
Référence bibliografique.....	114
Conclusion générale.....	116
Résumé.....	118

Chapitre I : Généralité sur liquides ioniques

Figure .I.1. Les LIS, un sous-ensemble des sels fondus.....	7
Figure .I.2. Cations des liquides ioniques les plus utilisés.....	7
Figure .I.3. Le chlorure de sodium (à gauche solide à température ambiante et ne fond qu'à 800 °C).	8
Figure .I.4. Structure chimique des cations des LIs.....	9
Figure .I.5. Quelques exemples d'anions des LIs.....	10
Figure .I.6. Schéma représentatif imidazolium.....	11
Figure .I.7. Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques.....	13
Figure .I.8. voies de synthèse en deux étapes pour un sel de type 1,3-dialkyl-imidazolium.....	14
Figure .I.9. Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium.....	14
Figure .I.10. Diverses applications des liquides ioniques.....	29

Chapitre II: liquides ioniques dicationiques.

Figure .II.1. Classification et structures des LIDs.....	42
Figure .II.2. Le protocole de la synthèse et la structure générale des liquides ioniques.....	42
Figure .II.3. Synthèse de LIDs à base d'imidazolium (Réaction de quaternisation).....	43
Figure .II.4. Réaction d'échange de l'anion.....	43
Figure .II.5. Processus de synthèse de bromure de 1,4-bis(3-tetradecylimidazolium-1-yl)butane.....	44
Figure .II.6. Structure asymétrique à base d'imidazolium et d'ammonium.....	44
Figure .II.7. Le protocole de la synthèse et la structure générale de $[M(CH_2) IM_2^+]$	45
Figure .II.8. Le protocole de la synthèse, la structure générale de $M(CH_2) IM_2^+[2NTf_2^-]$	46
Figure .II.9. Schéma de synthèse générale de LIDs à base de piperidinium.....	47
Figure .II.10. Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales butyle ou méthyle.....	48
Figure .II.11. Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales décyle.....	48
Figure .II.12. Structure de dibromure de LIDs synthétisés par Guglielmer et al.....	49
Figure .II.13. Structure of dicationic ILs by a) Fang et al. b) Chang et al.....	54
Figure .II.14. Structure of dicationic ILs by a) Aghabarari et al. b) Ghiaci et al.....	54

Chapitre III : Partie Expérimentale.

Figure .III.1. synthèse d'iodeure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium).....	63
Figure .III.2. les produits utilisé avec montage de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$).....	64
Figure .III.3. purification de ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$).....	64
Figure .III.4. d'iodeure de méthylène bis-méthyle imidazolium.....	65
Figure .III.5. Synthèse du di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyle).....	65
Figure .III.6. montage du synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).....	65
Figure .III.7. étuve.....	66
Figure .III.8. di-(hydrogenosulfate).....	66
Figure .III.9. Synthèse du di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3-méthyle imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	66
Figure .III.10. montage de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	67
Figure .III.11. di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3-méthyle imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	67
Figure .III.12. Agilent Cary 630 FTIR.....	72
Figure .III.13. les trois spectres IR de ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$), ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$), ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$) dans la région 550-4000.....	73
Figure .III.14. Viscosimètre.....	76
Figure .III.15. les trois spectres viscosité de ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$), ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$), ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	

Chapitre IV : activité antioxydant

Figure .IV.1. Le déséquilibre entre la production des radicaux libres (oxydants) et les	83
Figure .IV.2. Conséquences du stress oxydant.....	83
Figure .IV.3. Radical libre.....	84
Figure .IV.4. Action des antioxydants sur les radicaux libres.....	85
Figure .IV.5. Mécanisme de réduction du radical libre DPPH par un antioxydant.....	86
Figure.IV.6. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques ($2I^-$) en utilisant le test du DPPH.....	87
Figure.IV.7. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques ($H_2PO_4^-$) en utilisant le test du DPPH.....	88
Figure.IV.8. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) en utilisant le test du DPPH.....	89
Figure.IV.9. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques ($2I^-$) en utilisant le test du FRAP.....	89
Figure.IV.10. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques ($H_2PO_4^-$) en utilisant le test du FRAP.....	90
Figure.IV.11. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) en utilisant le test du FRAP.....	90
Figure.IV.12. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) et liquide ionique pli-d-br en utilisant le test DPPH.....	91
Figure.IV.13. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques ($2I^-$) en utilisant le test du FRAP.....	92
Figure.IV.14. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) en utilisant le test du FRAP.....	92
Figure.IV.15. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) et liquide ionique pli-d-br en utilisant le test DPPH.....	93
Figure.IV.16. Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) et liquide ionique pli-d-br en utilisant le test DPPH.....	94

Chapitre V : Etude théorique de Liquide ionique.

Figure .V.1. Page principale du logiciel Gaussian.....	100
Figure .V.2. les Structures moléculaires de liquide ionique dicationique de ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$) optimisées en gaussien visualisée en GaussView.....	102
Figure .V.3. les Structures moléculaires de liquide ionique dicationique de ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$), dicationique optimisées en gaussien visualisée en GaussView.....	104
Figure .V.4. les Structures moléculaires de liquide ionique dicationique, dicationique de ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$) optimisées en gaussien visualisée en GaussView.....	106
Figure .V.5. spectre IR de ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$).....	112
Figure .V.6. spectre IR de ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).....	112
Figure .V.7. spectre IR ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	113

Chapitre I : Généralité sur liquides ioniques.

Tableau .I.1. Exemple d'anions de LI.....	10
Tableau .I.2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations	11
Tableau .I.3. Exemples de liquides ioniques préparés par métathèse anionique.....	18
Tableau .I.4. Températures de fusion de quelques liquides ioniques.....	21
Tableau .I.5. Les valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques.....	22
Tableau .I.6. Densité de quelque LIs.....	23
Tableau .I.7. Viscosité de quelques liquides ioniques.....	24
Tableau .I.8. La miscibilité dans l'eau et quelques solvant organiques de certains liquides ioniques.....	25

Chapitre II: liquides ioniques dicationiques

Tableau .II.1. Conditions de réaction utilisées pour la synthèse de bromures LIDs à base de pipéridinium	47
---	----

Chapitre III : Partie Expérimentale

Tableau .III.1. Les réactifs utilisés dans cette étude.....	63
Tableau III.2. Test de solubilité.....	68
Tableau .III.3. résultats de RMN 1H de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$).....	69
Tableau .III.4. Résultats de RMN13C de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$).....	69
Tableau .III.5. résultats de RMN 1H de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).....	70
Tableau .III.6. résultats de RMN 13C de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).....	70
Tableau .III.7. résultats de RMN 1H de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	71
Tableau .III.8. résultats de RMN 13C de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	71
Tableau .III.9. les bandes FTIR/ ATR observées et leur assignation pour les échantillons $[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$, $[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$, ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$), (vw=very weak ; w=weak ; m= medium, s= strong ; sh =shoulder , str=stretch, δ = deformation ; bend= bending deformation ω = wagging : ρ = rocking; s=symmetric; as; antisymmetric).....	74
Tableau .III.10. les trois valeurs de viscosité de ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$), ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$), ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	77

Chapitre V : Etude théorique de Liquide ionique

Tableau .V. 1. z matrix DE ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$)	103
Tableau .V.2. z matrix de ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).....	105
Tableau .V.3. z matrix de ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$).....	107
Tableau .V.4. Les résultats de RMN 1H.....	109
Tableau .V.5. Les résultats de RMN 13C.....	109
Tableau .V.6. résultats IR.....	111

Listes des Abréviations

LIs : Liquides Ioniques

A : Absorbance

PF6-: Hexafluorophosphate T : transmittance(%)

Cl-: chlorure I₀: intensité de la lumière initiale

NTF2-: Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide I: intensité de la lumière

IM: Imidazole

ACN : Acétonitrile Acet : Acétone

THF : Tetrahydrofurane

EtOAc : Acétate d'éthyle

LIDs : liquides ioniques dicationiques

MO : micro-ondes

HSO₄ : hydrogénosulfate

2H₂PO₄ : di-(dihydrogenophosphate

EMIM+: N-Ethyl-3-méthylimidazolium

BMIM: N-Butyl-3-methyl imidazolium

T_g: température de transition vitreuse

THF: Tetrahydrofurane

IR: Infrarouge

T_f: température de fusion

RMN : Résonance magnétique nucléaire T_d : température de dégradation

LPME: Microextraction en phase liquid

DFT : théorie de la fonctionnelle de la haute pression densité

IRTF: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Mol : mole

mmol : Millimole

°C : Degré Celsius

K: Kelvin

g : Gramme

ml: Millilitre

MHz: Mégahertz

Hz: Hertz

T : Température

M : Masse molaire

d : Densité

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle



Introduction générale

Introduction générale :

La chimie est une branche fondamentale des sciences qui étudie la matière, ses propriétés, sa composition et ses transformations. Elle joue un rôle essentiel dans notre compréhension du monde qui nous entoure, L'objectif principal de la chimie est de comprendre la structure des substances et les interactions entre les atomes et les molécules qui les composent. Elle explore également les mécanismes des réactions chimiques Prendre en compte les moyens de préserver l'environnement, Le concept de chimie verte est défini en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John Warner, de l'EPA, « Environmental Protection Agency » La chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement.

De plus, l'utilisation continue de grandes quantités de solvants organiques en tant que milieu réactionnel est une préoccupation majeure dans l'industrie chimique d'aujourd'hui. Les effets délétères remarquables de ces solvants sur la santé humaine la sécurité et l'environnement, Par conséquent Cependant, les liquides ioniques sont de nouveaux solvants qui ne présentent pas ces inconvénients. Ils pourraient, d'une part, remplacer la phase organique, supprimant ainsi les risques d'inflammation et la toxicité. D'autre part, en facilitant le retraitement, dans cette mémoire, Nous avons fait une étude des liquides ioniques et de ce qui leur est lié, puisque Le terme « liquides ioniques » est couramment utilisé pour les sels ayant un point de fusion en dessous de 100 °C. La grande variété des différents cations et anions disponibles confère aux liquides ioniques leurs propriétés uniques, ce qui permet de les utiliser pour de nombreuses applications. Par exemple, les liquides ioniques ont une pression de vapeur négligeable, ils ne sont pas inflammables, ont une capacité de solvation élevée pour différents matériaux, une large fenêtre électro-chimique, une stabilité thermique élevée et ils restent liquides dans une plage de température élevée.[1]

Les liquides ioniques sont de deux types: monocationiques et dicationiques, ce dernier type étant le plus important, car le nombre de combinaisons possibles entre cations et anions dans les liquides ioniques dicationiques (LIDs) est plus grand que dans les Lis monocationiques [2],Les liquides ioniques dicationiques présentent un sous ensemble de la famille de liquides ioniques composés d'un dication et deux monoanions, ces derniers ont suscités un intérêt croissant au cours des dernières années et la gamme d'application dans lesquelles ils sont étudiés est en constante expansion.

En comparaison avec les liquides ioniques classiques, les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques peuvent être ajustées en modifiant la longueur et le type de chaînes reliant les têtes cationiques ainsi que le type de cation. Ceci pourrait à son tour donner lieu à des liquides ioniques dicationiques symétriques ou dissymétriques. Ils ont de nombreuses applications surtout dans les batteries et les piles combustibles. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce mémoire qui vise à synthétiser de nouveaux liquides ioniques dicationiques et leur caractérisation.

Afin d'avoir une meilleure connaissance.

- le chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques

-Le chapitre II : de cette mémoire vise à identifier les liquides ioniques dicationiques en fournissant des informations générales sur ces composés, leurs différentes voies de synthèse et leurs propriétés par rapport aux liquides ioniques classiques. Nous pouvons également conclure ce chapitre en citant quelques exemples d'applications des liquides ioniques dicationiques.

-le chapitre III : qui est divisé en deux parties:

Une première partie : comprend la démarche de la partie expérimentale de ce travail, une explication des méthodes caractérisations, RMN et IR.

Deuxième partie : l'étude des applications des liquides ioniques dicationiques (conductivité et viscosité).

-le chapitre IV : l'étude des applications des liquides ioniques dicationiques antioxydants.

Dans le dernier chapitre V : l'étude théorique.

Est Pour terminer, la conclusion générale.

Référence bibliographique:

[1] B. Haddad, these de doctorat: Nouveaux liquides ioniques Bis-Piperidinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique, chimie 2012, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès, Algérie.

[2] M Claros, H. R. Galleguillos, I Brito, and T. A. Graber, J. Chem. Engin 2012. 57, No. 8, 2147-2152



Chapitre I

Généralité sur liquides ionique

I.1.Introduction:

La première étude dans laquelle la recherche a été initiée est directement liée aux sels fondus traditionnels à haute température et Il était instable dans l'air et dans l'eau. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point. Sensible à la stabilité chimique des LIs, ce qui a permis d'étendre leurs champs d'application à tous les domaines En chimie, les LI sont désormais utilisés en synthèse et en catalyse ainsi que pour l'extraction liquide-liquide.

Le nombre croissant d'études académiques s'accompagne d'une disponibilité commerciale associée à Astuce pour la maîtrise du réglage fin. [1]

Les LIs sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques. [2]

Les propriétés physico-chimiques de LIs telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électronique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur. [3]

I.2.Définition des liquides ioniques:

Les liquides ioniques LIS ont des noms différents (sels fondus), (Figure I.1), (sel liquide organique) ou (liquides ioniques à température ambiante), Ils se composent de charges positives (cation) et négative (anion) liés par des interactions électrostatiques. [4-5], ils sont différents Le nom a à voir avec les propriétés qui les distinguent des sels fondus traditionnels comme le NaCl, par exemple leur capacité à agir comme solvant à une certaine température environnement ou ses fortes interactions intermoléculaires [4]. LIs se compose d'un cation organique commun et d'un anion organique ou Cations inorganiques, généralement volumineuses et asymétriques, la plupart Systèmes traditionnels à base d'aromatiques, par exemple (Figure I.2): les Alkylpyrrolidiniums [6], alkylpyridiniums et imidazoles.[7-8]

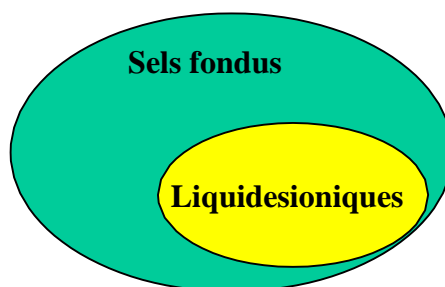


Figure I.1: Les LIS, un sous-ensemble des sels fondus [10]

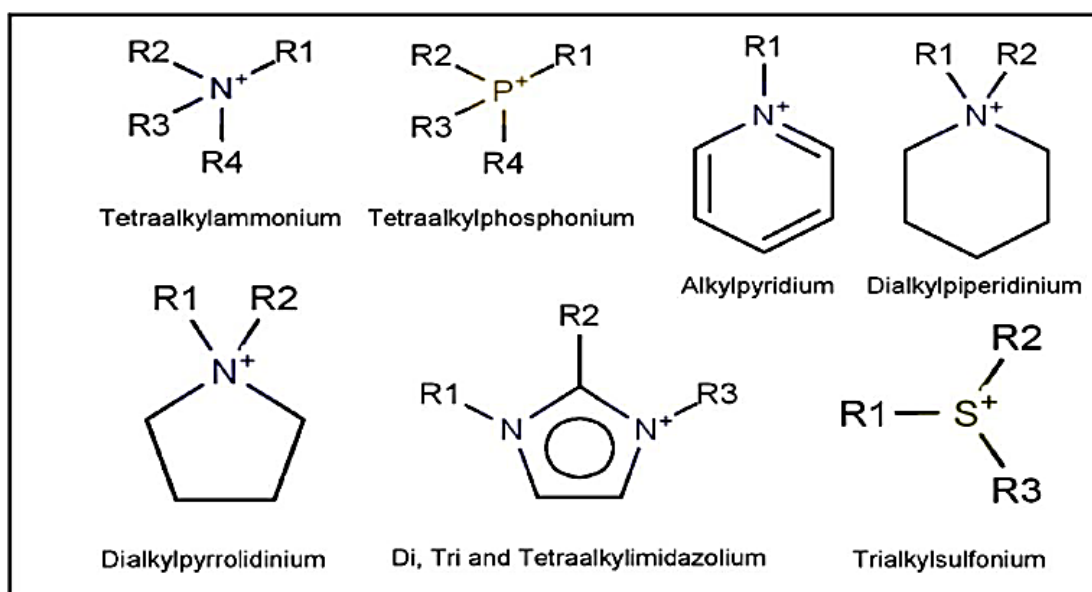


Figure I.2: Cations des liquides ioniques les plus utilisés. [10]

Cependant, il n'est pas considéré comme d'autres sels solides qui s'accumulent. Les LIS forment parfaitement une structure cristalline, constituée d'ions qui ne se combinent pas bien ensemble, permettant la libre circulation, permettant ainsi au sel de prendre la propriété de couler.

Il peut être considéré comme une mer de dessins animés incapables de s'organiser en une structure très régulière, tout en maintenant de solides associations les uns avec les autres. [9]

Comme nous l'avons déjà dit, les liquides ioniques sont, bien sûr, des sels liquides, pas comme les autres sels fondus avec une température de fusion inférieure à 100 °C. (Fixé arbitrairement en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (figure I.3). L'usage est constitué le plus souvent d'un cation organique, il se lie à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cation/anion possibles sont très nombreuses (>10⁶ et en constante évolution. [10])



Figure I. 3: Le chlorure de sodium (à gauche solide à température ambiante et ne fond qu'à 800 °C), le LI à droite ([hmim][PF6]), est liquide à température ambiante [97]

I.3. Structure des liquides ioniques:

Les liquides ioniques se composent de la combinaison d'un cation et d'un anion, présentant ainsi des variations de structures tant au niveau des anions que des cations.

I.3.1. définition les Cations :

En général, les cations coïncidents sont abondants et asymétriques. la plupart Les plus traditionnels sont les sels d'ammonium quaternaire ou les sels d'ammonium quaternaire tels que

Tétraalkylammonium ou tétraalkylphosphonium mais de nombreux LI sont à base de des systèmes hétérogènes comme les alkylpyrrolidinium, les triazolium ou encore Alkylpyrrolidinium. Les plus étudiés sont divers sels d'imidazolium substitués atomes d'azote et de carbone. (Figure 4)

De plus, une série de cations fonctionnels ont récemment été développés

En particulier les cations avec les groupes aminés [11], les alcools ou les éthers, les acides [12-13]

Carboxyliques ou esters, [14] thiols, [15] phényle et allyle, [16-19] alcènes [20-21] ou encore nitriles [22-23] Bientôt disponible

Des cations spiralés ont également été synthétisés. [24 -26]

D'une façon générale, les liquides ioniques les plus répandus présentent des cations de type sulfonium, phosphonium, ammonium, pyrrolidinium, pyrazolium, triazolium, oxazolium, thiazolium, pyridinium, et imidazolium.

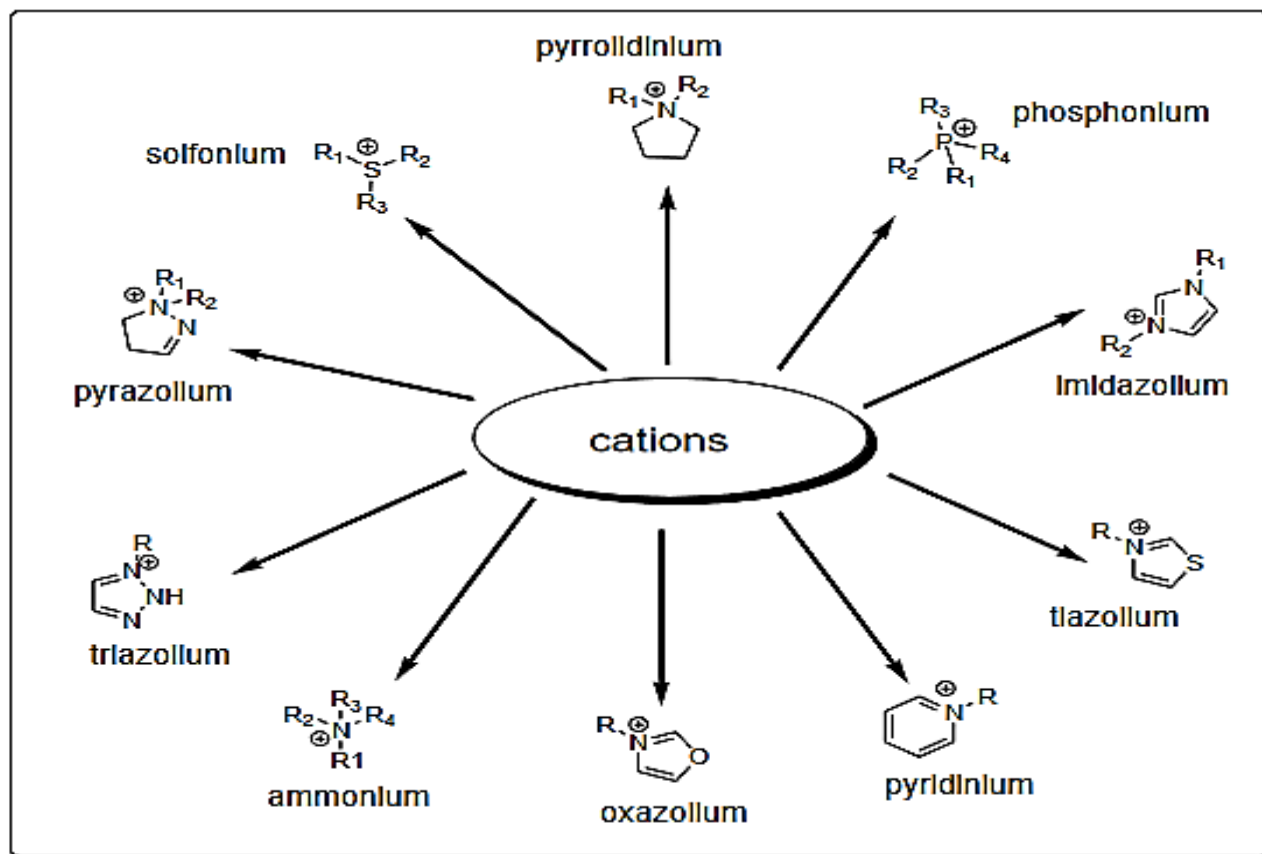


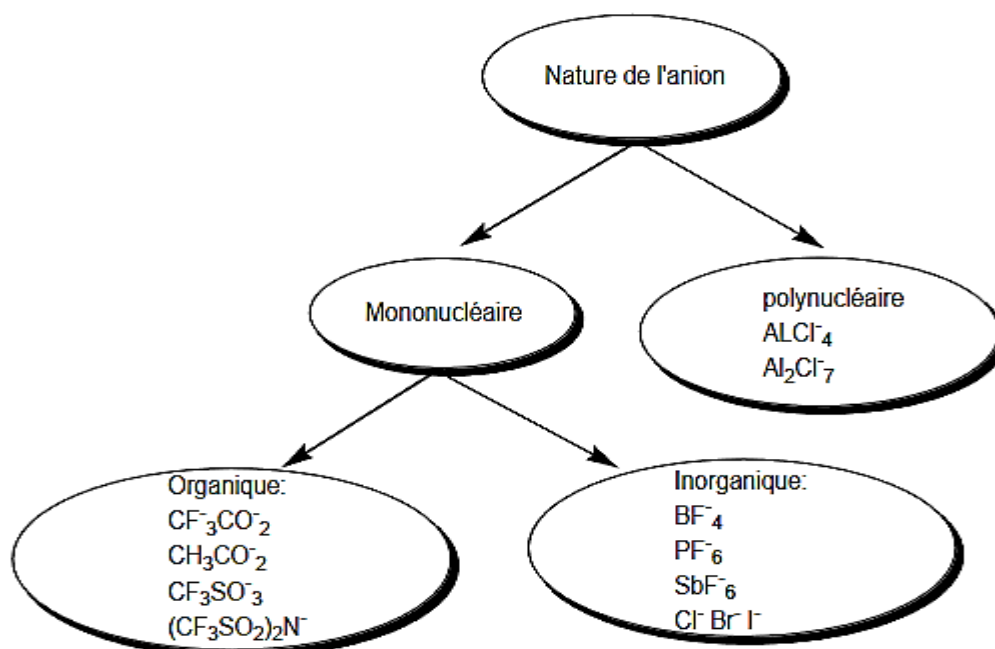
Figure I.4: Structure chimique des cations des Lis. [99]

I.3.2.définition les anions :

Les anions utilisés étaient soit inorganiques, soit organiques (tableau 1). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) sont largement utilisés en chimie organique ou les organométalliques confèrent la solubilité souhaitée aux espèces ioniques A base de nombreux sels liquides. Comme pour les anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) présentent un grand intérêt, notamment en catalyse organométallique. Dérivés d'acides sulfoniques (Figure I.5): CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également largement étudiés pour leur stabilité thermique et leur faible capacité de coordination. D'autres anions aux propriétés spécifiques ont été développés récemment, comme les anions chiraux [27-28] ou les anions fonctionnalisés avec des nitriles [29], des hydroxy borates [30] ou des bases de Lewis [31]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques ont également été étudiés. [32-33 -35]

Tableau I.1. Exemple d'anions de LI [10]

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

**Figure .5:** Quelques exemples d'anions des LIs. [99]

Les liquides ioniques peuvent être classés en trois groupes en fonction de la nature des anions qui les composent. Tout d'abord, il y a les anions polynucléaires, le plus souvent le chlorure d'aluminium (Cl⁻/AlCl₃), qui sont associés à la classe de liquides ioniques appelée "première génération". Ensuite, on trouve les anions mononucléaires inorganiques tels que les halogénures (Cl⁻, Br⁻, etc.), le nitrate (NO₃⁻), l'hexafluorophosphate (PF₆⁻) et le tétrafluoroborate (BF₄⁻). Enfin, il y a les anions mononucléaires organiques comme le trifluorométhanesulfonate (Tf) (ou triflate) et le dicyanamide (N(CN)₂⁻). Les anions (BF₄⁻) et (PF₆⁻) sont largement utilisés en chimie. Les anions (BF₄⁻) et (PF₆⁻) sont couramment utilisés en chimie organique et organométallique en raison de leur capacité à conférer une solubilité

souhaitée aux espèces ioniques. Ces anions sont à la base de la formation de nombreux sels liquides.

Les liquides ioniques à base d'imidazolium se caractérisent par leur stabilité thermique élevée (supérieure à 400°C) et leurs points de fusion bas. Ces propriétés sont principalement attribuées à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline. [36]

I.3.3. Nomenclature et acronymes des Lis:

Le tableau suivant présente la dénomination des cations imidazolium (R1 R2 R3 IM) utilisés par la suite:

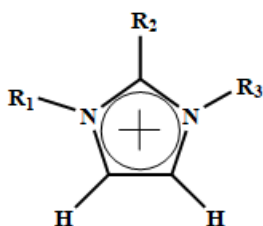


Figure .I.6. Schéma représentatif imidazolium. [81]

Tableau .I.2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums [81]

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

Pour la suite, les anions bis (trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluorométhylsulfonate seront respectivement désignés par NTf₂ et OTf.

I.4. Les LIs à travers l'Histoire:

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, a été synthétisé au XIX^e siècle par Friedel et son métier en 1914 sous la forme de la fameuse "huile rouge" observée dans une de leurs réactions. La même année, Walden décrit le nitrate d'éthylammonium, qui a un point de fusion de 12 °C et s'avère ainsi être l'ancêtre des liquides ioniques à température ambiante (LI) (RTLS, pour liquides ioniques à température ambiante). [9] Pendant la Première Guerre mondiale, lors de la recherche de nouveaux explosifs. [37]. Les scientifiques ne prêtent pas assez d'attention à cette découverte, c'est juste Quarante ans plus tard, l'apparition du LIS a reçu son premier brevet. d'abord La synthèse de LIS à base d'ions chloroaluminate permet un dépôt électrostatique à basse température La température de l'aluminium a été développée par Hurley et al. 1951 [38]. ce Les chloroaluminates constituent la première génération de LIS. Dans les années 1970 et 1980, Ces LIs sont principalement utilisés dans le domaine de l'électrochimie. C'est une avancée importante, mais les fluides à base de chloroaluminate, qu'ils soient Se compose de cations pyridinium ou imidazolium, est très sensible à l'eau et hydrolyse. Une autre étape consiste à préparer des LI stables à l'air, qui sont La préparation est simple et ne nécessite aucune précaution particulière. Préparation de 1-éthyl-3- Le tétrafluoroborate de méthylimidazolium liquide ionique correspondant à ces conditions est Publié par WILKES et al. 1992. [39]. C'est à partir de ces derniers travaux qu'est né l'intérêt pour les LI, à la fois La perspective de l'industrie est plus grande que la perspective fondamentale. Bientôt, de nombreux LI Dérivés de cations dialkylimidazolium en changeant la forme et La nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il y a donc Un grand nombre de LI de la famille des dialkylimidazolium, où Propriétés physicochimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peut être ajustée en fonction des objectifs recherchés. UN Cependant, constante: la pression de vapeur est encore très faible par rapport à tous Solvants organiques. Il apparaît alors que l'intérêt pour ces nouveaux solvants s'étend bien au-delà Au-delà de la fabrication de batteries thermiques, elles ouvrent de nouvelles voies Synthèse organique et inorganique, catalyse, méthodes de séparation, électrometallurgie, procédés métallurgiques et matériaux [40-41-42].

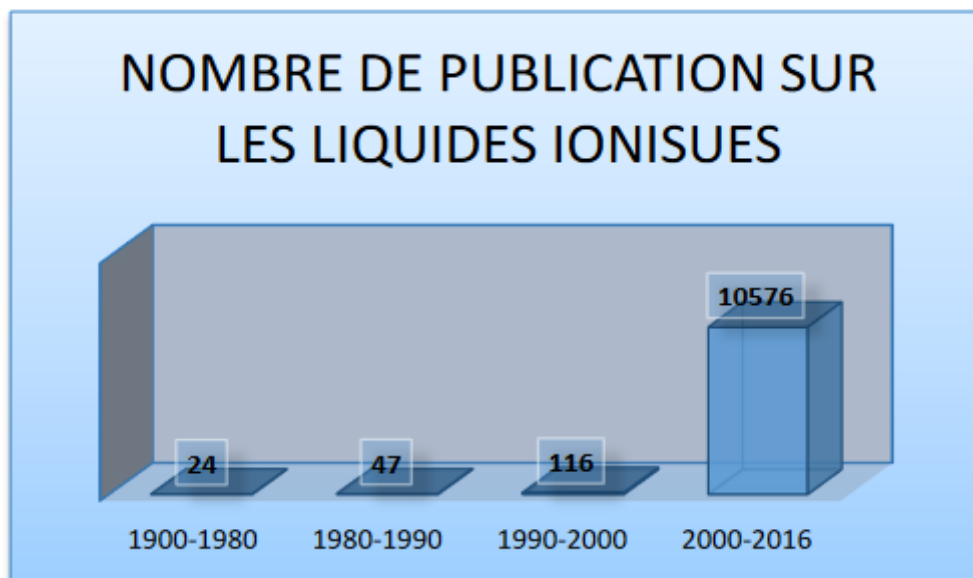


Figure.I.7: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques [97]

Dans sa thèse de doctorat en 2007, Yannis François mentionne qu'il existe environ cinq cents liquides ioniques. Cependant, selon une estimation de Seddon et al.

Le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million. [43]

1.5. Synthèse des liquides ioniques:

L'histoire des liquides ioniques remonte à la préparation du nitrate d'éthylammonium en 1914, comme nous l'avons déjà mentionné dans l'histoire. Ce composé a été obtenu en ajoutant de l'acide nitrique concentré à l'éthylamine, suivi d'une distillation pour éliminer l'eau et obtenir un sel liquide pur à température ambiante. [44] Les protons sont souvent utilisés comme matières premières pour la préparation de liquides ioniques, mais cette méthode ne permet pas d'obtenir une grande quantité de sel utile. Le chlorhydrate de pyridine est l'un des sels les plus couramment utilisés pour la préparation de liquides ioniques. [9]

Les liquides ioniques sont généralement préparés en deux étapes: une réaction quaternaire pour obtenir le cation souhaité, suivie d'une réaction d'échange d'anions pour obtenir l'anion souhaité. Dans la plupart des cas, les anions souhaités sont disponibles dans le commerce sous forme d'halogénure, ce qui facilite la synthèse de liquides ioniques.

Récemment, les liquides ioniques de type dialkyl-imidazolium sont les plus couramment utilisés. [45]

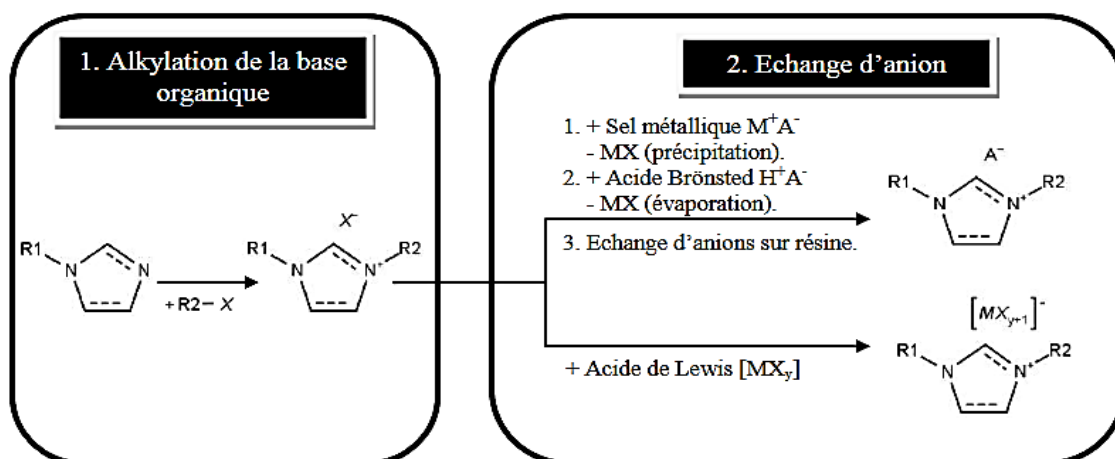


Figure.I.8: voies de synthèse en deux étapes pour un sel de type 1,3-dialkyl-imidazolium. [50]

I.5.1 .Réaction de quaternisation

Les cations peuvent être obtenus par protonation en milieu acide ou par quaternisation des amines ou phosphine, le plus souvent un haloalcane (R_2X , où R_2 est une chaîne alkyle de type alcane C_nH_{2n+1} , et X est un ion chlorure, bromure ou chlorhydrate) iodure). [46],

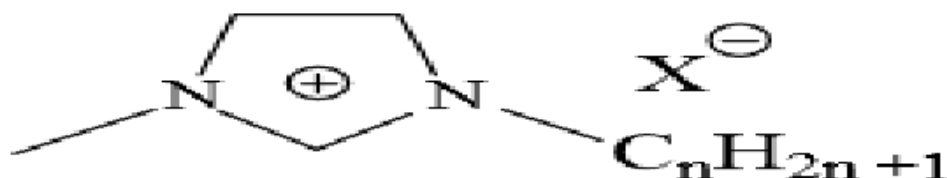


Figure.I.9: Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium [99]

Evas et al. ont synthétisé un nitrate L'éthylammonium est préparé en ajoutant de l'acide nitrique 3M à de l'éthylamine aqueuse, le processus Le sens large peut être utilisé pour préparer tous les sels. Cependant, il existe un risque important Contamination des produits aminés résiduels utilisés dans la synthèse de sels d'amine de poids moléculaire plus élevé. [45], La protonation en milieu acide ne donne pas accès aux cations imidazolium alkylés La position 3 est différente de la quaternisation des halogénures d'alcanes. La synthèse est décrite dans remplacer Les nucléophiles des imidazoles sur les halogénures d'alcanes permettent l'accès aux sels Les rendements en halogénures d'imidazolium sont bons [46]. Premièrement, l'avantage du procédé d'alkylation est la large gamme d'haloalcanes Disponible dans le commerce et peu coûteux, et la réaction est douce et se produit Généralement à une

température raisonnable. De plus, les sels d'halogénure sont facilement Transformer en sels avec d'autres anions. La synthèse décrite sur la figure-3- qui met en jeu un sel 1,3-dialkylimidazolium, peut être généralisée pour les sels de pyridine, 1-méthylpyrrolidine et phosphine entre autre. L'amine (ou phosphine) est Mélanger avec l'agent alkylant désiré, agiter et chauffer ; la technique est Généralement similaire. La température et le temps de réaction dépendent de l'agent alkylant utilisé et La longueur de réaction de la chaîne alkyle haloalcane diminue avec l'augmentation de la longueur Prolongé des chaînes alkyles et des haloalcanes, ainsi:

Chloroalcane < Bromoalcane < Iodoalcane

Une technique alternative pour la réaction de quaternisation des amines et des phosphines avec les halogénoalcanes a été rapportée dans la littérature. Elle met en jeu l'utilisation d'une irradiation aux micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en un temps très rapide (quelques minutes comparées à quelques heures). Malheureusement cette technique ne peut s'appliquer que pour de très faibles quantités de réactifs. [09], Il est à noter Par conséquent, les sels de fluorure n'étaient pas disponibles dans le cadre de ce protocole. Il est à noter que l'utilisation de solvants n'est pas inévitable lorsque les réactifs sont liquides:

- Miscible. Cependant, les solvants sont souvent utilisés pour assurer l'homogénéité du produit réaction et assurer un meilleur transfert de chaleur en solution [47]. Il existe de nombreux solvants comme le dichlorométhane, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle ou Plus de toluène. Ces solvants se répartissent généralement en deux catégories: ceux qui sont: miscibles avec les produits salins halogènes (chlorure de méthylène, acétonitrile) et ceux qui sont miscibles avec les produits salins halogènes.
- Non miscible (toluène, acétate d'éthyle). Alternativement, extraire le produit de la solution Une phase homogène est produite par précipitation dans un co-solvant (non miscible), c'est-à-dire que le solvant est retirés, les réactifs n'ayant pas réagi sont passés à travers le Utiliser des solvants non miscibles. A noter que la quaternisation des amines et des phosphines n'est pas une technologie Réservé uniquement aux liquides ioniques à base d'anions halogénures. Par ici La synthèse peut en effet être utilisée pour d'autres types d'anions comme le tosylate et Acide trifluorométhanesulfonique [48-49].

L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être synthétisée en une seule étape. Potentiellement exempt d'impuretés d'ions halogénures. Principal inconvénient Un fait de cette méthode est que les réactifs alkyl toluène sulfonâtes ou triflates (d'alkyltosylate) sont très sensibles à l'eau. Il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère inerte. [09]

1.5.2 Réaction d'échange d'anion:

Afin d'obtenir une plus large gamme de liquides ioniques, du liquide La première génération d'ions nécessite une réaction d'échange d'anions. Deux Procédé possible:

- traitement direct des sels d'halogénure avec de l'acide Lewis.
- la formation d'anion par métathèse anionique.

1.5. a. Traitement par un acide de Lewis:

La méthode précurseur dans la synthèse de liquides ioniques consiste à traiter des sels d'halogénures avec des acides de Lewis, (le plus couramment AlCl_3). Une avancée majeure a été réalisée en 1951 par Hurley et al., qui ont réussi à former un sel liquide à température ambiante en combinant du 1-butylpyridinium avec AlCl_3 dans des proportions molaires de 1:2. Plus récemment, Robinson et al. ainsi que Wilkes et al. ont développé des techniques pour synthétiser des liquides ioniques chloroaluminates à base de cations 1-alkylpyridinium et 1,3-dialkylimidazolium.

Le paramètre clé de cette méthode de synthèse est la proportion relative entre le sel d'halogénure et l'acide de Lewis. En effet, un excès d'acide de Lewis peut entraîner la formation d'autres espèces anioniques, comme illustré dans les équations suivantes:



Ce schéma réactionnel implique l'utilisation des anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels qu' AlEtCl_2 , CuCl et SnCl_2 permettent également, par la même méthode, la synthèse de liquides ioniques. [50]

1.5.b.Métathèse anionique:

La première synthèse de liquides ioniques (LI) à base du cation 1,3-dialkylméthylimidazolium (parfois appelé LI de deuxième génération) a été réalisée en 1992 par John Wilkes et ses collègues. Cette méthode implique une réaction de métathèse entre $[\text{EMIM}][\text{I}]$ et divers sels d'argent tels que AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , Ag_2SO_4 et $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$. Cette réaction, connue sous le nom de métathèse anionique, permet de remplacer les anions haloaluminates par des anions moins réactifs. Elle est généralement réalisée en présence

d'eau ou d'un mélange eau/méthanol, avec l'ajout d'acides tels que HPF_6 ou HBF_4 , de sels métalliques, de métaux alcalins comme NaBF_4 , LiTFSI ou NaPF_6 , ou de sel d'ammonium comme $\text{NH}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

Les liquides ioniques sont extraits par une phase organique, et les impuretés halogénées sont éliminées par des lavages successifs à l'eau. Dans le cas des sels d'argent, la faible solubilité de ces sels, comme AgI , dans les solvants permet une filtration simple, et l'élimination des solvants permet d'obtenir des liquides ioniques de très haute pureté avec un rendement élevé. Cette méthode demeure la plus efficace pour la synthèse de liquides ioniques miscibles à l'eau, bien qu'elle soit limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent et la production de grandes quantités de sous-produits solides.

Le tableau.I.3. Présente les réactions d'échange d'anions qui ont été étudiées dans la préparation des liquides ioniques ces dernières années.

Il est à noter que les réactions d'échange d'anions peuvent également être réalisées à l'aide de résines échangeuses d'anions. Wassercheils et ses collègues suggèrent que cette méthode est la meilleure pour la synthèse de liquides ioniques d'une très haute pureté. Cependant, cette alternative n'est pas très répandue, et les travaux mentionnant l'utilisation d'échangeurs d'anions pour des préparations à grande échelle sont rares. La synthèse des liquides ioniques insolubles tels que $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ est plus facile. Pour ce type de liquide ionique, $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ est mélangé avec HPF_6 en solution aqueuse, et l'acide résultant (HCl) est facilement éliminé par rinçage à l'eau. Cependant, les liquides ioniques hydrophiles, en particulier, sont difficiles à purifier, et tous les liquides ioniques nécessitent des étapes de lavage, de purification et de séchage après la synthèse. [09]

Tableau. I.3: Exemples de liquides ioniques préparés par métathèse anionique [99]

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

1.5.c. Purification et impureté des Lis:

Des travaux récents ont démontré que la présence d'impuretés peut avoir un impact significatif sur les propriétés physico-chimiques des LIs (liquides ioniques) [51-52], ainsi que sur la réactivité des systèmes catalytiques [53-54]. Par conséquent, la pureté des LIs est un paramètre crucial pour de nombreuses applications.

La purification par distillation n'est généralement pas réalisable, car les LIs ont une faible volatilité [55]. Même la chromatographie peut poser des problèmes de purification, car les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [56]. Par conséquent, lors de la synthèse des LIs, il est essentiel de prendre des précautions particulières pour limiter au maximum la présence d'impuretés, notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs, telles que le dosage Karl Fischer [57], la spectroscopie infrarouge [58], la spectroscopie UV ou la spectrométrie de masse. Les traces d'halogénures sont généralement détectées par un test au nitrate d'argent, mais elles peuvent également être quantifiées par analyse élémentaire, chromatographie ionique [59] ou électrophorèse capillaire [60].

Quant à la détection de la présence d'imidazole de départ, elle peut être réalisée grâce à un test colorimétrique utilisant le chlorure de cuivre (II). [61]

I.6. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques:

Les liquides ioniques (LIs) sont très recherchés en raison de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes, ce qui en fait une classe de solvants très prisée pour de nombreuses applications. Un avantage majeur des LIs est la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques en variant la nature de l'anion ou du cation.

Les premières études sur les propriétés des LIs purs ont principalement porté sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et ses propriétés électrochimiques [62-64]. Cependant, il est apparu que la pureté du liquide ionique joue un rôle crucial dans la mesure de ces propriétés. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peut avoir un impact significatif sur des propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

Il est donc essentiel de veiller à la pureté des liquides ioniques utilisés, notamment en éliminant les contaminants indésirables tels que l'eau et les halogénures, afin d'obtenir des mesures fiables et reproductibles des propriétés des LIs. Cette attention portée à la pureté contribue à une meilleure compréhension de ces solvants et à leur utilisation optimale dans divers domaines d'application. [65]

I.6.1. Propriétés thermiques:

Les propriétés de stabilité thermique jouent un rôle fondamental dans la satisfaction des critères environnementaux et de rentabilité d'un procédé. Deux aspects importants sont généralement pris en compte: les températures de fusion et la température de décomposition.

I.6.a. Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion:

La température de fusion est un paramètre très intéressant qui définit le sel fondu. Lorsque le point de fusion est inférieur à 100°C, c'est un liquide ionique. [50] Ce paramètre est affecté par la distribution de charge ionique, la capacité de liaison hydrogène, Symétrie ionique et interactions de van der Waals. [66] Il existe une grande incertitude dans les valeurs du point de fusion de nombreux liquides ions, en raison de la nature surfondue de certains LI, ils subissent une phase C'est du verre cristallisé dans une certaine plage de température. ONG etc... déjà indiqué que le point La fusion de certains LI peut varier selon qu'ils sont chauffés ou refroidis [67]. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques basiques. Cation imidazolium. Par exemple, la littérature indique que le cation L'imidazole lié à l'anion NTf_2 varie généralement de -30° à -50°C , mais ils deviennent très visqueux jusqu'à ce que l'état vitreux ne puisse plus être observé leurs points de fusion. NGO et al [68], ont également étudié l'effet de la symétrie 1,3-cation Effet

des dialkylimidazoles sur les valeurs de point de fusion des LIs, Les études ont révélé que la présence d'une forte asymétrie dans les substituants du cation imidazolium entraîne une diminution significative du point de fusion des liquides ioniques. La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une influence considérable sur leur point de fusion. Des chercheurs tels que Holbrey et al. ainsi que Chun et al. ont systématiquement étudié l'impact de ce paramètre. [69]

En général, on observe une diminution du point de fusion en augmentant la longueur de la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un plateau pour les chaînes butyle à hexyle, suivi d'une augmentation pour les chaînes alkyle supérieures à l'hexyle. Il convient de noter que certaines conclusions peuvent être remises en question en raison de l'état surfondu de certains liquides ioniques, ce qui rend la mesure précise de la température de fusion délicate. L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium associés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, les faibles valeurs de point de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion et à une faible interaction de liaison hydrogène. [70], Des études sur les propriétés thermiques d'une série de liquides ioniques à base d'imidazolium ont également montré que les phénomènes de surfusion ne sont pas rares, ce qui rend la mesure précise de la température de fusion délicate.

En résumé, de manière générale, la température de fusion des liquides ioniques décroît lorsque l'asymétrie du cation imidazolium augmente. Le tableau.I.4.présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour différents liquides ioniques à base d'imidazolium.

Tableau.I.4. Températures de fusion de quelques liquides ioniques. [99]

Liquide Ionique	Temperature de fusion (°C)
1-méthyl-3-méthylimidazoliumNTf ₂	26
1-éthyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-15
1-isopropyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	16
1-butyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-3
1-hexyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-6
1-ethyl-3-méthylimidazolium PF ₆	62
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆	40
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆	11
1,2,3,4,5-méthylimidazolium NTf ₂	118
1,2,3,4,5-méthylimidazolium PF ₆	166
1-butyl-3-méthylimidazolium BF ₄	-80

I.6.b. Température de décomposition:

Les liquides ioniques présentent une faible pression de vapeur, ce qui les rend moins sensibles à l'évaporation. Par conséquent, leur température maximale de fonctionnement est généralement déterminée par leur température de décomposition. Les liquides ioniques ayant le même squelette organique, essentiellement le cation imidazolium, c'est la nature du contre-anion qui influence cette décomposition.

Les contre-anions génèrent des ions négatifs et différents contre-anions entraînent des interactions intermoléculaires variables, ce qui affecte la température de décomposition. Dans l'ordre décroissant, les contre-anions qui conduisent à la température de décomposition la plus élevée sont: PF₆⁻>Tf₂N⁻>BF₄⁻>I⁻>Br⁻>Cl⁻

Le cation imidazolium présente une température de décomposition supérieure à celle des cations ammonium, ce qui lui permet d'être utilisé à des températures supérieures à 250°C, voire jusqu'à 400°C dans certains cas. Il convient de noter que la présence d'impuretés peut affecter la reproductibilité de ces mesures, car elles peuvent agir comme catalyseurs dans les réactions de décomposition. Cependant, en général, les liquides ioniques ont une grande stabilité thermique, ce qui les rend appropriés pour des applications à haute température.

Il est important de noter que ces informations sont basées sur des généralités et qu'il peut y avoir des variations selon les spécificités des liquides ioniques et des contre-anions utilisés.

[71]

Tableau .I.5. Les valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques [99]

Liquid unique	Temperature de decomposition (°C)
[Emim] [Cl]	285 (sec)
[Emim] [BF ₄]	391
Emim] [Tf ₂ N]	417 455(sec)
[Bmim] [Cl]	254(sec)
[Bmim] [BF ₄]	403 (sec)
[Bmim] [PF ₆]	349
[Bmim] [Tf ₂ N]	400/439(sec)
[Hmim] [Cl]	253(sec)

I.6.2.La densité:

La densité est l'une des propriétés physiques les plus couramment mesurées et rapportées pour les liquides ioniques. En général, la plupart des liquides ioniques ont une densité plus élevée que celle de l'eau, se situant généralement entre 1 et 1,6 g/cm³.

Il a été observé que la densité des liquides ioniques diminue avec l'augmentation du cation de type imidazolium [72] ainsi qu'avec l'allongement de la chaîne alkyle du cation, qu'il s'agisse d'un sel de type ammonium ou d'un sel de type soufre. De manière générale, la séquence suivante est observée en termes de diminution de densité: pyridine > imidazole > ammonium > pipéridine.

De plus, la densité des liquides ioniques peut également être influencée par la masse molaire de l'anion. L'introduction d'éléments lourds tels que des chaînes fluoroalkyles peut conduire à une augmentation de la densité .

Il convient de noter que ces tendances peuvent varier en fonction des spécificités des liquides ioniques étudiés, des cations et des anions utilisés, ainsi que d'autres facteurs tels que la température et la pression. [73]

Tableau.1.6. Densité de quelque LIs. [99]

Liquide ionique	Densité (g/ml)
[Bmim] [PF ₆]	1.373 (30°C)
[Bmim] [BF ₄]	1.24 (30°C)
[Bmim] [CF ₃ CO ₂]	1.209 (25°C)
[Bmim] [CF ₃ SO ₃]	1.290 (25°C)
[Bmim] [NTf ₂]	1.429 (20°C)
[Bmim] [Cl]	1.08 (25°C)
[Emim] [NTf ₂]	1.52 (25°C)
[Emim] [CF ₃ SO ₃]	1.39 (25°C)
[Emim] [CF ₃ CO ₂]	1.285 (25°C)
[Emim] [BF ₄]	1.24 (20°C)
[Hmim] [PF ₆]	1.29
[Hmim][NTf ₂]	1.37
[Omim][BF ₄]	1.08
[Omim][PF ₆]	1.37
[Omim][NTf ₂]	1.32

1.6.3.La Viscosité:

La viscosité des liquides ioniques (LIs) est principalement déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals. La délocalisation de la charge sur l'anion favorise une viscosité faible en affaiblissant la liaison hydrogène avec le cation, comme c'est le cas avec l'anion NTf₂⁻. Par ailleurs, la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un paramètre qui influence la viscosité. Lorsque cette chaîne alkyle augmente, la viscosité augmente en raison d'interactions de Van der Waals plus fortes. De plus, pour un même cation, la viscosité diminue en fonction de l'anion. Par exemple: Cl⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > NO₃⁻ > NTf₂⁻.

La viscosité des liquides ioniques du type 1,3-dialkylimidazolium est généralement plus élevée que celle des solvants moléculaires connus. À titre de comparaison, la viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante varie de 40 cPo (centiPoise) à 1000 cPo, tandis que les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement de 0,89 cPo, 16,1 cPo et 934 cPo.

La présence d'impuretés telles que l'eau, les ions chlorure et les solvants organiques a une influence sur la viscosité de certains liquides ioniques, par exemple le BMIMBF₄⁻. Les liquides ioniques, en raison de leur caractère hygroscopique, peuvent facilement absorber l'eau de l'air, avec des quantités variant de 0,2 à 2 M en fonction du type de liquide ionique, de l'humidité relative et de la température. L'augmentation de la teneur en eau entraîne une diminution de la viscosité.

En résumé, la viscosité des liquides ioniques est influencée par la présence d'impuretés, la nature de l'anion, la longueur de la chaîne alkyle du cation et les interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals. [74]

Tableau.7. Viscosité de quelques liquides ioniques [99]

Liquide ionique	Viscosité (cP)
[Emim] [Tf ₂ N]	25
[Emim] [BF ₄]	66.5 (20 °C) 37.7 (22 °C)
[Emim] [CH ₃ CO ₂]	160 (20 °C)
[Emim] [CF ₃ CO ₂]	35 (20 °C)
[Emim] [CF ₃ SO ₃]	45 (20 °C)
[Bmim] [I]	1110 (sec) (25 °C)
[Bmim] [BF ₄]	219 (sec) (25 °C)
[Bmim] [PF ₆]	207 (sec) (25 °C) 450 (sec) (25 °C) 275 (25 °C)
[Bmim] [Tf ₂ N]	52 (20 °C) 69 (sec) (25 °C) 42 (25 °C)
[Bmim] [CF ₃ CO ₂]	73 (20°C)
[Bmim] [CF ₃ SO ₃]	90 (20°C)
[Hmim] [Tf ₂ N]	≈ 60 (25 °C)
[Hmim] [PF ₆]	≈ 410 (25 °C) 585 (sec) (25 °C)

I.6.4.Solubilité:

La solubilité des liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium [75]. Le tableau -8- suivant indique la miscibilité de certains liquides ioniques dans l'eau et quelques solvants organiques. Les symboles PM (partiellement miscible), M (miscible) et I (immiscible) sont utilisés pour indiquer le degré de miscibilité, tandis que les solvants mentionnés sont le méthanol (MeOH), l'acétonitrile (ACN), l'acétone (Acet), le tétrahydrofurane (THF) et l'acétate d'éthyle (EtOAC).

Tableau.I.8. La miscibilité dans l'eau et quelques solvants organiques de certains liquides ioniques [99]

Liquide ionique		Solvant					
Cation (Imidazolium)	Anion	EAU	HMOH	ACN	THF	EtOAC	Acet
[C2mim+]	[PF ₆ ⁻]	M	M				M
	[CH ₃ SO ₃ ⁻]	M		M			M
	[CF ₃ CO ₂ ⁻]				M	PM	
	[TF]					M	M
	[NTf ₂ ⁻]	I	M	M			
[C4mim+]	[Cl ⁻]	M					
	[I]	M					
	[BF ₄ ⁻]	M	M			M	I
	[PF ₆ ⁻]	M	M				M
	[CH ₃ SO ₃ ⁻]	M		M			M
	[CF ₃ CO ₂]				M	M	
	[Tf]	I	M	M			
	[NTf ₂ ⁻]	I	M	M			
Ammonium							
	NH ₃ (C ₂)NO ₃ ⁻	M	M	M	M	M	
	NH ₃ (N-C ₃)NO ₃ ⁻	M	M	M	M		
	N(N-C ₄) ₃ NO ₃ ⁻	PM	M	M	M		
	NH ₂ (N-C ₃) ₂ SCN	M	M	M	M		
	NH ₂ (N-C ₄)SCN ⁻	M	M	M	M		

Les liquides ioniques présentent la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils ont tendance à absorber l'humidité de l'air. [76], Des études menées par Cammarata et al. ont démontré que les molécules d'eau absorbées par les liquides ioniques se trouvent à l'état "libre" et sont en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^- , Tf^- et NTf_2^- avec des concentrations allant

de $0,2$ à 1.10^{-3} mol.L⁻¹. avec des concentrations allant de $0,2$ à 1.10^{-3} mol.L⁻¹.

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



Grâce à leur grande variabilité, les liquides ioniques peuvent être utilisés dans divers domaines d'applications. [77]

1.6.5. La volatilité:

Les liquides ioniques sont des solvants ayant une pression de vapeur saturante négligeable à température ambiante. Cela signifie que leur évaporation est très faible, ce qui facilite leur recyclage en permettant de distiller les autres produits du mélange directement. Cependant, il est important de noter que cette pression de vapeur saturante est négligeable et non nulle. Dans certains cas très spécifiques, il est possible de séparer certains liquides ioniques par distillation fractionnée à très basse pression et à très haute température. Cependant, de tels cas sont extrêmement rares, car la plupart des liquides ioniques se dégradent lorsqu'ils sont chauffés avant même de pouvoir être distillés. [78]

1.6.6. La Polarité:

Les propriétés de solvation des liquides ioniques ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse. D'une manière générale, ces sels ioniques peuvent être considérés comme des phases polaires, et leurs propriétés de solvation dépendent de l'instabilité du sel en tant que donneur ou accepteur de liaison hydrogène, et du degré de localisation de la charge dans l'anion. Cependant, l'augmentation de la longueur des chaînes alkyle sur les cations et les anions améliore la lipophile des liquide ionique. [79-80]

I.6.7. Propriété électrochimique des liquides ioniques:**I.6.7.1. Conductivité:**

Les liquides ioniques Les liquides ioniques ont une conductivité ionique élevée, typiquement de l'ordre $10^{-1} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Bonhote et al. ont étudié la relation entre la conductivité ionique des liquides ioniques et différentes propriétés. [81]

$$\sigma = \frac{y F^2 d}{(6\pi N_a M_w \eta) [(\xi_\alpha r_\alpha)^{-1} + [(\xi_c r_c)^{-1}]}$$

Où les paramètres sont définis par:

η : viscosité,

M_w : masse molaire,

N_a : nombre d'Avogadro,

F : nombre de faraday,

d : densité (d), degré de dissociation ($0 < y < 1$),

r_a, r_c : rayon de l'anion et du cation, respectivement,

ξ_α, ξ_c : facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation, respectivement. [74]

Il apparait que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité: il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important. Le modèle de Bonhote et al. est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée. De tels produits varient selon le LI dans un rapport allant de 1 à 2 Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé. Ce modèle prend en compte, en outre, un phénomène d'appariement d'ions. [81]

I.6.7.2. Stabilité électrochimique:

Les liquides ioniques présentent une large plage de stabilité électrochimique, variant selon le type de liquide ionique utilisé. Certains liquides ioniques peuvent présenter une stabilité électrochimique allant de 3V à 5,4V, voire atteindre 6V, notamment dans le cas des sels de tétraalkylammonium, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium. [82], Les valeurs limites d'anode et de cathode dans les liquides ioniques dépendent en effet du type d'électrode utilisée. Les liquides ioniques offrent une grande flexibilité en termes de

choix d'électrodes, ce qui permet d'adapter les valeurs limites en fonction des besoins spécifiques de l'application. [83]. La limite cathodique est due à Réduction des cations organiques et limite anodique de l'oxydation des contre-anions [84]. Cependant, Bonhôte en 1996 et MacFarlane et al. 1998. [85-86] , spectacle De plus, cette restriction correspond à la réduction des protons dans l'hétérocycle Dans la famille des imidazoles, le proton en position 2 est le plus facilement réduit selon Dias. [86] Selon cette interprétation, lorsque cette position est remplacée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est fortement repoussée, ce qui se vérifie par Expérience: [EMIM⁺] [NTF₂⁻]: 4,1 V et [EMMIM⁺] [NTF₂⁻]: 4,7 V. limite L'anode, quant à elle, se déplace de plus en plus dans le sens correspondant à l'oxydation difficile: halogénure <BF₄⁻ <PF₆⁻ <CF₃SO₃⁻ <TF₂N⁻, mais d'un anion à Un autre peut être très petit. Enfin, notez l'ordre de stabilité anodique obtenu avec le tétraalkylammonium (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent. [86]

I.6.8.Toxicité et dangers:

La toxicité des LI est actuellement mal comprise, bien que des études récentes aient montré Une évaluation de ses propriétés toxicologiques a été initiée [87]. Thuy Pham et al. ont Toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques sont répertoriées [88]. Montrer Plusieurs constats. Toxicité accrue des LI composés de cations alkylimidazolium avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Introduction des chaînes polaires Réduire leur toxicité et augmenter leur biodégradabilité. Le cation pyridinium semble être Plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. moins d'effet anionique Important pour la toxicité, mais les LI composés d'anions TF₂N⁻ ont un effet Toxicologie environnementale. [89]

I.7.Application des liquides ioniques:

Le LI a été découvert il y a plus de deux décennies dans le domaine de l'électrochimie pour la découverte de nouvelles sources d'énergie (cellules photovoltaïques, batteries, piles à combustible (type PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell)). [90] Depuis, leur utilisation s'est développée dans des domaines aussi divers que la synthèse organique et la catalyse. Le LI est largement utilisé en chimie comme solvant (solvant vert) à faible impact environnemental. Cependant, en raison de leurs propriétés inhabituelles, ils étaient à l'origine utilisés comme procédés de séparation du sol. Dans la section suivante, nous nous référons à des exemples d'applications de LI dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse, de la chimie analytique et de la chimie médicinale.

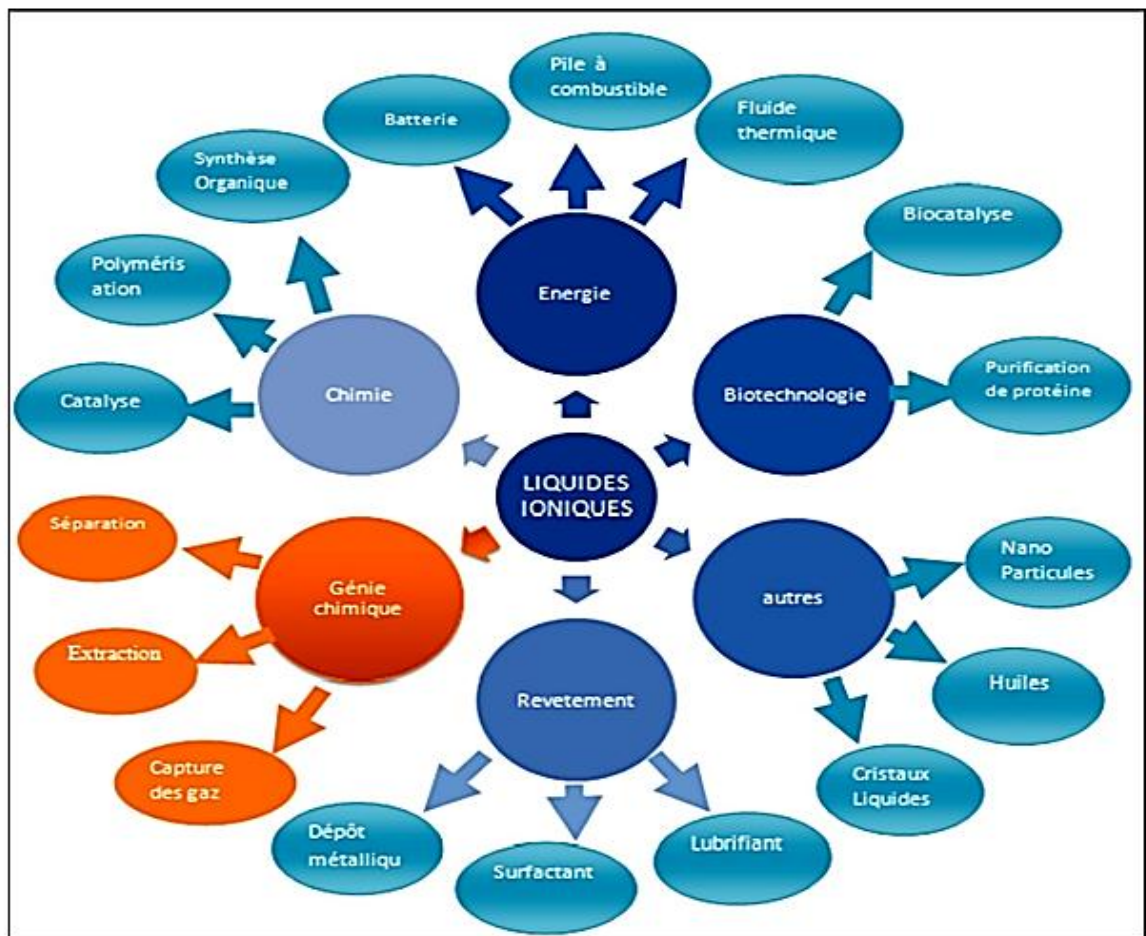


Figure.I.10. Diverses applications des liquides ioniques. [99]

1.7.1. Application en électrochimie:

Propriétés des liquides ioniques, telles que leur très large électro activité, leur Une conductivité électrique élevée et sa bonne stabilité thermique rendent ces nouveaux supports possibles A la recherche de nouveaux systèmes énergétiques (cellules photovoltaïques Batterie...). Par exemple, Caja et al. a montré que dans l'étude des batteries lithium-ion Un axe très important qui constitue une batterie rechargeable est le liquide ionique. Utilisé comme électrolyte, permettant une conductivité cinq fois plus élevée que les électrolytes Électrolytes à base de solvants organiques et de sels [1]. De plus, leur champ électro actif Ils peuvent atteindre 4,5 V contre 1,2 V pour les électrolytes aqueux, et ils fournissent très Bonne stabilité thermique et meilleure solubilité que les composés à base habituels sel d'ammonium quaternaire.

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

I.7.2.Applications en synthèse organique et en catalyse:

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines.

D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la regioselectivité par rapport aux solvants organiques. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental). [91-92]

I.7.3.Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse:

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, décrites précédemment, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives. L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu avancée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années. Enfin, une application des liquides ioniques comme matrice en MALDI – TOF a été récemment étudiée. [93-95]

I.7.4.Extraction liquide – liquide:

Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide–liquide et de micro extraction en phase liquide (LPME) . [96]

I.7.5.Application en chimie analytique:

Les propriétés uniques des LIs, telles que: leur tension de vapeur négligeable, leur bonne stabilité thermique, leur viscosité modulable et leur miscibilité avec l'eau et les solvants organiques usuels, permettent leur utilisation dans les sciences séparatives.[97]

I.7.6. Application en chimie pharmaceutique:

L'utilisation des liquides ioniques (LIs) a entraîné un changement de perspective dans la conception des principes actifs pharmaceutiques et dans le domaine de la galénique (la

science de la formulation des médicaments). En 2007, Hough et al. ont souligné que les ions utilisés dans les LIs étaient assez similaires aux principes actifs ou à leurs précurseurs, tels que les hétérocycles azotés. Par ailleurs, les principes actifs sont généralement synthétisés sous forme cristalline, mais certains de ces polymorphismes peuvent présenter une faible solubilité, ce qui peut entraîner des échecs lors des essais de phase II

À partir de ces observations, les chercheurs ont émis deux hypothèses:

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

Ces découvertes ont ouvert de nouvelles perspectives dans la conception et la formulation des médicaments. Les LIs offrent des avantages potentiels tels que l'amélioration de la solubilité des principes actifs, ce qui peut favoriser leur absorption et leur efficacité dans l'organisme. Cela peut également permettre de surmonter les problèmes liés aux polymorphismes et à la faible solubilité des principes actifs. L'intégration des LIs dans le domaine pharmaceutique pourrait donc contribuer à améliorer la conception et l'efficacité des médicaments. [98]

I.8.CONCLUSION:

Propriétés physico-chimiques uniques. Leur faible volatilité, leur stabilité électrochimique étendue et leur capacité à dissoudre une grande variété de composés en font des solvants attrayants dans de nombreux domaines.

Référence:

- [1]: E.Jobin, thèse de doctorat: Extraction d'actinides et de la lanthamides par des liquides ioniques fonctionnalisés ou nn, 2009.
- [2]: Erwan Durand, thèse de doctorat: Solvants de type eutectiques profonds, nouveaux milieux réactionnels aux réactions de lipophilisation biocatalysées par les lipases, 2013.
- [3]: Hour.Krajian, Nadine.Mofaddel, Paul-Louis.Desbène: Liquides ioniques et sciences analytiques, revue spectra analyse N°268, Juin-Juillet, 34-41 2009 .
- [4]: Traore, Y.(2012). Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrode position dans les liquides ioniques à température ambiante (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes)..
- [5]: Patricia C. Marr and Andrew C.Marr, Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, *Green Chem.*, (2016), 18, 105–128
- [6]: MacFarlane, D.R., Forsyth, S.A., Golding, J., & Deacon, G.B. (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.
- [7]: Docherty, K.M., & Kulpa Jr, C.F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [8]: Crosthwaite, J.M., Muldoon, M.J., Dixon, J.K., Anderson, J.L., & Brennecke, J.F. (2005). Phase transition and de composition temperatures, heat Capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 559-568.
- [9]: P.Wesserchield, T.Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiles-VCH:Weirheim, 2003.
- [10]: Thibaut Gutel. *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique*. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. ffNNT: ff. fftel-00182860f
- [11]: Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1627-1636.
- [12]: Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 3671-3677.
- [13]: Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 3447-3452.
- [14]: Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4014-4020.
- [15]: Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3026-3027.

- [16]: Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Klein, C.; Ang, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 10407-10409.
- [17]: Chen, W.; Liu, F. *J. Organomet. Chem.* 2003, 673, 5-12.
- [18]: Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Dyson, P. J. *Helv. Chim. Acta* 2005, 88, 665-675.
- [19]: Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 1585-1590.
- [20]: Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.* 2003, 4275-4281.
- [21]: Fei, Z.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics* 2004, 23, 1622-1628.
- [22]: Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2197-2205.
- [23]: Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15876-15882.
- [24]: Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 591-593.
- [25]: Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Asym* 2003, 14, 3081-3093.
- [26]: Baudequin, C.; Bregeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron Asym* 2005, 16, 3921-3945.
- [27]: Fukumoto, K.; Ohno, H. *Chem. Comm.* 2006, 3081-3083.
- [28]: Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2398-2399.
- [29]: Yoshida, Y.; Baba, O.; Saito, G. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 4742-4749.
- [30]: Bibal, C.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; Vallée, C. In *PCT Int. Appl.*; IFP: France, 2007; Vol. 04 935, p 20p.
- [31]: MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. *Chem. Comm.* 2006, 1905-1917.
- [32]: Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 2459-2477.
- [33]: Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A* 2002, 182-183, 419-437.
- [34]: Olivier-Bourbigou, H.; Vallée, C. In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; Vol. 2, pp 413-431.
- [35]: Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M.; Bouchu, D.; Fenet, B. *New J. Chem.* 2005, 29, 700-706.

- [36]: B ;kheira,B ;nacira , mémoire de master: «Étude diélectrique des liquides ioniques à base d'imidazolium» ,2020, université ibn khaldoun,tiaret.
- [37]: P. Walden, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », Bull. Acad.
- [38]: F. H. Hurley et T. P. Wier, « The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature », Journal of the Electrochemical Society, vol. 98, no 5, p. 207–212, 1951.
- [39]: J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », J. Chem. Soc., Chem. Commun., no 13, p. 965-967, janv. 1992.
- [40]: P. Wasserscheid et T. Welton, Ionic liquids in synthesis, vol. 7. Wiley Online Library, 2008.
- [41]: T. Welton, « Ionic liquids in catalysis », Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, no 21, p. 2459–2477, 2004.
- [42]: Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », Chemical reviews, vol. 99, no 8, p. 2071–2084, 1999.
- [43]: Rogers, Robin D., and Kenneth R. Seddon, eds. "Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry." (2002).
- [44]: J.S.Wilkes, A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. Green Chem; 4, 2002, 73-80
- [45]: W.Bouhassoun, mémoire de master: synthèse d'un liquide ioniquesulfate et application dans l'extraction de la (III),2006, Université ABOUBEKR BELKAID ,tlemcen
- [46]: J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P. Wasserscheid in Synthesis and Purification of Ionic Liquids, Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. 7-40.
- [47]: T. Beyersdorff, T. J. S. Schubert, U. Welz-Biermann, W. Pitner, A. P. Abbott, K. J.McKenzie and K. S. Ryder in Synthesis of Ionic Liquids, Vol. (Ed. Wiley-VCH), 2008, pp.15-46
- [48]: P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, Inorganic Chemistry 1996, 35, 1168-1178.
- [49]: N. Karodia, S. Guise, C. Newlands and J. A. Andersen, Chemical Communications 1998, 2341-2342.
- [50]: Haddad Boumediene. Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. Matériaux. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), 2012.
- [51]: P.J. Dyson, G. Laurency, C.A. Ohlin, J. Vallance, & T. Welton, — Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. Chemical Communications, (19), 2418-2419, (2003).

- [52]: J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, & B. Jastorff. — Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206, (2007).
- [53]: C. Daguenet, & P.J. Dyson, — Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: Implications for catalyst design and the effect of cosolvents. *Organometallics*, 23(26), 6080-6083, (2004).
- [54]: L. Magna, Y. Chauvin, G.P. Niccolai, & J.M. Basset, — The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*, 22(22),4418-4425, (2003).
- [55]: M.J. Earle, J.M. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P. Rebelo, J.W. Magee, ... & J.A. Widegren. (2006). — The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078),831-834, (2006).
- [56]: P. Stepnowski, J. Nichthausser, W. Mrozik, & B. Buszewski, — Usefulness of $\pi \dots \pi$ aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(8), 1483-1491, (2006).
- [57]: K.R. Seddon, A. Stark, & M.J. Torres, — Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12),2275-2287, (2000).
- [58]: L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, & T. Welton, — Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23), 5192-5200,(2001).
- [59]: I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, & K. Lützenkirchen, — Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic chemistry*,42(5), 1726-1733, (2003).
- [60]: D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.P. Lienemann, L. Magna, & H.Olivier-Bourbigou, —Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids. *Analyst*, 129(12), 1257-1261, (2004).
- [61]: J.D. Holbrey, K.R. Seddon, & R. Wareing, — A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*,3(1), 33-36, (2001).
- [62]: Bonhôte, P., Dias, A. P., Armand, M., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). *Inorganic chemistry*, 37(1), 166-166.
- [63]: Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000).. *Thermochemica Acta*, 357, 97-102.

- [64]: Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [65]: Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140
- [66]: A.R.Katriky, R.Jain, J.R.Lomaka, R.Petrukhim, M.Karelson,A.E.Viser, R.D.Roger,Chem.Inf.Comput.Sci.2004,42,225.
- [67]: P.J. Dyson, *Metal catalysed reactions in ionic liquids*, Kluwer Academic Pub, 2005.
- [68]: Shijie Ding, Jianbin Tang, Maciej Radosz, Youqing Shen," Ionic Liquid Supported Catalyst For Atrp Of MMA" Department of Chemical & Petroleum Engineering, University of Wyoming, Laramie, WY 82071-3295, USA.
- [69]: T. Gutel, *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique*, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [70]: S. Jeulin, *Synphos et difluorophos: diphosphines chirales par atropoisométrie. Évaluation des propriétés stériques et électroniques, synthèse d'analogues et applications en catalyse asymétrique*, Chimie ParisTech, 2005.
- [71]: Laura Gillard, THÈSE DE DOCTORAT: Synthèse de chitooligosaccharides. Utilisation de liquides ioniques supportés,2014, UNIVERSITÉ PARIS-SUD, ECOLE DOCTORALE 470:CHIMIE DE PARIS SUD ,Laboratoire: ICSN, Gif-sur-Yvette
- [72]: S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2002, 3, 161-166.
- [73]: H. Ohno, *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 47-82.
- [74]: AHMED, Amna. Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques. 2019. Thèse de doctorat. Amiens.
- [75]: Pandey, Aditi, et al. "Teratogenic, cardiotoxic and hepatotoxic properties of related ionic liquids reveal the biological importance of anionic components." *RSC advances* 7.37 (2017): 22927-22935.
- [76]: A.Berthod,S.Carda-Broch, l'actualité chimique,2004,24.
- [77]: Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 5192-- 5200.
- [78]: Dunod. Poux, Martine, Patrick Cognet, and Christophe Gourdon. *Génie des procédés durables: Du concept à la concrétisation industrielle*. Dunod, 2010.

- [79]: M. Earle, A. Forestier, H. Olivier-Bourbigou, P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Verlag, 2003.
- [80]: P. Wasserscheid, T. Welton, Eds., *Ionic Liquids In Synthesis*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [81]: MOUMENE, Taqiyeddine. Etude et caractérisation d'électrolytes a base de liquide ioniques dicationiques. 2014. Thèse de doctorat. Université de Tiaret-Ibn Khaldoun.
- [82]: C. Chiappe & D. Pieraccini, — Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compound in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of ICl₂. *The Journal of organic chemistry*, 69(18), 6059-6064. (2004).
- [83]: Z. Cao & G. Shen, — Theoretical study on ionic liquid based on 1-ethyl-3-methyl-imidazolium cation and hexafluorophosphate or tetrafluoroborate. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16(4), 428-436. (2007).
- [84]: H. Matsumoto, M. Yengida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, & Y. Miyazaki, — Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Chemistry Letters*, 29(8), 922-923. (2000).
- [85]: P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, & M. Grätzel, — Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178. (1996)
- [86]: J. J. Golding, D. R., Mac Farlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W Skelton, & A. H. White, — Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. *Chemical communications*, (15), 1593-1594. (1998).
- [87]: L. Magna, Y. Chauvin, G.P. Niccolai, & J.M. Basset, — The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*, 22(22), 4418-4425, (2003).
- [88]: T. P. T. Pham, C. W. Cho, & Y. S. Yun, — Environmental fate and toxicity of ionic liquids: à review. *Water research*, 44(2), 352-372. (2010).
- [89]: BELABID, A. (2020). Etude théorique des propriétés vibrationnelles d'un liquide ionique à base d'imidazolium (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [90]: N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews* 2008, 37, 123-150.
- [91]: Liu, S., Xiao, J., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 2007, 2701-43.
- [92]: H. Olivier-Bourbigou, , L. Magna, *J. Mol. Catalysis A.*, 2002, 182, 419.

- [93]: A. BERTHOD et S. CARDA-BROCH, « Utilisation des liquides ioniques en analyse », L'Actualité chimique, no 271, p. 24–30, 2004.
- [94]: J. Liu, G. Jiang, J. Liu, et J. Åke Jönsson, « Application of ionic liquids in analytical chemistry », TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 24, no 1, p. 20–27, 2005
- [95]: J. L. Anderson, D. W. Armstrong, et G.-T. Wei, « Ionic liquids in analytical chemistry », Analytical Chemistry, vol. 78, no 9, p. 2892–2902, 2006.
- [96]: P. J. Dyson et T. J. Geldbach, Metal catalysed reactions in ionic liquids, vol. 29. Springer, 2005.
- [97]: MEDJAHED, N., & MAHDANE, H. (2019). Synthèse et caractérisation structurale des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [98]: HACHEMI, Chahrazed et LAZIZI, Loubna. Influence des liquides ioniques sur la polymérisation de l'aniline. 2017. Thèse de doctorat. université ibn khaldoun-tiaret.
- [99]: BEN ABDALLAH, k, et BEN ABDALLAH, n 2020, étude diélectrique des liquides ioniques à base d'imidazolium (doctoral dissertation, université ibn khaldone Tiaret).
- .

Chapitre II

Liquides ioniques dicationiques

II.1.Introduction:

Les caractéristiques des LIs sont affectées par les changements dans les paires cation/anion.

[1] Plusieurs types de LI La présence dépend du nombre de cations et d'anions, tels que les LI monocationiques qui ne contiennent qu'un seul cation chargé positivement, et les LIS Dicationique composé de deux cations chargés positivement et d'un anion chargé négativement. Les couvercles se composent de deux groupes de tête reliés par des entretoises rigides ou flexibles et de deux anion unique. Ces composés sont intéressants en raison du nombre de combinaisons possibles de cations et d'anions Dans LID est plus grand que dans le monocation LI.[2] Les capacités de fonctionnalisation des LID permettent de concevoir des structures cations pour obtenir des propriétés significatives basées sur des tâches chimiques spécifiques. en particulier, Les LID à base d'imidazole de lithium et de pyrrole présentent des propriétés physicochimiques différentes Prometteur dans de nombreuses applications [3] tandis que la température de fusion plus élevée des liquides ioniques dicationique est Attribuée aux interactions électrostatiques plus importantes, la température de décomposition Plus élevé sera dû à une masse molaire plus grande, des interactions plus fortes La charge intermoléculaire est plus importante.[4] contrairement aux liquides ioniques monocationiques, Ce qui le rend plus stables à des températures élevées. Ils peuvent également avoir des propriétés de solubilité différentes, ce qui peut les rendre utiles comme solvants ou catalyseurs dans certaines réactions chimiques. [3]

LID peut être divisé en LI dianionique homoanionique et LI dianionique hétéroanionique. Ces LID peuvent être divisés en LID symétriques et asymétriques. [5]

II. 1. 1. Liquides ioniques dicationiques homoanioniques:

Les liquides ioniques dicationiques homo anioniques sont la quintessence (typique), Se compose d'un cation double et de deux anions identiques. Les sections suivantes traitent de la symétrie et de l'asymétrie. [5]

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

Symétrique Peut être synthétisé en ajoutant deux cations identiques tels que l'imidazolium ou la pyrrolidinium, qui peuvent contenir Chaînes cycliques ou aliphatiques, via des espaceurs rigides ou souples. Commun L'espaceur est une chaîne alkyle. Passez ensuite à la deuxième étape de réaction échange d'anions. La figure.II.1 , montre quelques exemples de LIDs symétriques. Ils ont plusieurs avantages En termes de stabilité thermique et de volatilité des Lis mono cation traditionnels, Ainsi que de tenabilité des propriétés physiques et chimiques [6]. Donc, Ils ont un bon potentiel d'utilisation comme lubrifiants, solvants- Pour température, phases stationnaires de chromatographie en phase gazeuse, séparation Milieux et catalyseurs pour les réactions d'estérification et de Trans estérification [7,8].

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

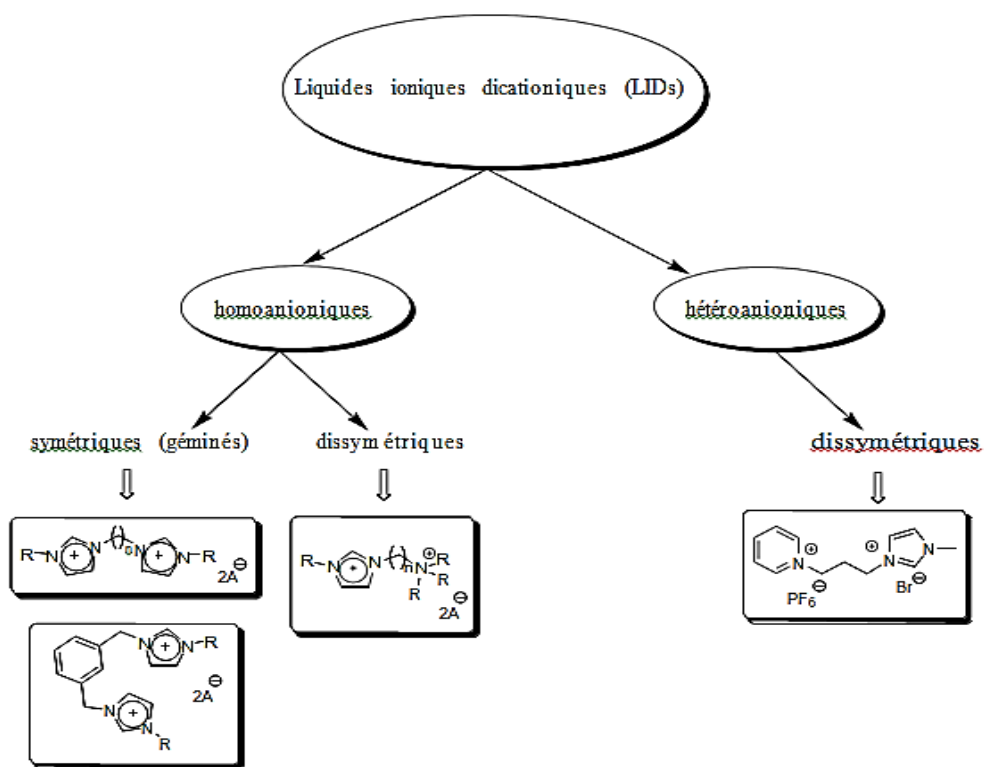
Liquides ioniques dicationiques asymétriques: Lis dicationiques asymétriques sont un autre type de Lis dicationiques constitués de différents groupes de cation qui sont également liés par l'intermédiaire d'un espaceur tel qu'une chaîne alkyle.[9]

Cette asymétrie On peut dire qu'ils ont une double fonctionnalité car ils ont deux fonctionnalités différentes groupes de tête. [5]

II. 1. 2. Liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques:

Les LIS dicationiques hétéroanioniques sont symétriques ou asymétriques.

Les liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques sont une sous-classe de liquides ioniques dicationiques dans laquelle les deux cations sont associés à deux types d'anions différents. Ces Lis sont intéressantes pour leur stabilité chimique et leur conductivité ionique élevée, ainsi que pour leur capacité à être modifiées chimiquement pour des applications spécifiques.[5]



R=chaîne alkyl, H A=I, BF₄, PF₆,

Figure II. 1: Classification et structures des LIDs. [60]

II. 2. Synthèse des Liquides ioniques dicationiques:

II.2. 1. Méthodes utilisées pour la synthèse:

De nombreux chercheurs ont signalé la synthèse de LIDs de l'imidazole sur la base de diverses méthodes Avancer leurs avantages et leurs inconvénients. Après avoir observé diverses méthodes, la limite principale Il s'agit d'un programme dédié au temps complet et aux procédures fastidieuses. [10]

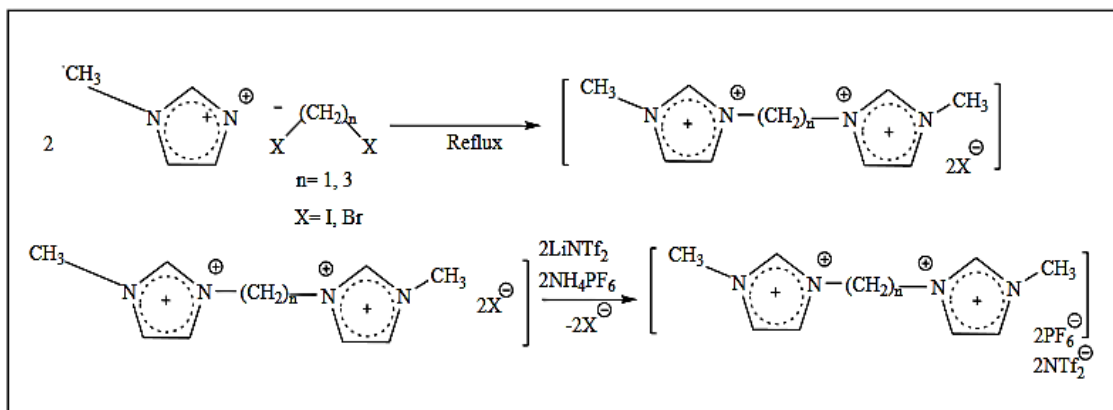
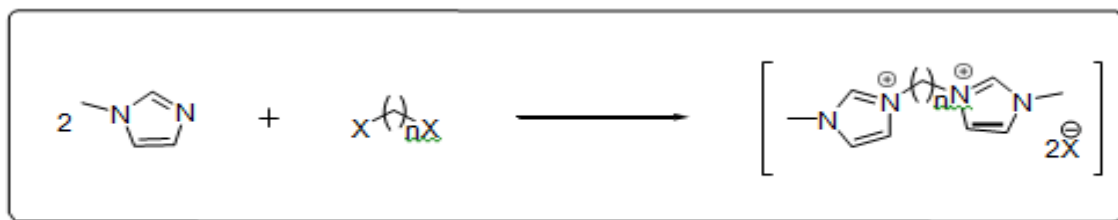


Figure.II.2. Le protocole de la synthèse et la structure générale des liquides ioniques. [1]

Nous montrerons quelques expériences réalisées par certains chercheurs:

En 2006, *Liu et al.* ont synthétisé des LIDs constitués de deux anneaux de méthylimidazolium reliés par un espaceur 1 à 12 atomes de carbone. Les bis(triflic)imides avec espaceur $\leq C4$ étaient solides ; les autres étaient liquides à température ambiante. [11]



n:1-12 X: Cl, I

Figure II.3: Synthèse de LIDs à base d'imidazolium (Réaction de quaternisation). [5]

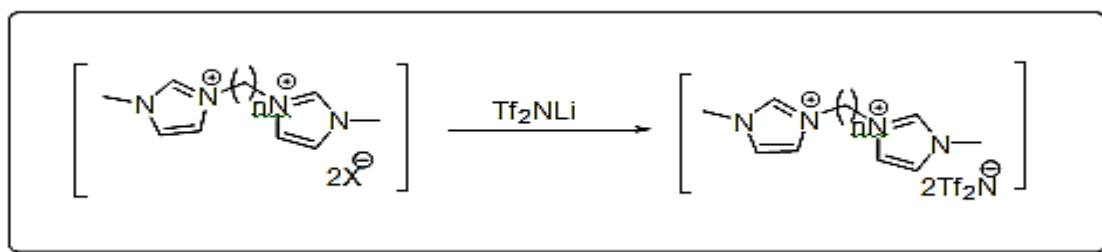


Figure II.4: Réaction d'échange de l'anion. [5]

En 2007, Zhang et ses collègues ont synthétisé 17 à base d'ammonium LIS dicationiques symétriques par réaction de tétraméthyléthylènediamine, tétraméthylpropylènediamine ou tétraméthylhexylènediamine avec 3 mole équivalente de bromure d'alkyl-1 en utilisant de l'acétone comme solvant dans un bain de glace pendant 24 h. Il a ensuite été suivi d'un échange d'anions avec LiNTf₂ à température ambiante pendant 24 h pour former des ILS de dication contenant anions doubles NTf₂. Le composé a été précipité sous forme de solide ou de phase séparé sous forme liquide, en fonction de l'espèce composée. Tous les LIS dicationiques préparés se sont avérés miscibles dans le dichlorométhane, dans de l'éthanol à 99,7% (p / p) et dans de l'acétone. Mais, ils étaient immiscibles dans éther diéthylique et eau. Ces LIS dicationiques présentaient cinq LIS différents types de comportement de transition de phase sur le chauffage, mais ils ont montré un comportement de décomposition de l'étage, dans une plage de températures de décomposition de 340-420°C. En outre, ces ILS dicationiques subissent une exothermie décomposition, opposée à la traditionnelle à base d'ammonium LIS monocationiques qui subissent une décomposition endothermique. [11]

En 2007, Ding et ses collaborateurs ont synthétisé un LID à base d'imidazolium contenant un groupe alkyle substitué de 14 carbones de long. où il avait été synthétisé par une réaction d'élimination de sels d'ammonium quaternaire substitués. Le processus de synthèse implique quatre étapes consécutives, comme indiqué sur la figure II.4. [12]

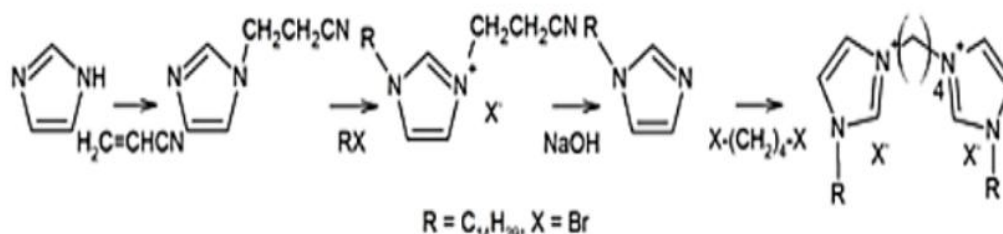


Figure II.5: *Processus de synthèse de bromure de 1,4-bis(3-tetradecylimidazolium-1-yl)butane*[5]

En 2008, Zhang et ses collaborateurs ont synthétisé deux LIDs dissymétriques à la fois d'imidazolium et d'ammonium aliphatique en tant qu'additifs électrolytiques potentiels appliqués aux batteries secondaires au lithium. Les LIDs dissymétriques ont été synthétisés en faisant réagir du méthyl imidazole avec du bromure de bromoéthyl triméthyl ammonium ou du bromure de bromopentyltriméthylammonium, puis en échangeant des anions avec $Li NTf_2$ pour obtenir le 1-(3-méthylimidazolium-1-yl) éthane-(triméthylammonium)imide], $MIC_2N_{111}^-$ (NTf_2)₂ sous forme d'un solide blanc et de 1 -(3-méthylimidazolium-1-yl) pentane (triméthylammonium) bi [bis (trifluorométhanesulfonyl) imide], $MIC_5N_{111}^-$ (NTf_2)₂ sous une forme de liquide jaune clair. La structure des LIs est illustrée dans la figure 6, avec $n = 2,5$. [9,12]

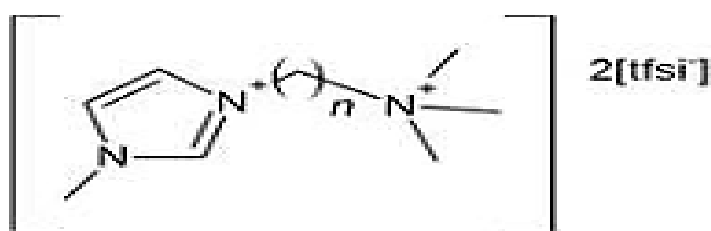
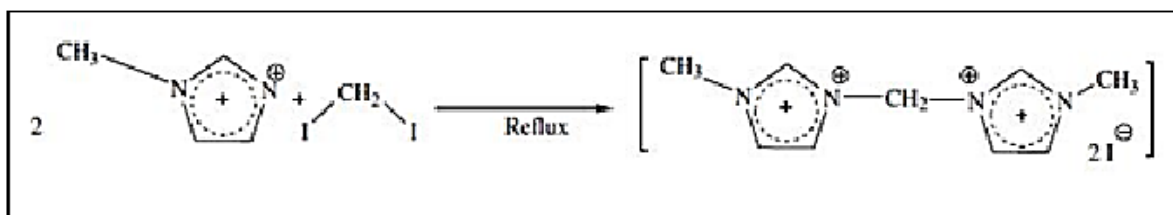


Figure II.6: *Structure asymétrique à base d'imidazolium et d'ammonium LIs dicationiques (Zhang, Zhou et coll. [19]).* [5]

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

Le protocole de la synthèse des liquides ioniques dicationiques $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$ et $[M(CH_2)IM_2^+][2NTf_2^-]$ a été réalisé selon celui proposé par Moumene (2014).

Synthèse du l'iodure deméthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$): Dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et le 1-2- diiodométhane (5.07ml, 50 mmol) ont été dissous dans le toluène (15 ml) et le mélange à été agité à 70°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel à été évaporé sous vide et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). L'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium solide jaunâtre (13.20g, 31.86 mmol) a été obtenu avec un rendement de 73%.

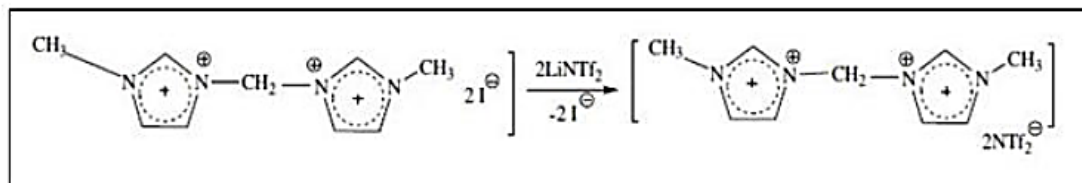


La figure II.7.: Le protocole de la synthèse et la structure générale de $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$ dicationiques liquide ionique [1]

Synthèse du l'hexafluorophosphate deméthylène bis-méthyleim idazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2PF_6^-]$):

Dans une fiole le ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) (2.07g, 5 mmol) est dissous dans 20 ml d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, l'hexafluorophosphate d'ammonium ($2NH_4PF_6$) (1.63g, 10 mmol) est dissous dans un 20 ml d'eau permutée. Après le mélange des deux solutions, deux phases se séparent: la phase inférieure correspond au liquide ionique, la phase supérieure à la phase aqueuse. Le liquide ionique est séparé de la phase aqueuse après 300 secondes de centrifugation (3000 t/mn). Après isolation, le liquide ionique obtenu est séché dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium.

Synthèse du bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2NTf_2^-]$): Dans une fiole le ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) (2.07g, 5 mmol) est dissous dans 20 ml d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, le bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium ($2LiNTf_2$) (2.87g, 10 mmol) est dissous dans un 15 ml d'eau permutée. Après le mélange des deux solutions, deux phases se séparent: la phase inférieure correspond au liquide ionique, la phase supérieure à la phase aqueuse. Le liquide ionique est séparé de la phase aqueuse après 300 secondes de centrifugation (3000 t/mn). Après isolation, le liquide ionique obtenu est séché dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium.



La figure II.8. Le protocole de la synthèse, la structure générale de $M(CH_2)_3IM_2^+ [2NTf_2^-]$ dicationique liquide ionique [1]

synthèse du bromure de triméthylènebisméthyleimidazolium ($[M(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$):

En suivant la même procédure décrite ci-dessus (1.1.2.), 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et 1, 3-dibromopropane (5.21 ml, 49,98 mmol), 23 ml de DMF sont ajoutés dans un ballon de 100 ml. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures en maintenant la température à 75°C. Le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium a été obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune (6.60g, 17.12 mmol) avec un rendement de 63%.

Synthèse du l'hexafluorophosphate de triméthylène bis-méthyle imidazolium

($[M(CH_2)_3IM_2^+][2PF_6^-]$): Dans une fiole le ($[M(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$) (1.92g, 5 mmol) est dissous dans un 20 ml d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, l'hexafluorophosphate d'ammonium ($2NH_4PF_6^-$) (1.63g, 10 mmol) est dissous dans un 20 ml d'eau permutée. Après le mélange des deux solutions, deux phases se séparent: la phase inférieure correspond au liquide ionique, la phase supérieure à la phase aqueuse. Le liquide ionique est séparé de la phase aqueuse après 300 secondes de centrifugation (3000 t/mn). Après isolation, le liquide ionique obtenu est séché dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium. [14]

2014 Haddad et al. Une nouvelle classe de LID pour les applications électrochimiques à haute température a été synthétisée. La synthèse est basée sur la dialkylation des N-alkylpipéridines suivie d'un échange d'anions. La synthèse générale du LI étudié est présentée dans la **Figure.II.9** La synthèse est basée sur l'échange d'anions du bromure en hexafluorophosphate. Les conditions de réaction et les rendements obtenus pour les pipéridiniums dicationiques substituées sont résumés dans **le tableau.II.1**. Prenez la synthèse du bromure de bis-méthyl pipéridinium butylidène comme exemple pour illustrer l'expérience. [15]

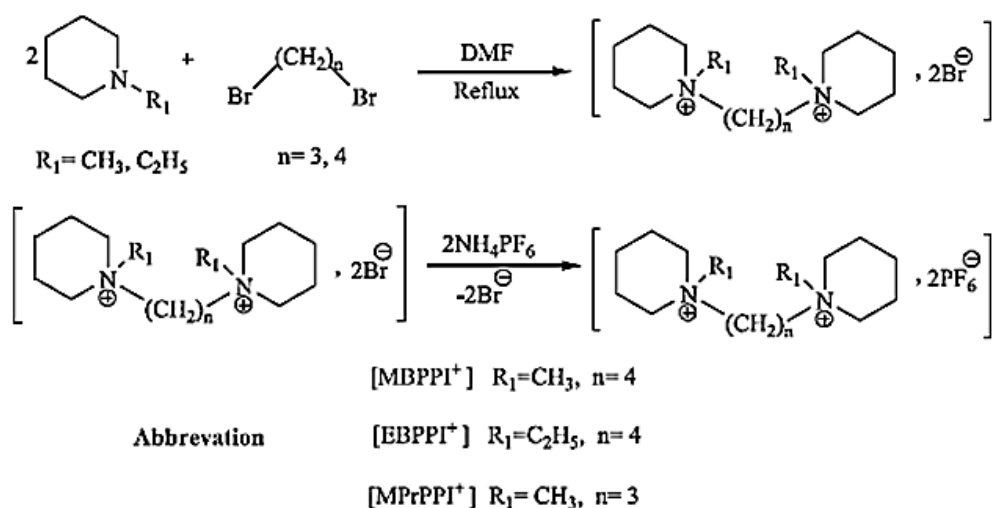
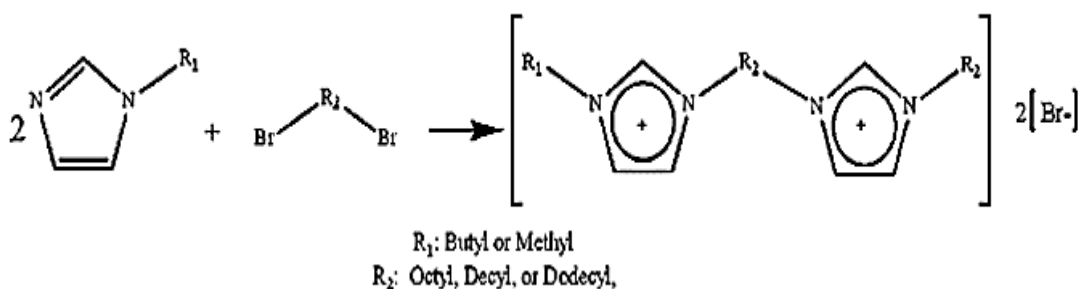


Figure II.9. Schéma de synthèse générale de LIDs à base de piperidinium [16].

Tableau II.1. Conditions de réaction utilisées pour la synthèse de bromures LIDs à base de pipéridinium [60].

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

Baltazar et al. ont synthétisé quatre classes de séries LI: LI à monocation asymétrique ; LI à monocation symétrique ; LID avec chaînes latérales butyle ou méthyle et LID avec chaînes latérales décyle. Des LID avec des chaînes latérales butyle ou méthyle ont été synthétisés en mélangeant du 1-butylimidazole ou du 1-méthylimidazole avec le dibromoalcane approprié. De l'isopropanol a été ajouté pour assurer la miscibilité de tous les matériaux de départ.



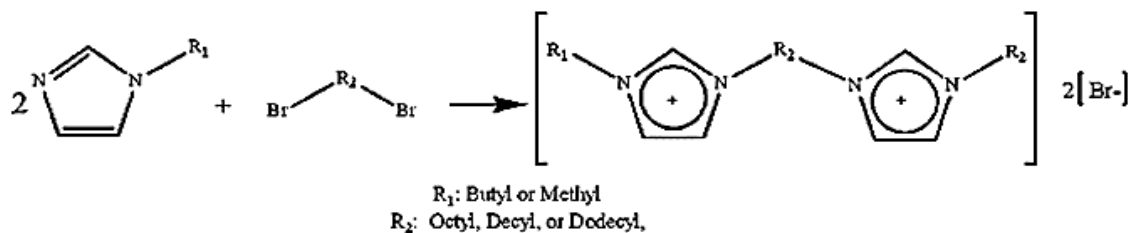


Figure II.10. Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales butyle ou méthyle [5]

La synthèse de LIDs à chaînes latérales décyles (c'est-à-dire des LI possédant des chaînes de liaison butyle et dodécyle séparant les dication avec des groupes décyle sur la position trois du cation imidazolium) était un processus en deux étapes après une légère modification de la Procédure décrite par Nakajima et Ohno. [16]

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

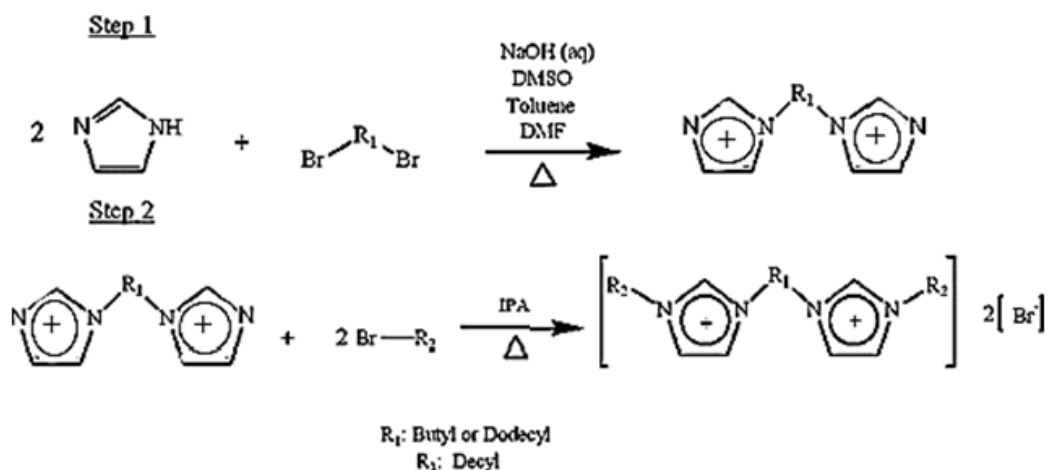


Figure II.11. Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales décyle[5]

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

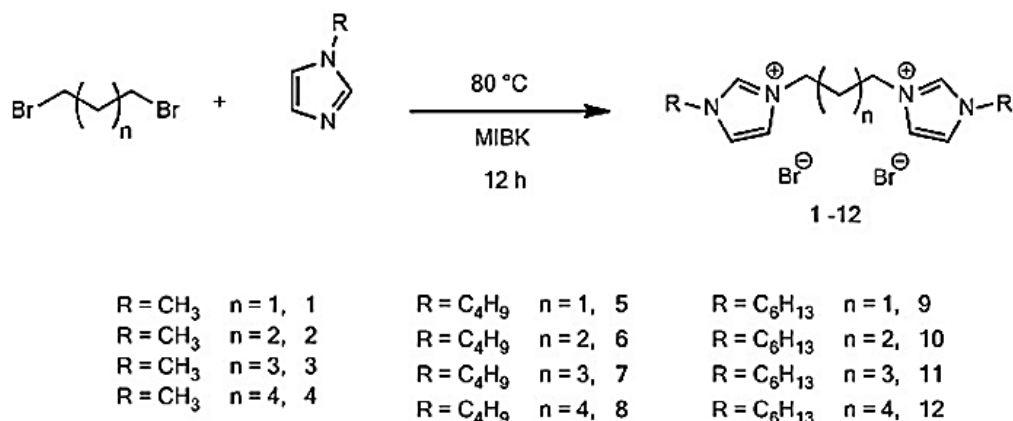


Figure II.12. Structure de dibromure de LIDs synthétisés par Guglielmer et al[5]

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

II. 3. Propriétés des liquides ioniques di cationiques:

Les liquides ioniques dicationiques diffèrent des liquides monocationiques principalement de par leurs propriétés thermiques. En effet, il a été rapporté que les liquides dicationiques ont des températures de décomposition et des points de fusion plus élevés que leurs analogues monocationiques. [11]

En 2005, Armstrong et ses collègues [16] ont étudié la relation structure-propriété en synthétisant des LI dianioniques à base d'imidazolium 39 et de pyrrolidinium. Le groupe de tête est attaché à une chaîne alkyle (3 à 12 carbones de long) et réagit ainsi avec quatre anions traditionnels différents (Br, NTf₂, BF₄ et PF₆). **La stabilité thermique** de ces LIS de -4 à >400°C s'est avérée supérieure à la plupart des LIS monocationiques conventionnels. En plus de cela, une diminution du **point de fusion** a été observée lors de l'utilisation de chaînes alkyle plus longues comme espaceurs, ce qui peut être dû au nombre accru de configurations étroitement liées et aux éventuels polymorphes cristallins de ces LIS. En revanche, la densité d'LIS diminue avec l'augmentation des chaînes alkyle. Cependant, la longueur de la chaîne alkyle n'a eu aucun effet significatif sur la tension superficielle de l'ILS. Inversement, l'augmentation de la longueur du groupe alkyle substitué sur le cycle imidazolium conduit à La tension superficielle du LID est réduite. Bien que la solubilité des LID dans l'eau et

l'heptane ait tendance à Semblable aux LI de monocation, sauf pour un cas où la dication est très Hydrophobe. [22]

Les **propriétés du LID** synthétisé par Ding et ses collaborateurs en 2007 ont été comparées à celles du LI monocationique avec des groupes alkyle substitués de longueur similaire. Les LID se sont avérés avoir une excellente **stabilité thermique** et de faibles valeurs de concentration critique de micelles (CMC). La **solubilité** des LI monocationiques et dianioniques dans neuf solvants différents a également été étudiée. Ces deux composés se sont avérés non miscibles dans des solvants de faible **polarité** tels que le toluène, le cyclohexane, l'acétate d'éthyle et l'éther de pétrole, mais miscibles dans le méthanol, l'acétonitrile et le chloroforme. Cependant, LID a une **solubilité** plus faible dans l'acétone et l'eau par rapport au monocation LI. Cela peut être dû à la plus forte hydrophobicité du LID . [22]

En 2010, Chang et ses collègues, [13] ont synthétisé sept LIS dicationiques symétriques et asymétriques variés qui anions bis [trichloroferrate (III)], et caractérisés en ce qui concerne leur **solubilité** dans les solvants, les structures cristallines et **les propriétés thermiques**.

Tous les LIS synthétisés étaient sous forme de solide jaune à l'ambiante température. Les LIS se sont avérés solubles dans des solvants polaires comme l'eau et le méthanol. La dication a affecté le **point de fusion** de ceux-ci LIS en suivant l'ordre du triphénylphosphinium > pyridinium > dications imidazolium et LIS dicationiques symétriques > asymétriques.

LIS dicationiques avec un groupe de tête de type annulaire auraient une fusion plus élevée tandis que les LIS symétriques ont **points de fusion** plus élevés grâce à un emballage plus facile. En plus de cela, l'anion existe sous une forme linéaire ou courbée, selon les dications . [23]

L'année suivante (2011), Chang et ses collègues [24] ont de nouveau synthétisé divers LIS dicationiques symétriques et asymétriques, mais contenus anions tétrachlorocobaltate (II) ou tétrachloromanganate (II). Les LIS contenant des anions tétrachlorocobaltate (II) se présentaient sous la forme de bleus solides, tandis que les LIS contenant des anions tétrachloromanganate (II) étaient sous forme de solides blancs. Dans l'étude, la même tendance a été constatée pour effet dicationique sur le **point de fusion** et aussi la **solubilité des LIS** dans méthanol et eau. [24]

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

ammonium < pipéridinium < imidazolium < pyrrolidinium.

Alors que pour l'effet anionique, les LIDs contenant $\text{PF}_6^- / \text{Br}^-$ ont une **stabilité thermique supérieure** à celle de $\text{NTf}_2^- / \text{Br}^-$, Cela pourrait être dû à une plus grande nucléophilie de l'anion bromure pour attaquer la double liaison électrophile $\text{S} = \text{O}$ dans l'anion NTf_2^- lors de l'étape initiale de perte de poids à température élevée.[25]

En 2011, Shirota et al ont comparé **la densité, les propriétés thermiques (dot point de fusion, température de transition vitreuse et température de décomposition), viscosité et tension LID** et monocations d'imidazolyle tétraanioniques ($[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{NPF}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{NO}_3]^-$). Lors d'une comparaison équitable (même anion et cation avec groupe / groupe de liaison alkylène Les groupes alkyle correspondants) ont été fabriqués, et **les principales caractéristiques des propriétés physiques des LID sont Par rapport à la monocation LI**, comprenant: **La densité est très élevée, température de transition vitreuse et point de fusion élevés, ils sont Stable à la chaleur, tension superficielle élevée, viscosité élevée.** [12]

II. 4. Applications des liquides ioniques dicationiques:

À l'heure actuelle les ILS dicationiques ont été largement étudiés dans de nombreux domaines scientifiques en raison de leur grande stabilité thermique, de leur large gamme de changements de température des liquides et de leurs activités biologiques telles que les activités antivirales, antifongiques et cancérigènes, ils sont également utilisés comme matériaux de séparation, épelant les liquides ioniques ont également formé une classe moderne de liquides ioniques Ayant de diverses applications en tant que dissolvants, [26] phases stationnaires pour ,[27] chromatographie sur gaz et lubrifiant stable à haute température.[28]

Il a également des applications dans d'autres domaines, tels que les catalyseurs pour catalyser les réactions d'estérification, la chimie verte, l'électrochimie, la pharmacologie, etc. Les liquides ioniques orthogonaux à base d'imidazolium et de pyrrolidinium ont également montré de nombreuses propriétés physiques et chimiques prometteuses dans de nombreuses applications, notamment [1]:

II. 4. 1. Matériel de séparation:

Le dioxyde de carbone (CO_2) fait partie du gaz naturel et est produit sous forme de Produits de gazéification des combustibles fossiles et du charbon. Une concentration excessive de CO_2 entraînera la corrosion des canalisations et une baisse du pouvoir calorifique flux de gaz naturel, qui contribue au réchauffement climatique et changement climatique.Plusieurs méthodes de séparation du CO_2 explorées Y compris le recyclage chimique, l'absorption

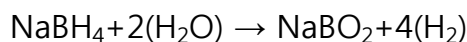
chimique et physique, l'adsorption solide, la séparation cryogénique et la séparation par membrane. Les méthodes traditionnelles de membrane liquide supportée présentent des inconvénients tels que l'évaporation de liquide, une sélectivité instable et un flux de membrane. Les liquides ioniques à volatilité négligeable sont devenus le principal objectif de la technologie des membranes liquides assistées. [29]

L'application du SILM (Une membrane liquide ionique sur support à base d'imidazolium monocationique), conduit à une sélectivité élevée en $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ de 25 à 45 et de 100 à 120, respectivement. Shahkarami pour a appliqué le SILM dicationique à base d'imidazolium pour la séparation $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ et l'a comparé au SILM monocationique à base d'imidazolium comme référence. Les résultats montrent que les SILM à base de dicationique présentent des valeurs de perméabilité et de sélectivité au $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ plus faibles que les SILM à base monocationique en raison de leur viscosité plus élevée. [30]

II.4.2. Catalyseur:

Hydrolyse: L'hydrogène a un fort potentiel élevé en tant que vecteur d'énergie, avec la densité énergétique trois fois supérieure à celle du pétrole. Il Libération efficace d'énergie grâce à des réactions d'électro-oxydation dans les piles à combustible, ce qui permet une source d'énergie respectueuse de l'environnement comme une alternative aux matériaux toxiques tels que le cadmium et le nickel [31]. Il peut être stocké sous forme d'hydrogène moléculaire dans des réservoirs et des récipients, sous forme d'hydrogène atomique ou sous forme d'ion hydrure dans le protide tels que les borohydrures. Le borohydrure de sodium a beaucoup attiré l'attention en tant que matériau de stockage d'hydrogène potentiel, car il est stable dans l'air sec et facile à manipuler. [32]

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



Chinnapan et al ont étudié l'application de LIDs à base de pyridinium, à savoir le 1,1'-hexane-1,6-diylbis (3-méthylpyrdinium) tétrachloronickel ($[\text{C}_6(\text{Mpy})_2][\text{NiCl}_4]$) en tant que catalyseur entre deux types d'anions halogénures métalliques qui sont $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ et $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse du borohydrure de sodium et comparés au nickel bore conventionnel (NiB).[33]

Ils ont découvert que le nouveau synthétisé ($[\text{C}_6(\text{Mpy})_2][\text{NiCl}_4]$) génère une plus grande quantité d'hydrogène bien que la teneur en nickel soit 7 fois inférieure à celle d'un catalyseur

au NiB conventionnel. Le catalyseur peut être réutilisé au moins cinq fois et génère 5048 ml d'hydrogène en 23h. [34]

Le catalyseur pour le procédé d'hydrolyse est bénéfique pour la production continue d'hydrogène mais présente un inconvénient en terme de difficulté pour arrêter la réaction de fourniture d'hydrogène sur demande.[32]

Production de biodiesel: Le biodiesel est un carburant sûr, renouvelable, non toxique et biodégradable qui pollue beaucoup moins l'environnement que le diesel conventionnel. Les voies de synthèse les plus courantes dans la production de biodiesel sont la transestérification des triglycérides (TG) et l'estérification des acides gras libres (FFA) avec un alcool, généralement le méthanol ou l'éthanol. Les LI respectueuses de l'environnement sont apparues comme de bons catalyseurs pour cette synthèse, et leurs propriétés de miscibilité et de solvation peuvent être ajustées en changeant simplement les cations et les anions, ce qui entraîne des polarités différentes. [35] Leur potentiel dans le biodiesel est évident alors que la recherche sur le rôle des LI en tant que catalyseurs, cocatalyseurs, solvants et solvants eutectiques profonds (DES) pour la production de biodiesel augmente chaque année. [36] En 2011, Fang a synthétisé une série de LID à base d'ammonium avec des groupes d'acide dialkylsulfonique et des anions HSO_4 , et a comparé leurs performances en tant que catalyseur avec les LIs monocationiques. Le meilleur acide dicationique était l'hydrogénosulfate d'éthylène éthylènediammonium acide éthylènediammonium de $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -tétraméthylN. Ils ont découvert que l'utilisation de LID comme catalyseur entraînait une augmentation de 11% de la conversion (LIDs: 95%, LI monocationique: 85%). [37]

Après cela, Chang a amélioré les performances en modifiant la structure des LIs synthétisées par Fang. La chaîne alkyle longue ajoutée (C_{12}) a été ajoutée au résultat, ce qui a entraîné une conversion de 87% avec une quantité de LI 10 fois plus faible. Changer l'anion en p-CH_3 (C_6H_4) SO_3^- a également augmenté la conversion à 93,5%. L'ajout de la longue chaîne alkyle et de la structure anionique encombrante a favorisé l'estérification en raison d'un effet de « transfert de phase » où la micelle peut se former. La formation de micelles facilite le transfert de masse dans le système réactionnel. Les structures anionique encombrante a favorisé l'estérification en raison d'un effet de « transfert de phase » où la micelle peut se former. La formation de micelles facilite le transfert de masse dans le système réactionnel. Les structures de ces LIDs à base d'ammonium de Fang et. Al et Chang sont illustrés à la figure.II.13.[38]

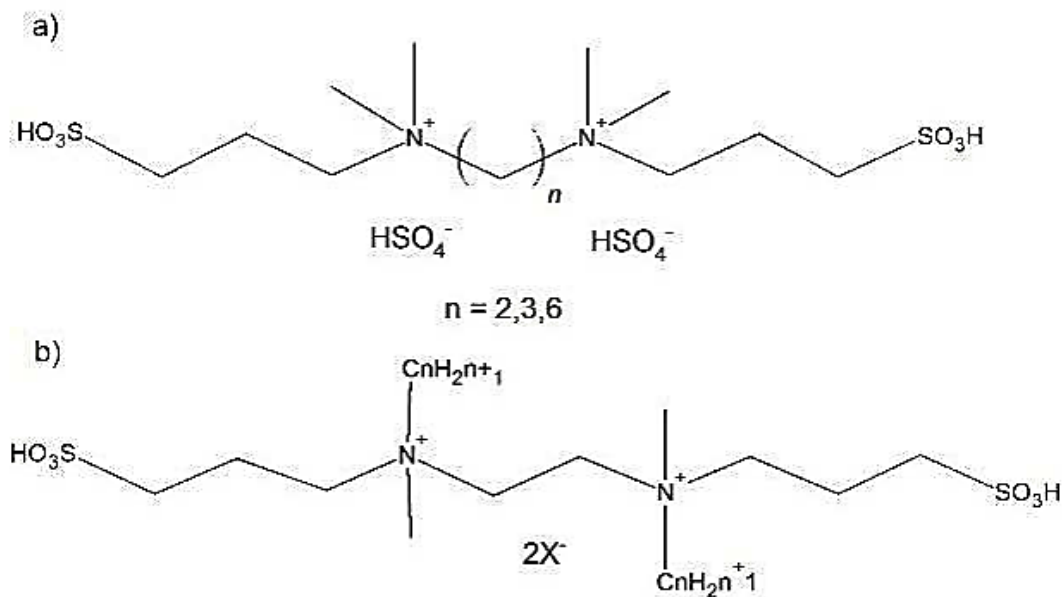


Figure II.13: Structure of dicationic ILs by a) Fang et al. [58] b) Chang et al. [5]

D'autre part, Aghabarari a utilisé le catalyseur à base de sulfate acide 4-sulfobenzylimidazolium comme catalyseur et a obtenu une conversion à 95% à la température de 50 ° C. Par ailleurs, Ghiaci a adopté un LID plus long en ajoutant un groupe sulfobenzyle des deux côtés du cation, comme le montre la figure II.14.

L'ajout du groupe sulfobenzyle a doublé le site actif de la réaction d'estérification, qui devrait théoriquement améliorer la conversion du biodiesel. Cependant, l'estérification catalysée par leurs LID présente une performance légèrement inférieure à une température plus élevée et une quantité plus élevée de méthanol et de LI par rapport aux LIDs de Aghabarari et al. [39,40]

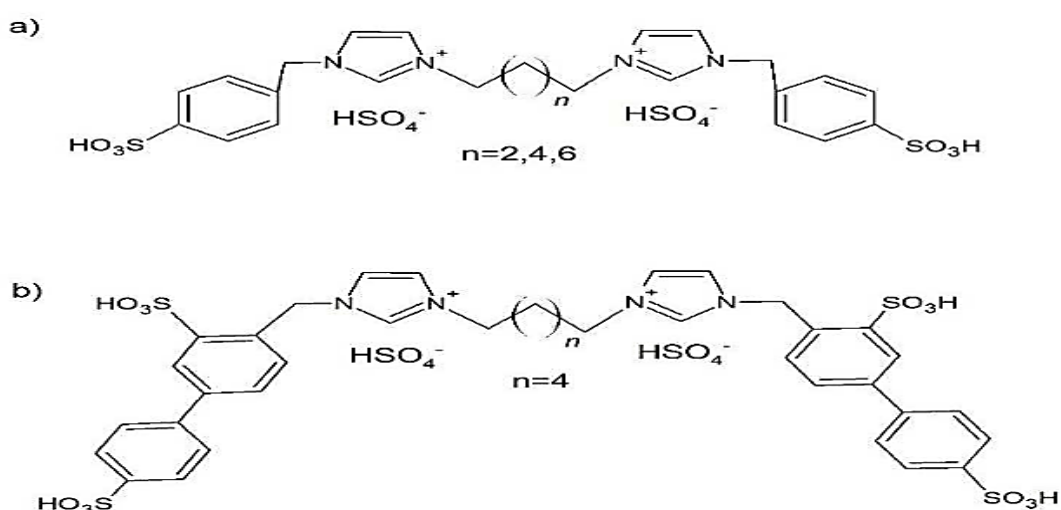


Figure II.14: Structure of dicationic ILs by a) Aghabarari et al. [1] b) Ghiaci et al. [5]

En général, l'utilisation d'LIS dicationiques a amélioré la conversion de matière première pour le biodiesel car il fournit un site plus actif pour la réaction pour arriver. De plus, la séparation et la récupération des LIS dicationiques sont plus faciles que les LIS monocationiques car beaucoup d'LIS dictionnaires sont en solide forme, tandis que les ILS monocationiques sont sous forme liquide.[5]

Estérification de l'acide carboxylique: Estérification de l'acide carboxylique

L'acide avec de l'alcool ou des halogénures d'alkyle est l'un des plus fondamentaux et réactions couramment utilisées en chimie, Les procédés d'estérification sont largement utilisés dans l'industrie pour une variété de produits finaux souhaités tels que les acides gras, les peintures, les arômes, les parfums, les monomères, les polymères, les plastifiants et les agents médicaux. [41]

Classiquement, les réactions d'estérification sont habituellement catalysées par des acides minéraux, des acides de Bronsted, des acides de Lewis, des résines échangeuses d'ions et des zéolithes. Cependant, le catalyseur traditionnel fait face à plusieurs inconvénients tels que les acides minéraux sont extrêmement corrosifs et nécessitent un effort important pour les éliminer et les neutraliser avec une énorme quantité de base à la fin. [42]

En outre, les catalyseurs traditionnels sont également coûteux, toxiques, complexes, peu acquis, volatiles et difficiles à séparer des produits. [43]

En général, les LIDs pouvaient catalyser la réaction d'estérification à basse température (25 à 72 ° C) en un temps plus court (18 min à 2,5 h) avec un rendement satisfaisant (91 à 93%) par rapport aux IL monocationiques (température 80 à 90 °, temps 2 h, rendement 87-96%).[44]

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

Les LIDs sont étudiées en détail avec des propriétés photovoltaïques améliorées pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants [51-52]. La propriété d'être suffisamment stable aux points de fusion supérieurs à 200 ° C leur confère des propriétés de lubrification supérieures, ce qui leur permet d'être utilisés dans des lubrifiants à haute température [53]. Ils ont montré des résultats prometteurs dans la séparation des fractions aromatiques des extraits, remplaçant ainsi les solvants aromatiques [54]. En outre, ils ont été étudiés avec succès dans des applications de zéolite bêta, qui ont donné des résultats prometteurs. [55-59]

II.5. Conclusion:

Bien que les premiers lis dicationiques aient été fabriqués il y a plus de 10 ans, l'utilisation de ces lis dicationiques pour toute application Encore très moins. Cependant, en comparaison avec le mono-cationique traditionnel, Les lis dicationiques ont un point de fusion plus élevé, une plus large gamme de liquides, Et une meilleure stabilité thermique. Comme la structure des lis dicationiques homogènes ou hétérogènes Ou asymétrique.

Contribue à la fabrication d'un ensemble fonctionnel pour un champ d'application plus large ou Une augmentation de l'optimisation des applications existantes. Cependant,

Les lis dicationiques doivent être comparés dans toutes les applications avec les lis monocationiques Lire avec la même tête ou la même structure afin d'évaluer et de prouver L'amélioration apportée par l'approche de dictée. De plus, il y a Procédés de réaction chimique et de séparation utilisés dans l'industrie Nécessite l'utilisation d'une grande quantité de liquides ioniques •Par conséquent, ces lys orthographiques doivent être pris en compte, en termes de nombre et de type Le recyclage doit également être effectué au maximum pour réduire le coût de Production dans son ensemble, et les expériences chimiques dans le domaine des liquides ioniques en général visent toujours le développement du monde en tenant compte des dommages environnementaux.

Références Bibliographiques:

- [1]: T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, and S. Bresson, *J. Mol. Struct.*, 1083, 179–186 (2015) .
- [2]: M. Claros, H. R. Galleguillos, I. Brito, and T. A. Graber, *J. Chem. Engin.*, 57, No. 8, 2147–2152 (2012).
- [3]: T. Moumen and al. vibrational spectroscopic study of ionic liquids: comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*. 1065-1066 (2014) 86-92.
- [4]: J.L. Anderson, R. Ding, A. Ellern et D.W. Armstrong, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, 593-604.
- [5]: Masri AN, Abdul Mutalib MI, Leveque JM. A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application. *Ind Eng Manage* 5: 19 (2016)
- [6]: Liang JH, Ren XQ, Wang JT, Jinag M, Li ZJ (2010) Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38: 275-280.
- [7]. Wei-Li D, Bi J, Sheng-Lian L, Xu-Biao L, Xin-Man T, et al. (2014) Polymer grafted with asymmetrical dication ionic liquid as efficient and reusable catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Catalysis Today* 233: 92-99.
- [8]: Anderson JL, Ding R, Ellern A, Armstrong DW (2005) Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* 127: 593-604.
- [9]: Chang JC, Ho WY, Sun IW, Chou YK, Hsieh HH, et al. Synthesis and properties of new (μ -oxo)bis[trichloroferrate(III)] dianion salts incorporated with dicationic moiety. *Polyhedron* 29: 2976-2984). (2010)
- [10]: M. Lee, Z. Niu, C. Slebodnick, H.W.J. Gibson, *J. Phys. Chem. B* 114, 7312 (2010)
- [11]: Q. Liu, F. Rantwijk and R. A Sheldon: Synthesis and application of dicationic ionic liquids. *J Chem Technol Biotechnol*. 2006, 81:401–405.
- [12]: Shirota H, Mandai T, Fukazawa H, Kato T (2011) Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56: 2453-2459.
- [13]: Ding YS, Zha M, Zhang J, Wang SS (2007) Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 298: 201-205.

- [14]: Chang JC, Ho WY, Sun IW, Tung YL, Tsui MC, et al. (2010) Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions. *Tetrahedron Letters* 66: 6150-6155.
- [15]: M. Taqiyeddine, « Etude et caractérisation d'électrolytes a base de liquide ioniques dicationiques. », Université Ibn Khaldoun de Tiaret.
- [16]: B. Haddad et al. New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric Measurements, *Arabian Journal of Chemistry* (2014) 7, 781–787
- [17]: H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* 46 11499–11504. (2005)
- [18]: Q.Q. Baltazar et al. / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 150–156
- [19]: Guglielmero L, Mezzetta A, Guazzelli L, Pomelli CS, D'Andrea F and Chiappe C. Systematic Synthesis and Properties Evaluation of Dicationic Ionic Liquids, and a Glance Into a Potential New Field. *Front. Chem.* 6:612. (2018)
- [20]: Kishore, R., and Das, S. K. Diversities of coordination geometry around the Cu²⁺-center in bis(maleonitriledithiolato)metalate complex anions: geometry controlled by varying the alkyl chain length of imidazolium cations. *Cryst. Growth Des.* 12, 3684–3699. (2012).
- [21]: Chiappe, C., Mezzetta, A., Pomelli, C. S., Puccini, M., and Seggiani, M. Product as reaction solvent: an unconventional approach for ionic liquid synthesis. *Org. Proc. Res. Dev.* 20, 2080–2084. . (2016).
- [22]: Alder, C. M., Hayler, J. D., Henderson, R. K., Redman, A. M., Shukla, L., Shuster, L. E., et al. Updating and further expanding gsk's solvent sustainability guide. *Green Chem.* 18, 3879–3890. (2016).
- [23]: Zhang Z, Yang L, Luo S, Tian M, Tachibana K (2007) Ionic liquids based on aliphatic tetraalkylammonium dications and TFSI anion as potential electrolytes. *Journal of Power Sources* 167: 217-222.
- [24]: Chang JC, Ho WY, Sun IW, Chou YK, Hsieh HH, et al. (2011) Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (II) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions. *Polyhedron* 30: 497-507
- [25]: Holman RW (2003) The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms, 2nd Edition (Grossman, Robert B) *Journal of Chemical Education* 80: 1259.
- [26]: Chang JC, Ho WY, Sun IW, Tung YL, Tsui MC, et al. Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions. *Tetrahedron Letters* 66: 6150-61 (2010)
- [27]: J.C. Xiao et J.M. Shreeve, *The Journal of organic chemistry*, 2005, 70, 3072-3078.

- [28]: Z.S. Breitbach et D.W. Armstrong, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2008, 390, 1605-1617.
- [29]: C.-M. Jin, C. Ye, B.S. Phillips, J.S. Zabinski, X. Liu, W. Liu et J.n.M. Shreeve, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, 1529.
- [30]: Camper D, Bara JE, Gin DL, Noble RD. Room-temperature ionic liquidamine solutions: tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47: 8496-8498) (2008)
- [31]: Shahkaramipour N, Adibi M, Seifkordi AA, Fazli Y. Separation of CO₂/ CH₄ through alumina-supported geminal ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science* 455: 229-235) (2014)
- [32]: Liu BH, Li ZP (2009) A review Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources* 187: 527-534.
- [33]: Chinnappan A, Kim H (2012) Environmentally benign catalyst: Synthesis, characterization, and properties of pyridinium dicationic molten salts (ionic liquids) and use of application in esterification. *Chemical Engineering Journal* 187: 283-288
- [34]: Chinnappan A, Kim H, Baskar C, Hwang IT (2012) Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts containing transition metal complexes. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 10240-10248.
- [35]: Chinnappan A, Kim H (2012) Nanocatalyst Electrospun nanofibers of PVDF- Dicationic tetrachloronickelate(II) anion and their effect on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 18851-18859.
- [36]: Welton T (2004) Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* 248:2459-2477.
- [37]: Yan Y, Li X, Wang G, Gui X, Li G, et al. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. *Applied Energy* 113: 1614-1631. (2014)
- [38]: Fang D, Yang J, Jiao C. Dicationic Ionic Liquids as Environmentally Benign Catalysts for Biodiesel Synthesis. *ACS Catalysis* 1: 42-47.) (2011)
- [39]: Han LBG, Wang H, Li M (2010) *China Oils and Fats* 35: 47.
- [40]: Aghabarari B, Dorostkar N, Ghiaci M, Amini SG, Rahimi E, et al. (2014) Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45: 431-435.
- [41]: Zhen B, Jiao Q, Wu Q, Li H (2014) Catalytic performance of acidic ionic liquid-functionalized silica in biodiesel production. *Journal of Energy Chemistry* 23:97-104.

- [42]: Leng Y, Jiang P, Wang J (2012) A novel Brønsted acidic heteropolyanion-based polymeric hybrid catalyst for esterification. *Catalysis Communications* 25: 41-44.
- [43]: Gui J, Cong X, Liu D, Zhang X, Hu Z, et al. (2004) Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catalysis Communications* 5: 473-477.
- [44]: Deng Y, Shi F, Beng J, Qiao K (2001) Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165:33-36.
- [45]: Zhao D, Liu M, Zhang J, Li J, Ren P. Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification. *Chemical Engineering Journal* 221: 99-104. (2013)
- [46]: P.N. Muskawar, K. Thenmozhi, J.M. Gajbhiye, P.R. Bhagat, *Appl. Catal. A* 482, 214 (2014).
- [47]: L.J. Brennan, S.T. Barwich, A. Satti, A. Faure, Y.K. Gunko, *J. Mater. Chem. A* 1, 8379 (2013)
- [48]: A.E. Somers, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Lubricants* 1, 3 (2013)
- [49]: V. Armel, D. Velayutham, J. Sun, P.C. Howlett, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, *J. Mater. Chem.* 21, 7640 (2011)
- [50]: Y.F. Wang, J.M. Zhang, X.R. Cui, P.C. Yang, J.H. Zeng, *Electrochim. Acta* 112, 247 (2013).
- [51]: M. Diaz, A. Ortiz, I. Ortiz, *J. Membr. Sci.* 469, 379 (2014)
- [52]: Lewandowski, A.S. Mocek, *J. Power Sources* 194, 601 (2009).
- [53]: M.Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.*, pp. 2655–2666. (2008)
- [54]: D. Hwang, D.Y. Kim, S.M. Jo, V. Armel, D.R. MacFarlane, D. Kim, S.Y. Jang, *Sci. Rep.* 3, 3520 (2013).
- [55]: M.D. Bermudez, A.E. Jimenez, J. Sanes, F.J. Carrion, *Molecules* 14, 2888 (2009)
- [56]: Bahadur, P. Singh, S. Kumar, K. Moodley, M. Mabaso, G. Redhi, *Sep. Sci. Technol.* 49, 1883 (2014)
- [57]: R. Kore, B. Satpati, R. Srivastava, *Chem. Eur. J.* 17, 14360 (2011)
- [58]: E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, *Nature* 430, 1012.(2004)
- [59]:K. Arya, D.S. Rawat, H. Sasai, *Green Chem.* 14, 1956 (2012).
- [60] : MEDJAHED, N., & MAHDANE, H. (2019). Synthèse et caractérisation structurale des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).



Chapitre III

Partie expérimentale

III.1 Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons la préparation de trois liquides ioniques dérivés de l'imidazolium: $([M(CH_2)IM_2^+][2I^-])$, $([M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-])$ et $([M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-])$. La synthèse de ces liquides ioniques dicationiques se déroule en deux étapes: la quaternisation du noyau d'imidazole, suivie de l'échange d'anions.

Nous vous présentons ici le protocole de synthèse des liquides ioniques dicationiques dans chacune des trois expériences, afin d'explorer les différentes propriétés de ces liquides ioniques, telles que leur conductivité, leur viscosité et leur solubilité. De plus, les liquides ioniques obtenus après quaternisation et métathèse sont analysés par spectrométrie RMN et IR.

III.2. Réactifs et matériaux:

Tous ces réactifs sont utilisés sans aucune autre purification, (tableau .III.1).

Tableau.III.1. Les réactifs utilisés dans cette étude.

Réactifs et matériaux	Formule brute
1-méthylimidazole 99%	$C_4H_6N_2$
2-chloroethanol 99%	C_2H_5ClO
l'acétonitrile	C_2H_3N
l'éther d'éthylique (99%.)	$(C_2H_5)_2O$
Dichlorométhane	CH_2Cl_2
acide sulfurique	H_2SO_4

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

III.3.1.Synthèse du l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium

$([M(CH_2)IM_2^+][2I^-])$:

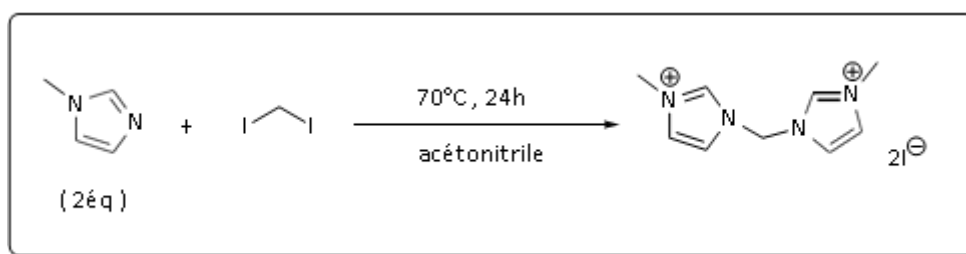


Figure.III.1. synthèse d'iodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium). [1]

Pour cette réaction de quaternisation (Figure III.1), Nous avons pris , dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et le 1-2- di iodométhane (5.07ml, 50 mmol) ont été dissous dans le toluène (15 ml) et le mélange à été agité à 70°C (Figure III.2), pendant 5 heures. Le mélange réactionnel à été évaporé sous vide (Figure III.3), et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). L'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium solide blanc (Figure III.4), (13.20g, 31.86 mmol) a été obtenu avec un rendement de 95%.^[1]



Figure.III.2. les produits utilisé avec montage de la synthèse ($[M(CH_2)IM_2+][2I]$)



Figure.III.3. purification de ($[M(CH_2)IM_2+][2I]$)

Rdt (%):95%

Aspect physique: poudre blanche



Figure.III.4. d'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium
 ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$)

III.3.2. Synthèse du: di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$)

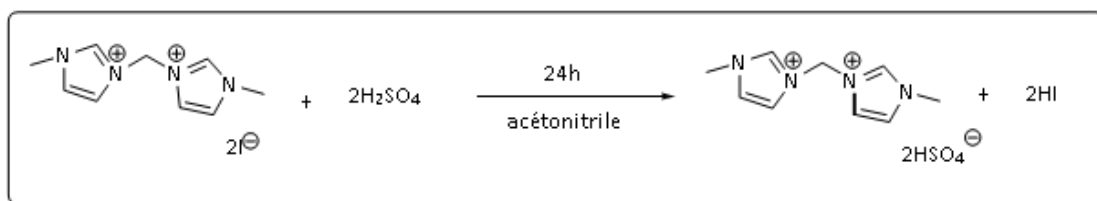


Figure.III.5. Synthèse du di-(hydrogenosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$) [1]

Pour cette réaction de métathèse anioniques (Figure.III.5), Un mélange équimolaire de d'acide sulfurique (10 mmol, 0,67 ml) et de l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium (10 mmol, 0,8 ml) est porté à 80°C (Figure. III.6), (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique [1]

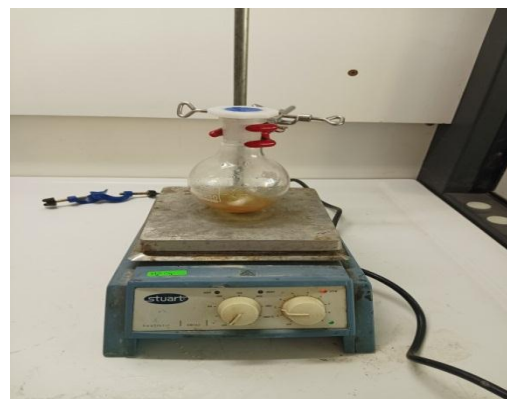
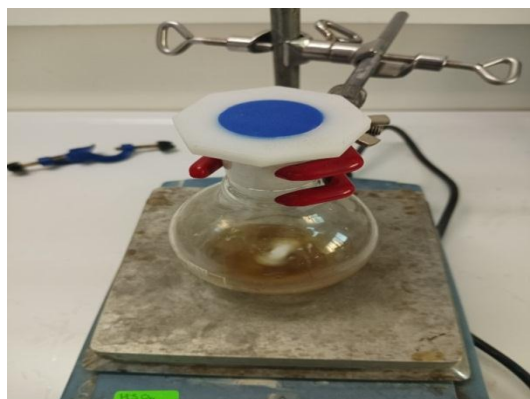


Figure.III.6. montage du synthèse ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$).

III.3.2.1. Purification:

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (liquide jeune visqueux) lavé avec de l'éther d'éthylque (3 x 80 ml).Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant. (**Figure.III.7 ; Figure.III.8**), Rendement:98%.

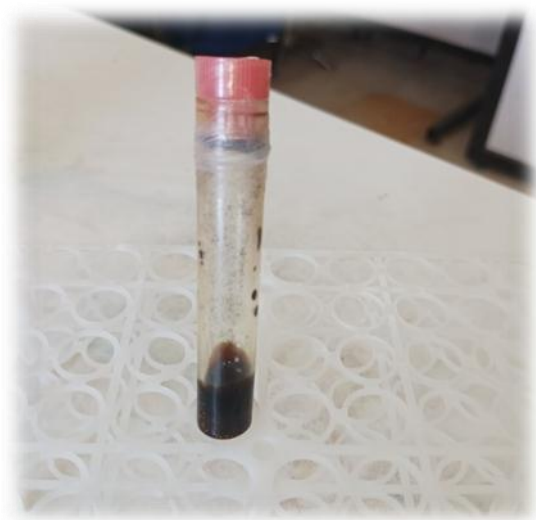


Figure.III.8. di-(hydrogenosulfate) de 1- méthylène bis-(3-méthyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$)

Figure.III.7. étuve

III.3.3. Synthèse du di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3méthyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$):

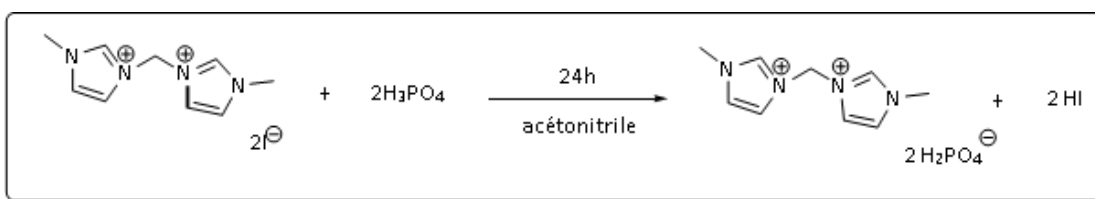


Figure. III.9. Synthèse du di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3méthyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$)[1]

Pour cette réaction de métathèse anionique (**Figure.III.9.**), Un mélange équimolaire d'acide phosphorique (10 mmol, 0,67 ml) et de l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium (10 mmol, 0,8 ml) est porté à 80°C (**Figure.III.10**),(milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique .[1]

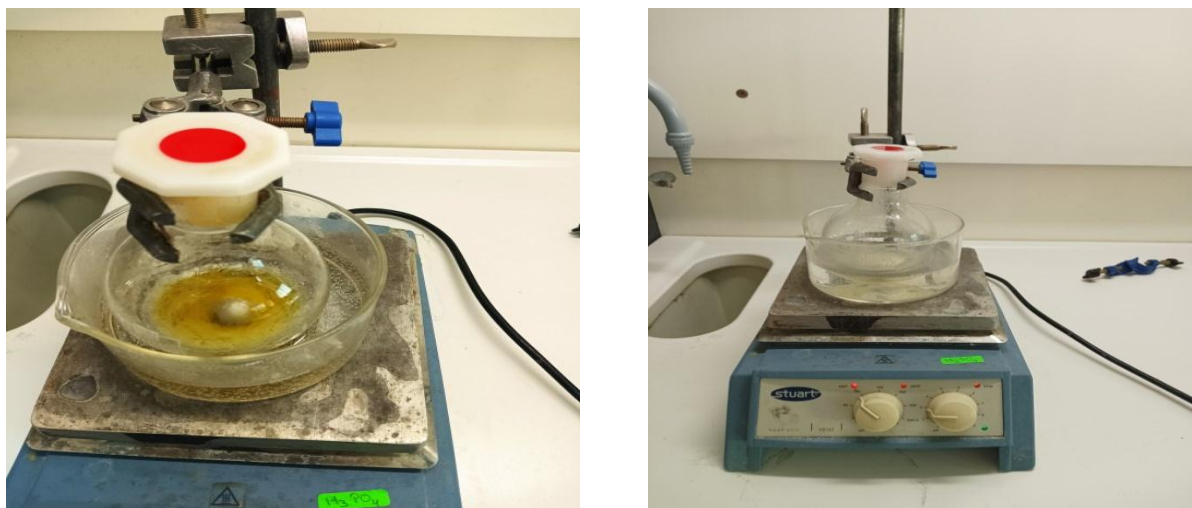


Figure.III.10. montage de la synthèse ($[M(CH_2) IM_2+][2H_2PO_4^-]$).

III.3.3.1. Purification:

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (liquide jeune visqueux) lavé avec de l'éther d'éthylque (3 x 80 ml).Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant. [1](Fig.III.11).

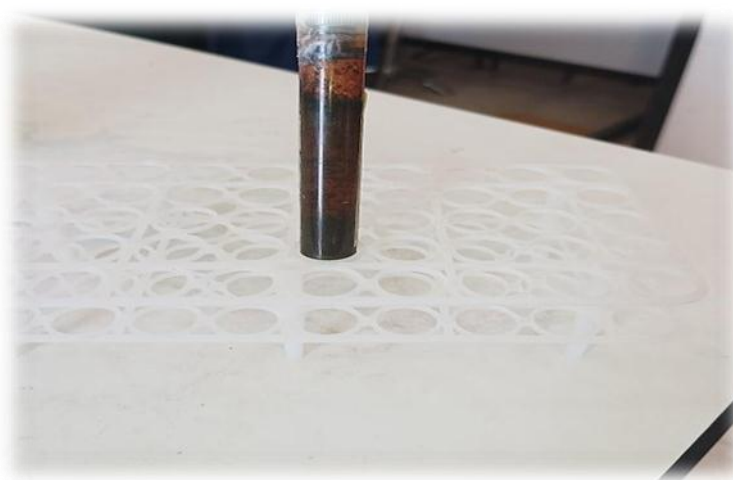


Figure.III.11. di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3methyl imidazolium) ($[M(CH_2) IM_2+][2H_2PO_4^-]$)

Tableau.III.2. Test de solubilité. [1]

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

III.4.Appareillage:

Lors de cette étude, les équipements suivants ont été utilisés:

III.4.1.Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire:

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode d'analyse chimique et structurale qui utilise les propriétés magnétiques des noyaux atomiques pour étudier la structure et la dynamique des molécules. Les premières expériences de RMN ont été réalisées en 1945 par Edward M. Purcell et Félix Bloch, qui ont été récompensés conjointement par le prix Nobel de Physique en 1952. Cependant, la méthode a réellement prospéré dans les années 1970 grâce aux travaux de Richard R. Ernst, lauréat du prix Nobel de Chimie en 1991. La RMN permet d'obtenir des informations précises sur la structure moléculaire, la stéréochimie et la conformation des molécules. Elle est également largement utilisée dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM), une technique médicale non invasive pour visualiser les tissus internes du corps humain. [2]

III.4.1.1. Principe de la méthode:

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode d'analyse non destructive qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques pour obtenir des informations sur la structure locale d'un matériau. Elle consiste à manipuler les spins nucléaires des noyaux dans un champ magnétique intense afin d'observer sélectivement l'environnement d'un noyau spécifique.

Le spin nucléaire est une propriété intrinsèque des noyaux atomiques résultant du couplage des moments magnétiques des protons et des neutrons qui composent ces noyaux. Les noyaux avec un nombre de masse et un numéro atomique pairs ont un spin nul, tandis que les autres noyaux ont un spin nucléaire de $\frac{1}{2}$ lorsque le nombre de masse est impair (tels que ¹H, ¹³C,)

ou un spin nucléaire de 1 lorsque le nombre de masse est pair et le numéro atomique est impair (tels que ^2H , ^{32}P). Chaque noyau doté d'un spin nucléaire est associé à un moment magnétique nucléaire. [2]

III.4.1.1.1. Caractérisation de Diiodure de 1-méthylène bis(3-méthyl imidazolium)

Les caractérisations par RMN ^1H (300Hz, D $_2\text{O}$) et RMN ^{13}C (300Hz, D $_2\text{O}$) ont donné la structure du produit désiré

RMN ^1H (300 MHz, D $_2\text{O}$): $\delta = 7.81$ (dd, 1H,H-2) ; 7.58 (dd,1H,H-4 ou H-5) ; 6.72(t,1H,H-4 ou H-5) ; 4.70 (s,2H,CH $_2$) ; 3.95(t,3H,CH $_3$).

Tableau.III.3.resultas de RMN ^1H de la synthèse ([M(CH $_2$) IM $_2$ +] [2I]). [1]

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, H-2)	di-doublet	7.81
(1H, H-4 ou H-5)	di-doublet	7.58
(1H, H-4 ou H-5)	triplet	6.72
(2H, CH $_2$)	Singulet	4.70
(3H, CH $_3$)	Triplet	3.95

Tableau.III.4.Resultas de RMN ^{13}C de la synthèse ([M(CH $_2$) IM $_2$ +] [2I]). [1]

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	137.42
(C-4 ou C-5)	125.1
(C-4 ou C-5)	122.17
(CH $_2$)	58.96
(CH $_3$)	37.07

RMN 13C (300 MHz, D2O): δ =137.42 (C-2) ; 125.1 (C-4 ou C-5) ; 122.17 (C-4 ou C-5) ; 58.96 (CH₂) ; 37.07 (CH₃). [1]

III.4.1.1.2. Caractérisation de di-(hydrogénosulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthylimidazolium)

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

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

Tableau.III.5. résultats de RMN 1H de la synthèse ([M(CH₂) IM₂+][2HSO₄-]). [1]

Type de proton	Multiplicité des signaux (m)	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(1H, HSO ₄ ⁻)	singulet	8.77
(1H, H-2)	singulet	7.38
(1H, H-4 ou H-5)	singulet	7.18
(1H, H-4 ou H-5)	Singulet	6.27
(3H, CH ₃)	singulet	3.57
(2H, CH ₂)	doublet	1.67

RMN 13C (300 MHz, D2O): δ =137.14 (C-2) ; 124.71 (C-4 ou C-5) ; 121.61 (C-4 ou C-5) ; 58.47 (CH₂) ; 36.08 (CH₃). [1]

Tableau.III.6. résultats de RMN 13C de la synthèse ([M(CH₂) IM₂+][2HSO₄-]).

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	137.14
(C-4 ou C-5)	124.71
(C-4 ou C-5)	121.61
(CH ₂)	58.47
(CH ₃)	36.08

III.4.1.1.3. Caractérisation de di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis- (3méthylimidazolium)

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

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

Tableau.III.7. résultats de RMN ¹H de la synthèse ([M(CH₂) IM₂⁺][2H₂PO₄⁻]). [1]

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

RMN ¹³C (300 MHz, D₂O): δ = 136.89 (C-2) ; 124.69 (C-4 ou C-5) ; 121.55 (C-4 ou C-5) ; 58.38 (CH₂) ; 0.79 (CH₃). [1]

Tableau.III.8. résultats de RMN ¹³C de la synthèse ([M(CH₂) IM₂⁺][2H₂PO₄⁻]). [1]

Types de carbone	Déplacement chimique (ppm) (δ)
(C-2)	136.89
(C-4 ou C-5)	124.69
(C-4 ou C-5)	121.55
(CH ₂)	58.38
(CH ₃)	0.79

III.4.2. La spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet d'étudier les liaisons entre les noyaux atomiques et leur arrangement dans les molécules. Elle fait partie de la classe des spectroscopies qui se concentrent sur la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette technique englobe différentes méthodes, dont la plus courante est la spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les spectres infrarouges sont souvent comparés à des tables de corrélation disponibles dans la littérature scientifique. Ces tables permettent de faire correspondre les pics d'absorption observés dans le spectre infrarouge aux groupes fonctionnels et aux liaisons chimiques caractéristiques. Cette correspondance permet d'identifier les composés présents dans l'échantillon et d'obtenir des informations sur leur structure chimique. [3]

III.4.2.1. Principe:

La spectroscopie infrarouge permet d'analyser les matériaux en mesurant leur absorption de rayonnement infrarouge, ce qui dépend de la masse atomique, de la longueur, de la force et de la constante de force des liaisons atomiques dans la structure. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge s'est développée grâce à l'amélioration des spectromètres infrarouges et des accessoires de manipulation des échantillons. Les composants essentiels d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) comprennent une source infrarouge, un interféromètre, un détecteur, un laser et un ordinateur. Le rayonnement infrarouge provenant de la source lumineuse traverse l'interféromètre, générant un interférogramme. Ce rayonnement traverse ensuite la chambre d'échantillon où il interagit avec l'échantillon, absorbant des fréquences spécifiques d'énergie. Le rayonnement est ensuite détecté et converti en un spectre d'absorption à l'aide de la transformée de Fourier. [3]

III.4.2.2. Analyse par spectroscopie:



Figure.III.12. Agilent cary 630FTIR

III.4.2.2.a. Influence du choix de l'anion sur le comportement vibrationnel des liquides ioniques Dicationique:

Dans cette partie, nous allons présenter une comparaison entre les trois nouveaux liquides ioniques dicationiques iodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium), $([M(CH_2)IM_2^+][2I^-])$ et le di-(hydrogensulfate) de 1-méthylène bis-(3-méthyl

imidazolium) ($[M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-]$) et le di-(dihydrogenophosphate) de 1-méthylène bis-(3methyl imidazolium) ($[M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-]$) suivant deux études spectroscopiques: FTIR/ATR.

III.4.2.2.b. Étude en spectroscopie FTIR/ATR des liquides ioniques dicationique ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) et ($[M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-]$) et ($[M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-]$):

Les spectres FTIR/ATR [4000-600 cm^{-1}] des trois liquides ioniques dicationiques sont illustrés sur la (Figure. III.13). Les trois spectres ont été normalisés avec le mode à 620 cm^{-1} . Les affectations des modes observés dans cette région du spectre sont indiquées dans le (tableau. III.9) Toutes les valeurs rapportées des pics ont été basées sur la hauteur de pic maximal des spectres non ajustés. L'ajustement des courbes et des valeurs des fréquences ont été réalisés suivant la méthode d'ajustement par fonction Lorentzienne comme indiquée par Bresson et al. [19]. Sur les spectres IR (Fig. III.13.), on distingue trois régions spectrales bien définies: 3500-2600, 1800-1300 et 1300-600 cm^{-1} . Pour ($[M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-]$) les modes dans les trois regoins spectrales semblent avoir une intensite homogene, alors que ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-][2H_2PO_4^-]$) les modes semblent plus intenses Dans la gamme spectrale 1300-600 cm^{-1} dans l'origin 8 on lit les trois courbes et le tableau ci -dessous montre les valeurs des liaisons chimiques.

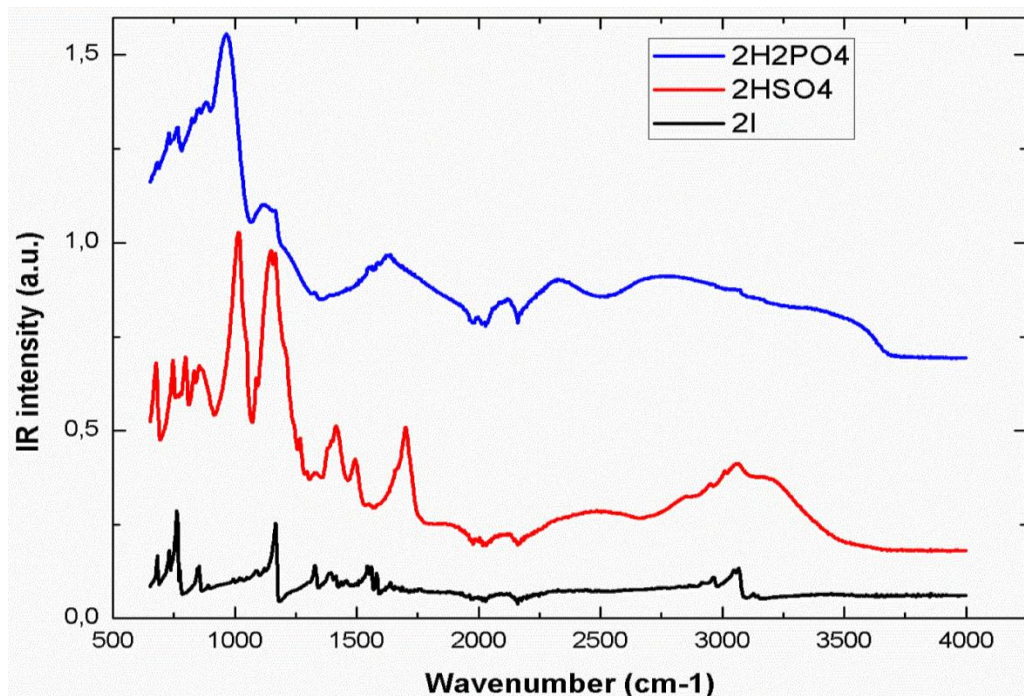


Figure.III.13. les trois spectres IR de ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$), ($[M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-]$), ($[M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-]$) dans la regoin 550-4000.

Tableau.III.9. les bandes FTIR/ ATR observées et leur assignation pour les échantillons $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$, $[M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-]$, $([M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-])$, (vw=very weak ; w=weak ; m=medium, s=strong ; sh =shoulder , str=stretch, δ =deformation ; bend=bending deformation ω =wagging ; ρ =rocking; s=symmetric: as; antisymmetric).

$[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$	$[M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-]$	$[M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-]$	ASSIGNEMENT
675(w)	675(w)	682 (w)	ω (N=C) / ω C-H cycle imidazol
730(m)	744(m)	730(m)	ω (C-H) / CH ₂ (N) Str
758(m)	799(m)	758(m)	ω (C-H) cycle imidazol/ CH ₂ (N) Str
848(m)	835(m)	827(m)	(C=H) do asy
678 (vw)	/	762 (w)	(C=C) Str
		959(S)	pas(CH ₂) (P-O) stretch
1091(s)	1014(s)		CH ₃ (N)CN bend(CH ₂)
1176(sh)	1146(m)	966 (w)	CH ₂ (N)CN+CH ₃ (N)CN+C-HStr
1326(vw)	1167(w)	1111(m)	δ (C-H) / δ (CH ₃)
1388 (sh)	1270 (w)	1160(w)	δ asCH ₃ ρ (C-H) de cycle imidazole SO ₂ asym str, ring ip sym str, SO ₂ asym str, ring ip sym str.
1437 (s)	1326(w)	1333(w)	ν (C-N)/ (ν (C=N)de cycle imidazole δ_s (CH ₂)+(C-H)
	1416(vw)	1554(w)	ν (C-N) de cycle imidazole
1465(vw)	1485(w)	1589(vw)	δ (CH ₂) + δ (CH ₃) + δ (C=N)
1589(m)	1651(m)	1617(w)	ν (C=N) ν (C=C)/(C-H) de cycle imidazole
1630(w)	1700(w)	1631(w)	ν (C=C) de cycle imidazole
3036(w)	2954(w)	2115(m)	ν (C-H) de(CH ₃)/(C-H)de cycle imidazole
3071(m)	3009(sh)	2130(m)	δ (CH ₂)
3126(vw)	3057	2323	ν (C-H) de(CH ₃)
3383(w)	3182(w)	2718(m)	ν (C-H) d'imidazole(CH ₂)
/	3217 (vw)	3036(w)	(C=C) de cycle imidazole
/	/	3071(m)	ν (C-H) d'imidazole

2^{ème} Partie: Etude quelques propriétés des liquide ioniques dicationique:

III.5. Introduction:

Les applications des liquides ioniques ont été mentionnées dans les chapitres précédents en termes de bibliographie, mais dans cette partie, nous étudierons certaines applications aux solutions ($2I^-HSO_4^-H_2PO_4^-$) que nous avons essayées Par conductivité et viscosité.

III.5.1. Conductivité:

- La première expérience, nous avons mis un 1.99 g de $[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$ avec 5ml d'eau distillée et mesuré la transmittance de la molécule, nous avons obtenu:
 $\delta = 0\mu s$, et la $T = 23.2^\circ C$.
- On a fait le même protocole avec (HSO_4^-) , alors que nous avons pris 1.69g De la molécule avec 5ml d'eau distillée, nous obtenons le résultat suivant:
 $\delta = 0.02\mu s$, et la $T = 27.2^\circ C$.
- la même Méthode avec $(H_2PO_4^-)$, alors que nous avons pris 1.68g de la molécule avec 5ml d'eau distillée, nous obtenons le résultat suivant:
 $\delta = 0,02\mu s$, et la $T = 25.5^\circ C$.

Remarque 1: Il n'y a pas une telle différence entre les résultats des molécules qu'il n'y a pas de vecteur dans la première molécule $2I^-$ tandis que $(HSO_4^-, H_2PO_4^-)$ Ils ont un conductivité.

III.5.2. La Viscosité:

Sur les mêmes molécules de la première expérience, nous avons ajouté 15 ml d'eau distillée à chacune des trois solutions ($2I^-, 2HSO_4^-, 2H_2PO_4^-$) dans l'ordre et nous avons calculé chaque molécule où le volume de la solution pour chacune d'elles était de 20 ml nous avons mesuré le résultat, le tableau ci-dessous représentent les résultats de viscosité dans l'ordre avec l'ajout de 5 ml d'eau distillée aux trois solutions et calculez le résultat à chaque volume.

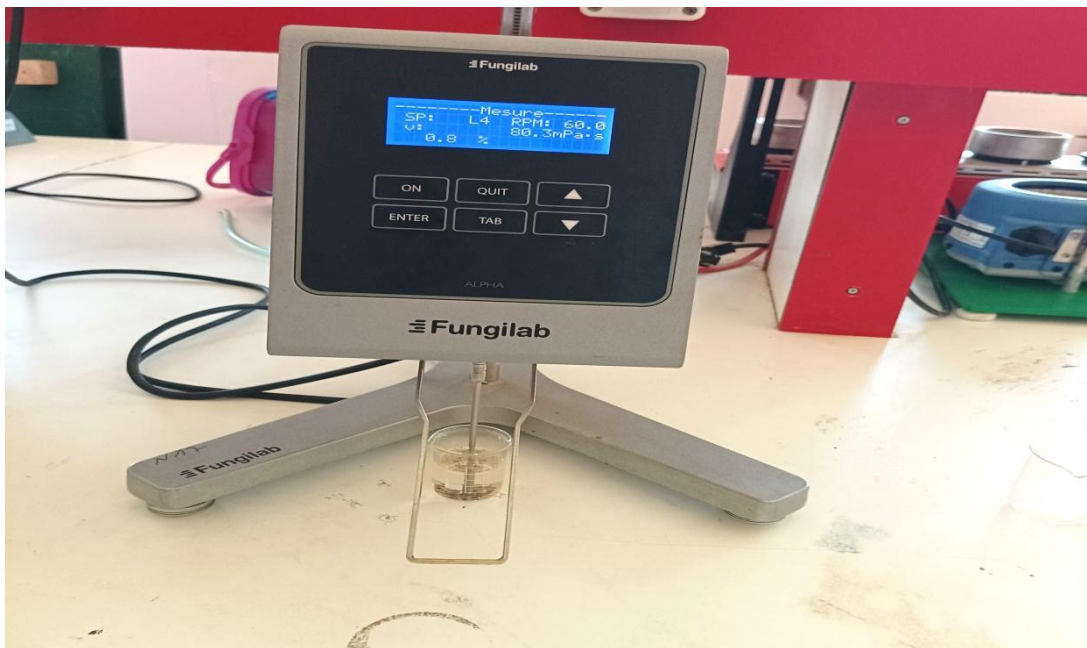


Figure III.14 Viscosimètre

Measurement units of viscosity

- pascal seconds (Pa·s)
- millipascal second (mPa·s)
- centipoise (cP)

$$0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{ cP}$$

pascal seconds
millipascal seconds
centipoise

Tableau.III.10. les trois valeur viscosité de $([M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-])$, $([M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{HSO}_4^-])$, $([M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{H}_2\text{PO}_4^-])$.

C Mol /L	0,005	0,004	0,0033	0,00285	0,0025
$[M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$	0,0995	0,0796	0,0663	0,0568	0,0497
$[M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][\text{HSO}_4^-]$	0.2996	0.27	0.25	0.23	0.22
$[M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	0.80	0.78	0.76	0.75	0.73

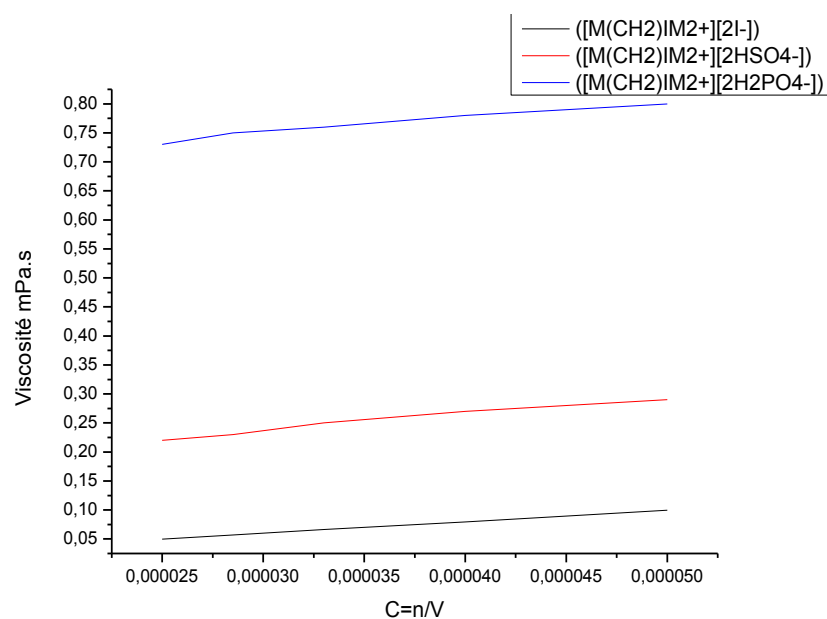


Figure.III.15. les trois spectres viscosité de $([M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-])$, $([M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{HSO}_4^-])$, $([M(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{H}_2\text{PO}_4^-])$.

Le diiodure (I_2) est une molécule constituée de deux atomes d'iode (I). Comparé aux deux acides précédents, le diiode a une structure moléculaire relativement simple et une interaction moléculaire plus faible. Les forces intermoléculaires dans le diiodure sont principalement des forces de van der Waals, qui sont plus faibles que les interactions ioniques ou covalentes présentes dans les acides. En conséquence, le diiodure a une viscosité plus faible que les acides phosphorique et sulfurique.

En résumé, la viscosité relative de $H_2PO_4^-$, $H_2SO_4^-$ et I_2 est influencée par la complexité et la nature des interactions moléculaires présentes dans chaque substance. Les interactions plus fortes dans les acides phosphorique et sulfurique, en comparaison avec le diiodure, conduisent à une viscosité plus élevée dans les acides.

III.6.CONCLUSION:

Dans ce chapitre, nous avons examiné des exemples de synthèse de liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium, en mettant l'accent sur le mode de travail. Nous avons constaté que de nombreux liquides ioniques ne peuvent être synthétisés avec des propriétés caractéristiques qu'en changeant d'anions. Nous avons réussi à préparer un liquide ionique et à l'échanger avec différents anions tels que $([M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-])$ et $([M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-])$.

Nous avons caractérisé nos échantillons en utilisant la RMN 1H , ^{13}C et pour confirmer leurs structures moléculaires. De plus, nous avons confirmé la présence des bandes caractéristiques de nos trois échantillons grâce aux spectres FTIR-ATR.

Nous avons également examiné certaines propriétés telles que la conductivité et la viscosité afin de comprendre l'effet de l'anion sur le liquide ionique dicationique.

Référence bibliographique:

- [1]: Chaker, Y., likti. H. Debdab, M., Moumene, T., Belarbi, E. H., Wadouachi, A., & Bresson, S. (2016). Synthesis and characterization of 1-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids, Journal of Molecular Structure, 1113. 182-190.
- [2]: M.Goldman, Histoire de la RMN: autour de ses premiers acteurs... et après, l'actualité chimique - mars 2004 - n° 273, P 57-60.
- [3]: K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, «< FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts >>, Chemical physics, vol. 327, n° 2, p. 439-451, 2006.



Chapitre IV:
Activité antioxydant

IV.1. Généralités sur l'effet antioxydant:

Stress oxydatif et antioxydants sont deux termes qui gagnent en popularité. Connus des professionnels de santé et du grand public. Ces notions ne sont pas nouvelles. Depuis les années 1950. [1] (Gerschman, Gilbert, Nye, Dwyer, Fenn, 1954) ont mentionné la toxicité de l'oxygène pour expliquer le processus de vieillissement. Le mode de vie actuel (tabagisme, obésité, etc.), ainsi que les mauvaises habitudes alimentaires, sont de plus en plus responsables de la production massive de radicaux libres dans le corps. À long terme, cela peut avoir des effets néfastes sur le corps. Aujourd'hui, il y a un intérêt croissant et, en 1956, Denham Harman a exploré le concept selon lequel les radicaux libres jouent un rôle dans le processus de vieillissement (Harman, 1956). Ce travail a progressivement permis une recherche approfondie dans le domaine des radicaux libres biologiques- système logique relatif à la biologie des radicaux libres, puisqu'ils sont impliqués dans de nombreuses maladies chroniques comme le cancer, les maladies cardiovasculaires et les maladies inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire, En ce sens, il est important d'utiliser des molécules antioxydantes pour réduire le stress oxydatif, réduisant ainsi l'incidence de diverses maladies. [2]

IV.1.1. Stress oxydatif:

Le stress oxydatif est défini comme le résultat d'un déséquilibre de l'équilibre entre les substances oxydantes et les systèmes de défense (antioxydants), comme En conséquence, les cellules sont souvent endommagées de manière irréversible. Il est important de noter que le stress oxydatif peut être le résultat de facteurs environnementaux. En effet, la vie moderne expose notre organisme à des facteurs qui provoquent une production excessive de radicaux libres, comme la pollution, la consommation d'alcool ou de drogues, exposition au soleil ou tabagisme. [3]



Figure.IV.1. Le déséquilibre entre la production des radicaux libres (oxydants) et les mécanismes de défense (antioxydants). [1]

IV.1.1.1. Conséquences du stress oxydant:

L'équilibre entre les effets positifs et négatifs des radicaux libres est particulièrement prononcé fragile. La production de ces radicaux libres peut être régulée par l'organisme. Système Les régulateurs sont constitués d'enzymes, de protéines, de petites molécules antioxydants L'ampleur de l'activité enzymatique et des oligo-éléments essentiels. Déséquilibre Un équilibre antioxydant en faveur de la production de ROS constitue un stress oxydatif. Ce Le stress oxydatif dénature les lipides, les protéines, l'ADN et provoque des pathologies. [4]

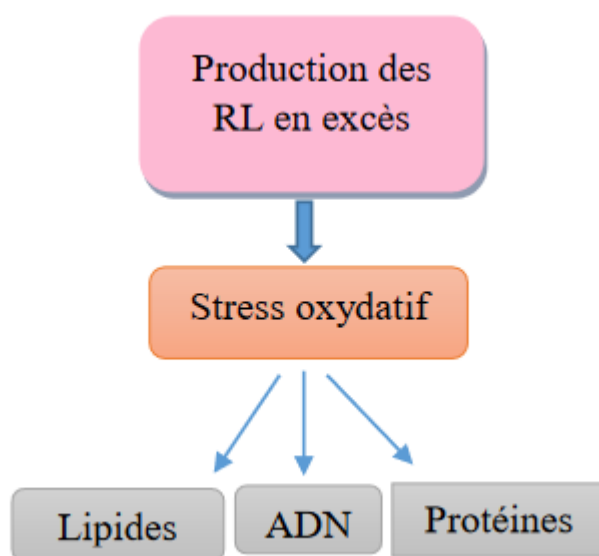


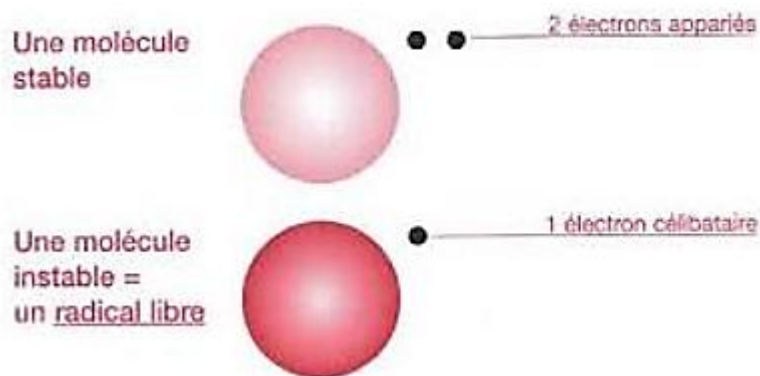
Figure.IV.2. Conséquences du stress oxydant. [1]

IV.1.1.2. Les maladies liées au stress oxydatif:

Le stress oxydatif contribue à l'apparition de diverses maladies telles que le cancer, les maladies cardiovasculaires et les maladies oculaires. Il est lié à l'âge et au vieillissement. Le stress oxydatif peut être causé par une alimentation déficiente en vitamines et oligo-éléments, ainsi que par une surcharge de facteurs prooxydants tels que le fer et les acides gras, quelle que soit leur origine (accidentelle (inflammation, exposition aux xénobiotiques prooxydants...), génétique). Dans la plupart des cas, ces facteurs agissent de manière combinée pour entraîner des mécanismes pathogènes. [5]

IV.1.2. Les radicaux libres:

Les radicaux libres sont des espèces chimiques (atomes, ions ou molécules) qui ont les propriétés suivantes Un seul électron (non apparié) sur la coque externe (dans son orbite Externe). Les radicaux libres réagissent spontanément avec d'autres atomes ou molécules Formation d'un nouveau radical libre, provoquant ainsi une réaction en chaîne ininterrompue Lorsque deux radicaux libres réagissent entre eux, ce sont des espèces très instables Réaction in vivo. Ils réagissent également avec différents composés cellulaires: lipides, protéines, glucides , et acides nucléiques cellulaires. Les principales espèces réactives de l'oxygène sont l'anion super oxyde (O_2^-) et le radical hydroxyle (OH). Ces radicaux libres sont instables et très réactifs in vivo. [1]

**Figure.IV.3. Radical libre.** [6]

Les espèces moins réactives, telles que l'anion super oxyde (O_2^-) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ont un impact limité sur la dégradation des protéines. Cependant, elles peuvent réagir pour former des espèces plus réactives comme le peroxyde nitrique (NO_3^-) et le radical hydroxyle (OH). Le peroxyde nitrique est créé par l'interaction entre l'anion super oxyde (O_2^-) et l'oxyde nitrique (NO.), qui est un radical vasodilatateur produit par de nombreuses cellules, notamment les cellules endothéliales vasculaires. [1]

IV.1.3 Activité antioxydante:

IV.1.3.1 Définition des Antioxydants:

Un antioxydant est une substance chimique, souvent complexe, qui réduit le stress oxydatif dans l'organisme. Son rôle est de prévenir la formation de radicaux libres en inhibant le déclenchement des réactions en chaîne ou de neutraliser directement les espèces réactives de l'oxygène (ERO). [6]

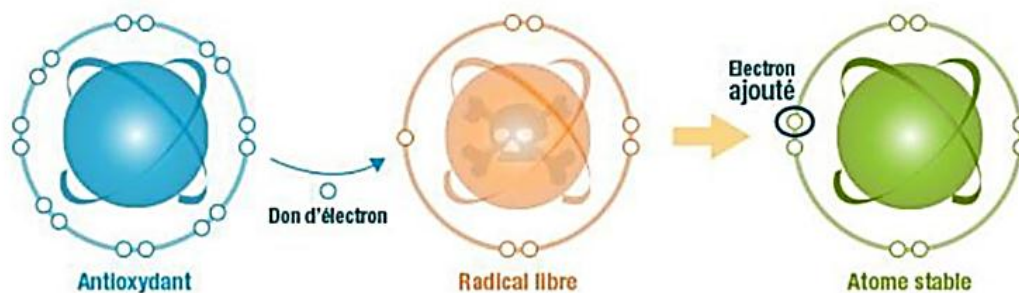


Figure.IV.4. Action des antioxydants sur les radicaux libres. [1]

IV.1.3.2 Types d'antioxydants:

On peut catégoriser les antioxydants en deux groupes principaux en fonction de leur origine: les antioxydants naturels et les antioxydants synthétiques.

IV.1.3.2.1 Antioxydants naturels:

Les antioxydants naturels se trouvent dans une variété de plantes, de micro-organismes, de champignons et même dans les tissus animaux. Parmi eux, les principaux sont l'acide ascorbique (vitamine C), la vitamine E, les composés phénoliques et les flavonoïdes, les œstrogènes, et autres composés végétaux. [7]

Les antioxydants ont la capacité de stabiliser les membranes en réduisant leur perméabilité et peuvent également se lier aux acides gras libres. [8]

IV.1.3.2.2 Antioxydant synthétiques:

Dans l'industrie alimentaire, les antioxydants synthétiques tels que le butylhydroxyanisole (BHA), le butylhydroxytoluène (BHT), la gallate propylée (PG) et le tétrabutylhydroquinone (TBHQ) sont couramment utilisés en raison de leur efficacité et de leur coût inférieur par rapport aux antioxydants naturels. Cependant, leur sécurité suscite des débats, ce qui a conduit à la recherche de substituts d'origine naturelle en tant qu'antioxydants alimentaires. [8]

IV.1.3.3 Rôle des antioxydants:

Les antioxydants sont des substances naturelles qui aident à neutraliser les radicaux libres dans notre organisme, limitant ainsi les effets du vieillissement et de la dégénérescence cellulaire causés par ces substances. Bien que notre corps soit capable de produire ses propres antioxydants, il peut être nécessaire d'augmenter leur quantité lorsque le niveau de radicaux libres est élevé. Cela peut être réalisé en intégrant des aliments riches en antioxydants dans notre alimentation. Les fruits tels que les agrumes, les raisins, les pommes, ainsi que les légumes comme les carottes, les tomates, sont de bonnes sources d'antioxydants. [6]

IV.1.3.4 l'analyse de l'activité antioxydant:

Différentes méthodes sont disponibles pour mesurer l'activité antioxydante des aliments et des systèmes biologiques. , mais nous en avons utilisé deux dans cette partie pour évaluer cette activité:

- La méthode du piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl). [9]
- La méthode FRAP (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants). [10]

IV.2 Etude de l'activité antioxydants:

Le pouvoir antioxydant des liquides ioniques dicationiques ($2I^+$, HSO_4^- , $H_2PO_4^-$) a été évalué à l'aide de deux méthodes: le test de DPPH et le test de FRAP.

IV.2.1 Test de DPPH:**IV.2.1.1 Principe**

Le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH[°]) est un radical organique stable de couleur violette, qui absorbe à 517 nm. Sa stabilité est due au fait qu'il possède un électron non apparié sur un atome du pont d'azote. En présence d'agents antioxydants qui sont des donneurs d'hydrogène (AH), le composé est réduit en une forme non radicalaire DPPH-H (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine)(Figure 5) et vire au jaune (après réduction par l'agent antioxydant), ce qui entraîne une diminution de son absorbance . [9-11] L'absorbance est mesurable par spectrophotomètre JENWAY 7305 UV-Visible. [9]

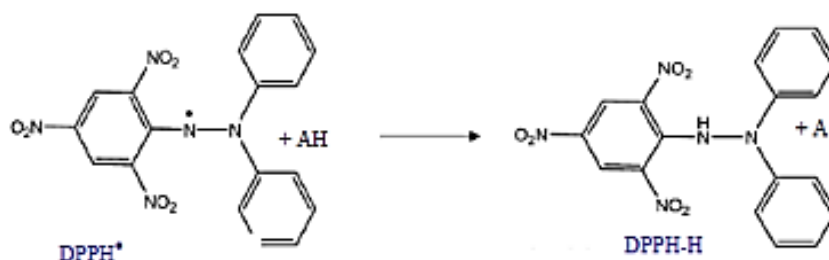


Figure IV.5: Mécanisme de réduction du radical libre DPPH par un antioxydant. [12]

IV.2.1.2 Mode opératoire:

L'activité antioxydants des liquides ioniques dicationiques a été évaluée par la mesure du pouvoir de piégeage du radical DPPH selon la méthode décrite par [13], Un volume de 100 ml de chacune des solutions méthanoliques des liquides ioniques dicationiques préparées à différentes concentrations (10, 50, 100, 250,500 mg/ml) est mélangé avec 2.9 ml d'une solution méthanolique de DPPH° de 0,004% (p/v). Après 30 min d'incubation à l'obscurité et à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 517 nm par spectrophotomètre JENWAY 7305 UV-Visible. Nous procédons de la même manière pour l'acide GALLIQUE (antioxydant de référence), avec différentes concentration (10,50, 100, 200, 250,300).



Figure IV.6: représente mécanisme de réduction de radical libre DPPH par un antioxydants

IV.2.1.3 Détermination du pourcentage d'inhibition:

L'activité antiradicalaire est exprimée en pourcentage de réduction de la solution de DPPH°, [14-15-16], le pouvoir de réduction est déterminé en appliquant la formule suivante:

$$PR = (AC - AE) / AC \times 100$$

PR: Pouvoir de la réduction exprimé en pourcentage (%) ;

AE: Absorbance de la solution de DPPH° en présence de liquide ionique ou de l'acide gallique ;

AC: Absorbance du Blanc, la solution de DPPH° en absence de liquide ionique ou de l'acide gallique ; La variation du pouvoir de réduction en fonction de la concentration de liquide ionique ou de l'acide gallique.

IV.3.1 Test de FRAP:**IV.3.1.1 Principe:**

Cette méthode est basée sur l'aptitude d'un antioxydant donné à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) présent dans le complexe ferrocyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) en fer ferreux (Fe^{2+}).

La réaction est révélée par le virement de la couleur jaune du fer ferrique à la couleur bleu vert du fer ferreux. L'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie à 700 nm. [17]

Une absorbance élevée indique que l'échantillon possède un grand pouvoir réducteur. [18]

IV.3.1.2 Mode opératoire:

Le pouvoir réducteur des liquides ioniques a été déterminé selon la méthode décrite par. [19], Pour ce faire, un volume de 1 ml de chacune des solutions méthanoliques de liquide ionique préparées à différentes concentrations (10, 50, 100, 250, 500 mg/ml), est mélangé avec 1ml d'une solution tampon phosphate (0.2 M, pH 6.6) et 1 ml d'une solution de ferrocyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 1%. L'ensemble est incubé au bain-marie à 50°C pendant 20 min puis, refroidi à température ambiante avant d'ajouter 1 ml d'acide trichloracétique à 10% pour stopper la réaction. Le mélange est centrifugé à 3000 tours/min pendant 10 min. Puis, 1 ml de surnageant est mélangé avec 1 ml d'eau distillée et 0.2 ml d'une solution aqueuse de trichlorure de fer FeCl_3 à 0.1%. La mesure de l'absorbance du milieu réactionnel se fait 10 min après incubation à 700 nm par spectrophotomètre JENWAY 7305 UV-Visible contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'échantillon de liquide ionique par l'eau distillée. Une solution d'acide ascorbique préparée à différentes concentrations (comprise entre 5 et 500 mg/ml) et dans les mêmes conditions est utilisée comme contrôle positif.

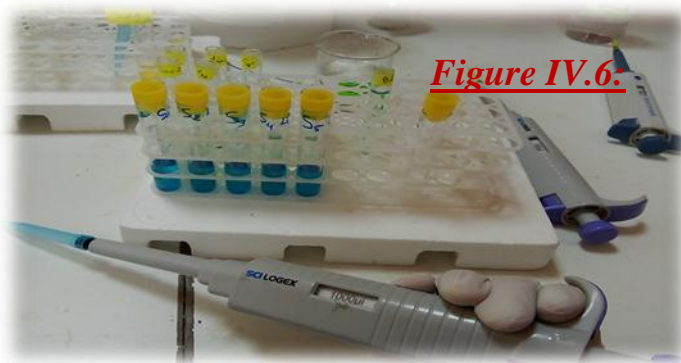


Figure IV.7: représente l'aptitude d'un anti oxydant donnée à ferrocyanure de potassium en fer ferreux (Fe^{2+}) réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) présent dans le complexe



Figure IV.8: centrifugeuse.



Figure IV.9: spectroscopie ultraviolet –visible.

IV.4 Expression des résultats:

En examinant le graphe, permet de visualiser la relation entre la concentration de l'échantillon et son effet inhibiteur sur les radicaux libres. En général, ce qui signifie que plus la concentration est élevée, plus le pouvoir antioxydant est fort. On peut observer la tendance générale et déterminer la concentration optimale qui donne le taux d'inhibition le plus élevé. Cela fournit des informations sur la concentration optimale à utiliser pour maximiser l'activité antioxydant des liquides ioniques dicationiques (2Γ , HSO_4^- , H_2PO_4^-) dans le contexte de ces tests spécifiques (test de DPPH et test de FRAP).

IV.5 Test DPPH:

En utilisant ces résultats, il est possible de déterminer la concentration optimale d'échantillon qui maximise l'activité antioxydant des liquides ioniques dicationiques (2Γ , HSO_4^- , H_2PO_4^-) dans le contexte spécifique du piégeage du radical libre DPPH. a été réalisée

en mesurant son absorbance en présence de ce dernier à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont illustrés dans les graphiques suivants:

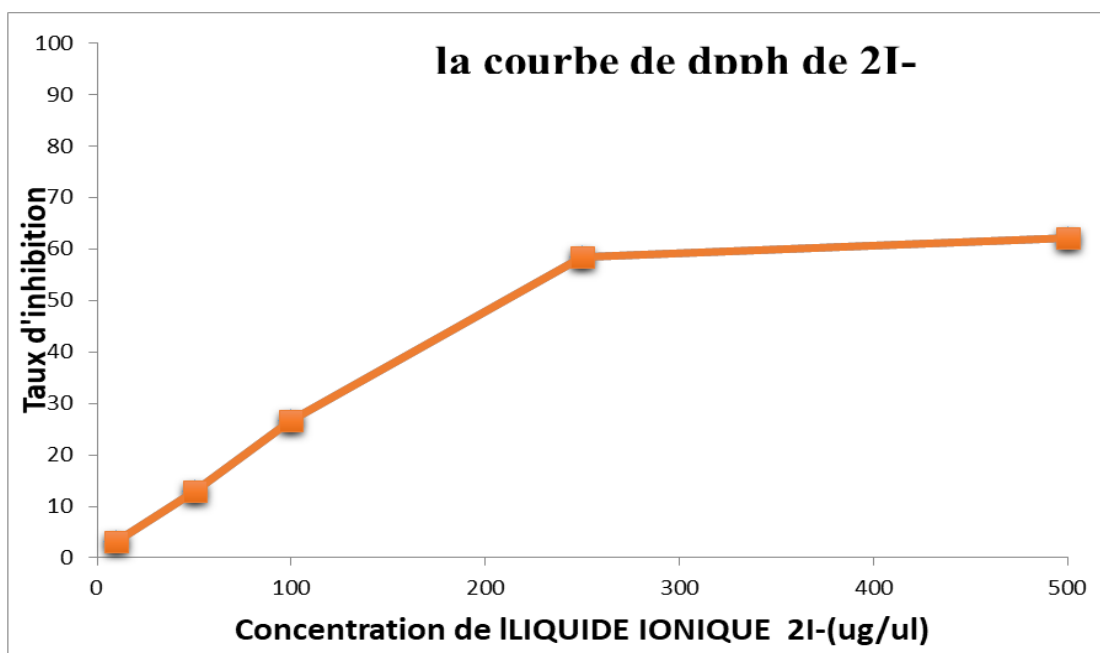


Figure.IV.10. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (2I⁻) en utilisant le test du DPPH.*

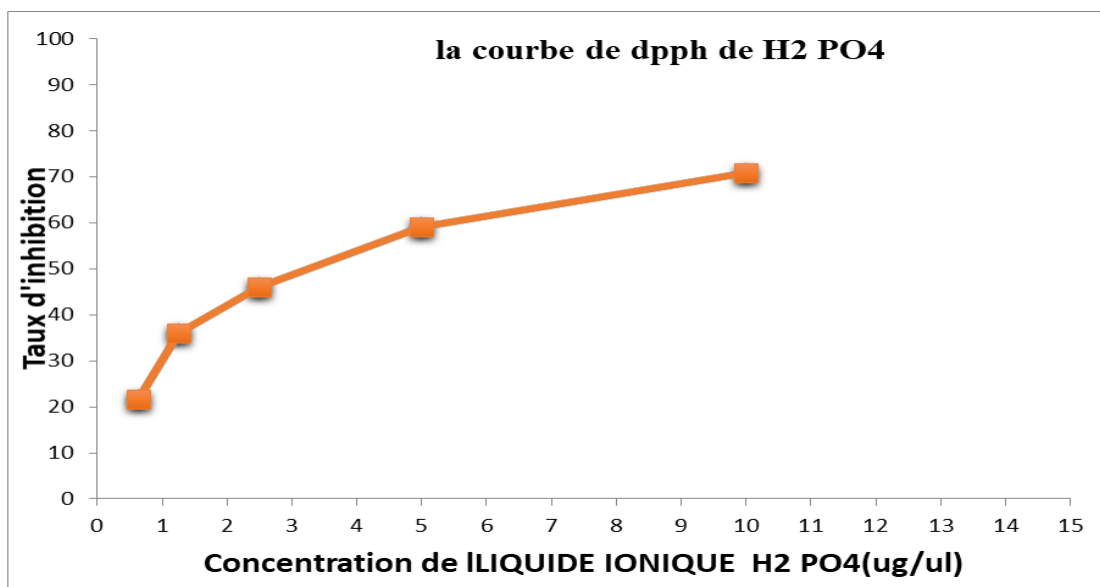


Figure.IV.11. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (H₂PO₄⁻) en utilisant le test du DPPH.*

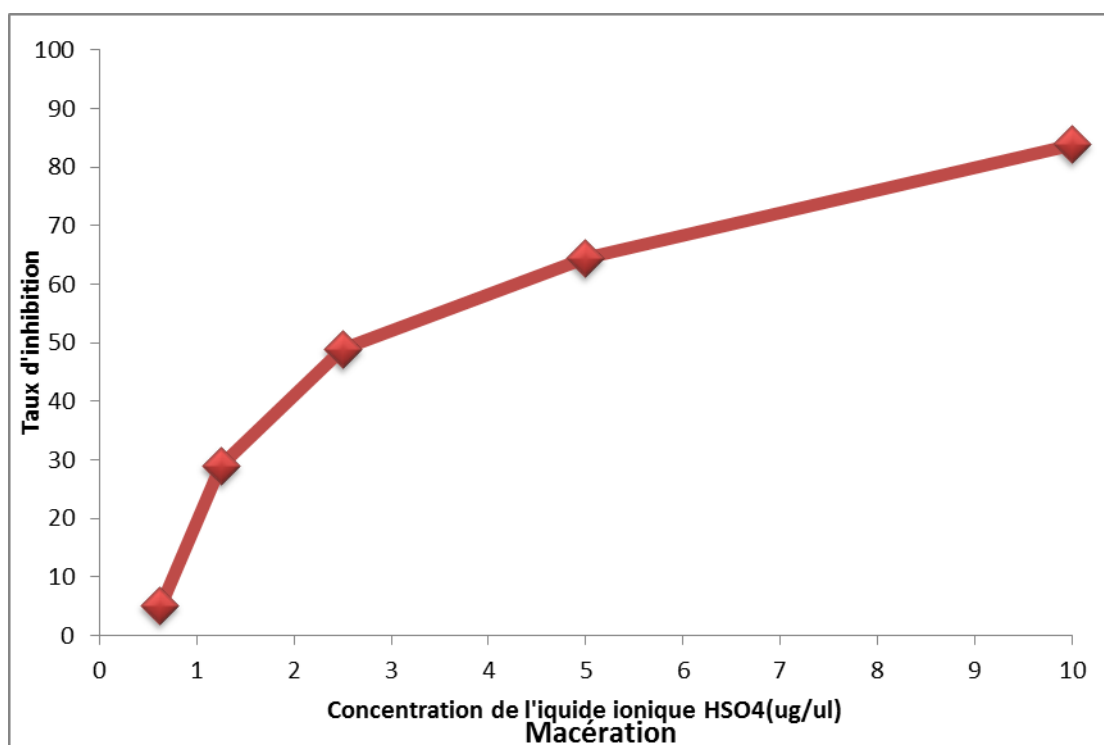


Figure.IV.12. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) en utilisant le test du DPPH.*

IV.6 Test de Frap:

L'évaluation de l'aptitude des liquides ioniques dicationiques (2Γ , HSO_4^- , H_2PO_4^-) à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}) a donné les résultats présentés dans la figure (9, 10,11).représente graphiquement les résultats de l'évaluation. Sur l'axe horizontal, nous avons les différentes concentrations d'échantillon testées, tandis que l'axe vertical représente les valeurs d'absorbance mesurées à 700 nm. En examinant le graphique, nous constatons que l'absorbance augmente de manière proportionnelle à l'augmentation des concentrations d'échantillon. Cela indique que plus la concentration d'échantillon est élevée, plus le pouvoir réducteur est fort.

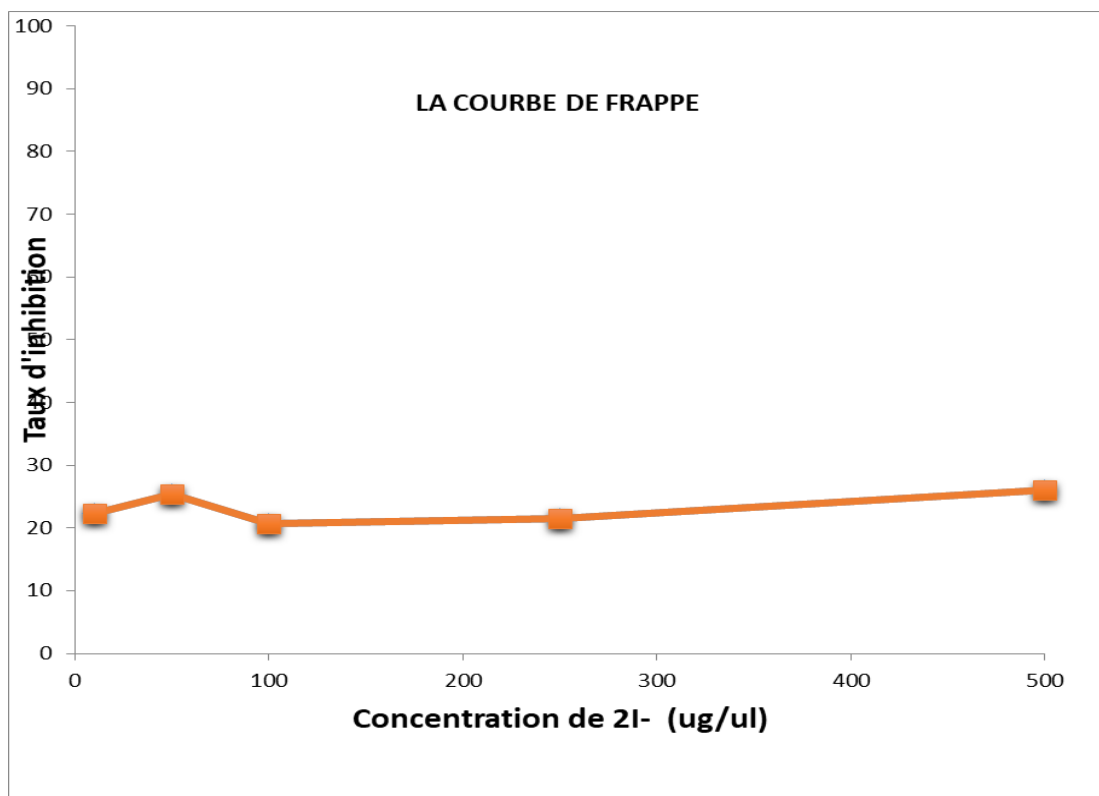


Figure.IV.13. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (2I⁻) en utilisant le test du FRAP.*

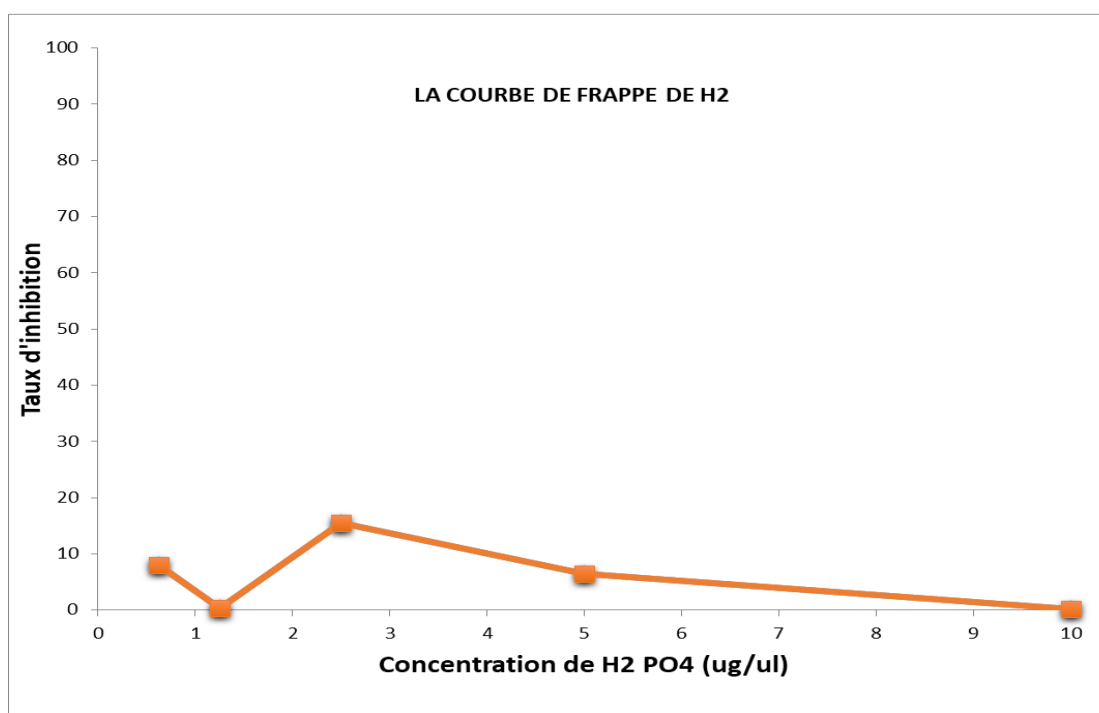


Figure.IV.14. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (H₂PO₄⁻) en utilisant le test du FRAP.*

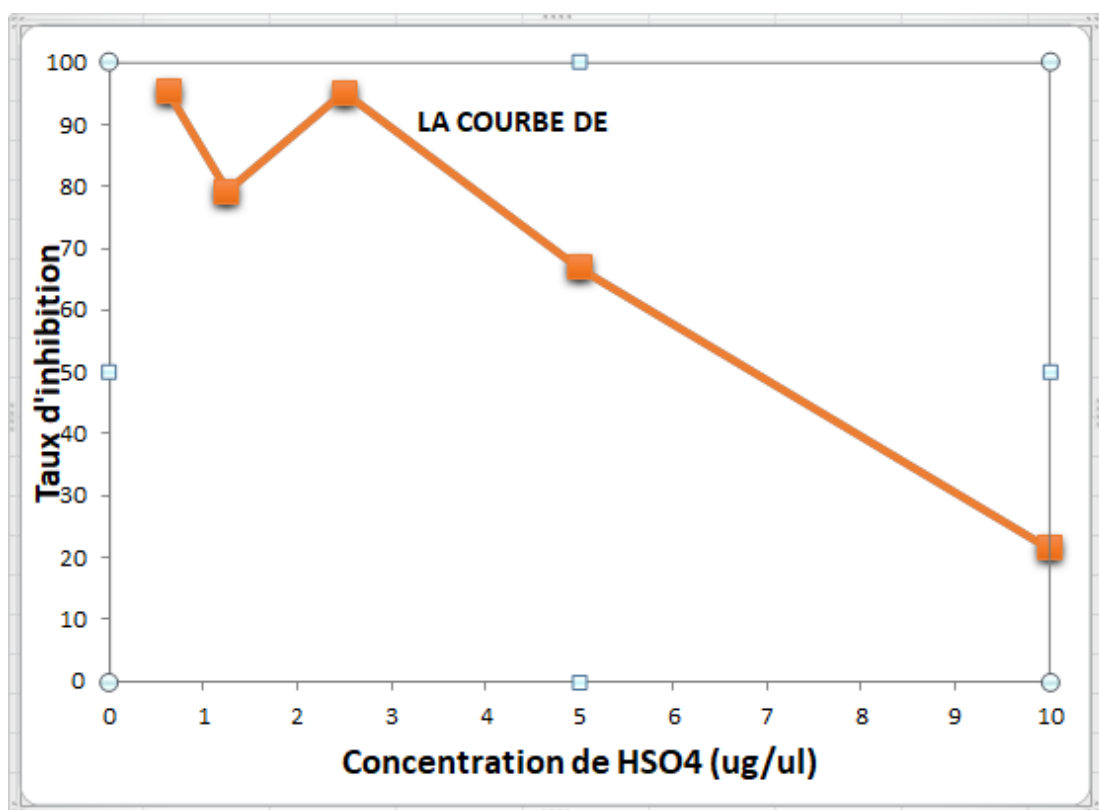


Figure.IV.15. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO_4^-) en utilisant le test du FRAP.*

IV.7 Conclusion:

Après avoir effectué une étude comparative entre les liquides ioniques dicationiques et les liquides ioniques mono cationiques, vous avez observé une différence notable dans l'intensité de l'inhibition à des concentrations équivalentes. Plus précisément, vous avez constaté que les liquides ioniques dicationiques présentaient une activité antioxydants environ 10 fois supérieure à celle des liquides ioniques mono cationiques.

Vous avez fourni une photo du liquide ionique mono cationique, qui semble expliquer cette différence. **La figure.IV.15.** suggère que la structure ou la composition du liquide ionique dicationique est plus favorable à l'activité antioxydants par rapport au liquide ionique monocationique.

Ces résultats mettent en évidence l'importance des propriétés chimiques et structurales des liquides ioniques dans leur activité antioxydants. Il est possible que la présence des deux cations dans les liquides ioniques dicationiques fournisse des sites de coordination supplémentaires ou des interactions synergiques qui renforcent leur pouvoir antioxydant.

Cette constatation est intéressante car elle suggère que les liquides ioniques dicationiques peuvent être plus efficaces en tant qu'agents antioxydants que les liquides ioniques

monocationiques. Cependant, il est important de prendre en compte d'autres facteurs tels que la toxicité, la stabilité et l'applicabilité dans des applications spécifiques avant de tirer des conclusions définitives.

Il est recommandé de poursuivre les recherches pour mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à cette différence d'activité antioxydante et explorer les applications potentielles des liquides ioniques dicationiques en tant qu'antioxydants plus puissants.

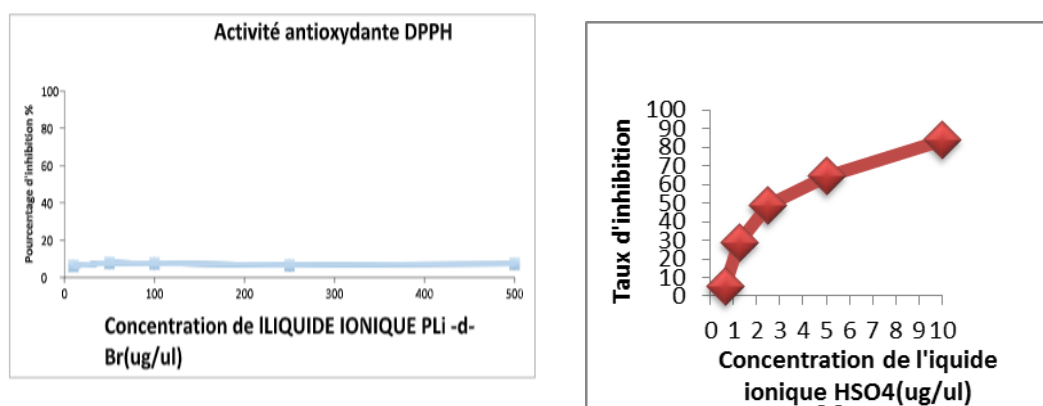


Figure.IV.16. *Activité anti radicalaire des liquides ioniques dicationiques (HSO₄⁻) et liquide ionique pli-d-br en utilisant le test DPPH.*

Référence Bibliographique:

- [1]: Boussadi, R., & Bououden, I. (2020). Étude bibliographique des méthodes de synthèse et de l'activité biologique de la quinoléine et ses dérivés; stress oxydant et activité antioxydante (Doctoral dissertation, University of Jijel).
- [2]: VALKO, Marian, LEIBFRITZ, Dieter, MONCOL, Jan, et al. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 2007, vol. 39, no 1, p. 44-84.
- [3]: T. DESMIER. LES ANTIOXYDANTS DE NOS JOURS: DEFINITION ET APPLICATIONS. Thèse de doctorat en pharmacie, (2016) Université de Limoges.
- [4]: CURTIN, James F., DONOVAN, Maryanne, et COTTER, Thomas G. Regulation and measurement of oxidative stress in apoptosis. *Journal of immunological methods*, 2002, vol. 265, no 1-2, p. 49-72.
- [5]: BERGER, Mette M. Manipulations nutritionnelles du stress oxydant: état des connaissances. *Nutrition clinique et métabolisme*, 2006, vol. 20, no 1, p. 49-53.
- [6]: Ammour ,R, & Brahim ,M, (2020). Etude théorique par la DFT de l'activité anti-oxydante des composés terpéniques non oxygénés (mémoire de master, Université SAAD DAHLAB de Blida
- [7]: Z. Chaibeddra. Etude comparative des substances bioactives chez *Ruta montana* L. et *Ruta tuberculata* Forsk .: Point de vue phytochimique et pharmacologique. Thèse de magister en biochimie, (2014) Université El Arbi Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi.
- [8]: M.Mimouni. Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* de deux régions Mostaganem et Relizane Effet antibactérien. Mémoire de master en biologie, (2016) Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem.
- [9]: Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30.
- [10]: Benzie, I. F., & Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical biochemistry*, 239(1), 70-76.
- [11]: Maataoui B.S., Hmyene A., Hilali S, 2006, Activités anti-radicalaires d'extraits de jus de fruits du figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*). *Lebanese Science Journal*, 7(1), 3-8p
- [12]: DRIS, I. (2020). Caractérisation chimique des huiles essentielles de *Pistacia lentiscus* L. Evaluation du pouvoir antimicrobien et antioxydan.

- [13]: Bektas T, Dimitra D, Atalay S, Munevver S, Moschos P. 2005 , Antimicrobial and antioxidant activities of essential oil and various extracts. *Food Chemistry*, 90: 333-340. (PDF) *Activité antioxydante des composés phénoliques*.
- [14]: Dongmo P.M.J., Tchoumboungang F., Ndongson B., Agwanande W., Sandjon B., Zollo P.H.A., Menut C, 2010, Chemical characterization, antiradical, antioxidant and antiinflammatory potential of the essential oils of *Canarium schweinfurthii* and *Aucoumea klaineana* (Burseraceae) growing in Cameroon. *Agric. Biol. J. N. Am*, 1(4), 606-611p
- [15]: Dung N.T., Kim J.M., Kang S.C, 2008, Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and the ethanol extract of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr and Perry buds. *Food and Chemical Toxicology*, 46(12), 3632-3639p
- [16]: Eyob S., Martinsen B.K., Tsegaye A., Appelgren M., Skrede G, 2008, Antioxidant and antimicrobial activities of extract and essential oil of korarima (*Aframomum corrorima* (Braun) P.C.M. Jansen). *African Journal of Biotechnology*, 7(15), 2585-2592p
- [17]: Karagözler A., Erdag B., Calmaz Emek Y, 2008, Antioxidant activity and proline content of leaf extracts from *Dorystoechas hastate*. *Food Chemistry*, 111(2), 400-407p
- [18]: Gholivand M.B., Rahimi-Nasrabadi M., Batooli H., Ebrahimabadi A.H, 2010, Chemical composition and antioxidant activities of the essential oil and methanol extracts of *Psammogeton canescens*. *Food Chem. Toxicol*, 48(1), 24-28p.
- [19]: Oyaizu M, 1986, Studies on product of browning reaction prepared from glucosamine. *Jpn J Nutr*, 44, 307-315p .



Chapitre V

Etude théorique des liquides ioniques

Dicationiques

V.1.Introduction:

Grâce aux avancées rapides de la technologie informatique ces dernières années, de nouvelles opportunités se sont ouvertes dans le domaine de la chimie, en particulier en ce qui concerne la modélisation moléculaire. Ces avancées ont révolutionné la façon dont les chimistes représentent et étudient les molécules, en offrant des outils plus précis, plus rapides et plus efficaces pour visualiser et analyser les structures moléculaires. [1]

La modélisation moléculaire permet aux chimistes d'explorer les structures moléculaires complexes, de comprendre les mécanismes des réactions chimiques, de concevoir de nouveaux médicaments, de développer des matériaux plus performants, et de réaliser des avancées dans de nombreux autres domaines de la chimie. Les outils de modélisation moléculaire sont devenus indispensables pour les chimistes, et leur utilisation devrait continuer à se développer à l'avenir. [2]

V.2.les méthodes de la modélisation moléculaire:

La modélisation moléculaire regroupe diverses méthodes permettant de simuler le comportement d'un système de particules, allant des simples molécules diatomiques aux macromolécules biologiques contenant des milliers d'atomes. Elle permet d'étudier le comportement électronique des atomes et des molécules, ce qui permet d'expliquer leurs réactivités, de comprendre le repliement des protéines et d'analyser les sites catalytiques enzymatiques, Pour mener ces études, il est nécessaire de déterminer une expression de l'énergie d'interaction entre les atomes du système en fonction de leurs positions relatives. La modélisation moléculaire utilise différentes méthodes de calcul théorique, telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique. Ces méthodes permettent de déterminer la géométrie atomique d'une molécule. [3]

La modélisation moléculaire offre la possibilité de représenter et de manipuler les structures moléculaires en deux ou trois dimensions, ainsi que d'évaluer les propriétés physico-chimiques des molécules étudiées. Elle permet également d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de proposer de nouvelles expériences et d'analyser les résultats obtenus de manière plus critique que les méthodes expérimentales classiques, Il est important de souligner que la modélisation moléculaire et les approches expérimentales sont complémentaires. La modélisation moléculaire permet d'explorer des systèmes complexes et

de prédire leur comportement, tandis que les expériences fournissent des données réelles pour valider et améliorer les modèles. [3]

V.2.1. Logiciel GaussView:

GaussView est une interface graphique avancée et puissante compatible avec le logiciel Gaussian. Cette interface permet aux utilisateurs d'importer ou de construire des structures moléculaires, de configurer, d'exécuter, de surveiller et de contrôler les calculs effectués avec Gaussian, et de visualiser les résultats directement dans l'application. GaussView 5 propose de nouvelles fonctionnalités qui facilitent la manipulation des grands systèmes moléculaires d'intérêt chimique. Cette version prend également en charge toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation disponibles dans Gaussian 09. [4]

GaussView offre une fonctionnalité de dessin rapide de la structure moléculaire grâce à des outils graphiques, permettant aux utilisateurs de créer rapidement la représentation de la molécule souhaitée et de la faire pivoter ou zoomer selon leurs besoins. Cette interface facilite également la préparation et l'ajustement de différents types de calculs utilisant Gaussian. Les utilisateurs peuvent ainsi préparer des fichiers d'entrée complexes pour effectuer des calculs normaux ou avancés.

De plus, GaussView permet de vérifier les résultats des calculs réalisés avec Gaussian en utilisant diverses fonctionnalités graphiques. Cela permet aux utilisateurs d'analyser et d'interpréter les résultats de manière visuelle, facilitant ainsi la compréhension des propriétés moléculaires et des interactions. [5]

V.2.2. Logiciel Gaussian:

Gaussian est un logiciel de chimie numérique pour la recherche et la modélisation moléculaires Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, il permet de prédire: Énergie, structure moléculaire, fréquence vibratoire des systèmes moléculaires complexes et prédire leurs propriétés chimiques. [6]

Gaussian09 est la dernière version disponible de ce programme mondialement reconnu Grâce aux capacités de modélisation électronique de sa structure chimique. postuler à La plupart des systèmes d'exploitation (Windows, Macintosh, Linux, etc.).[7]

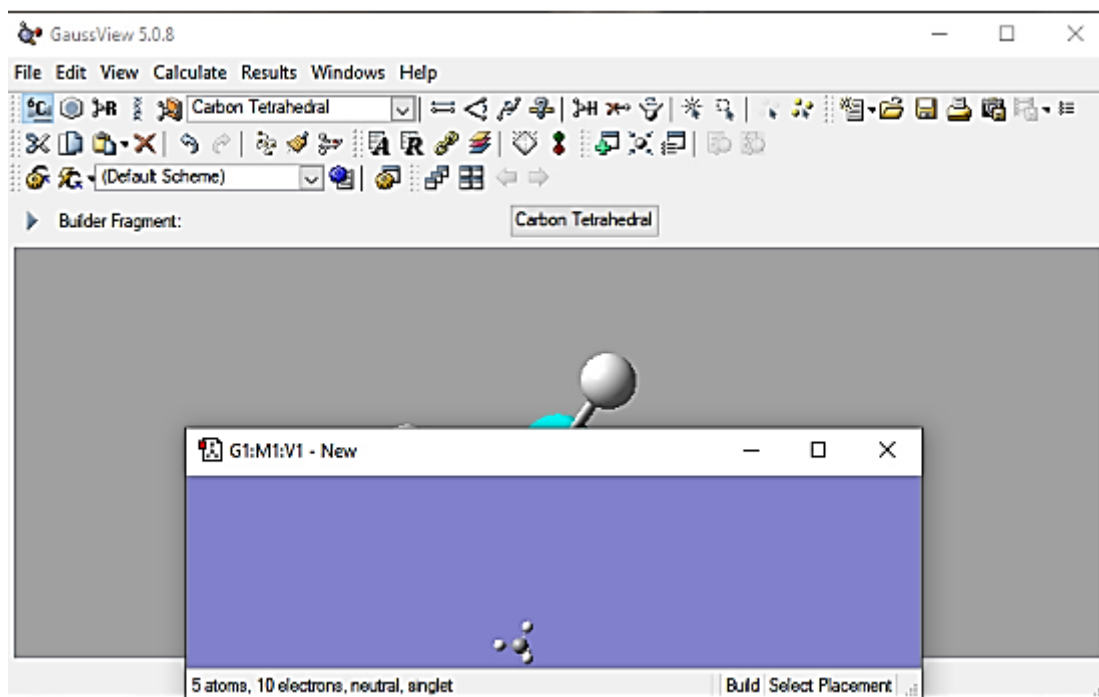


Figure V.1. Page principale du logiciel Gaussian.

V.2.2.1. Définition de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie DFT (Density Functional Theory), est une branche de la mécanique quantique qui utilise la fonction La densité électronique, au lieu de la fonction d'onde habituelle, est utilisée pour décrire le système Produits chimiques. Puisque le système est une collection d'électrons et de noyaux, il peut est un atome, une molécule, un ion, un radical libre ou plusieurs molécules dans un état Interactif. [8]

Dans notre étude, nous avons appliqué la méthode DFT en utilisant le logiciel Gaussian pour optimiser et calculer les propriétés moléculaires de notre synthèse. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la fonction B3LYP en combinaison avec la base 6-311G pour la DFT.

Une fois l'optimisation effectuée, nous avons procédé à des calculs de fréquence afin d'obtenir les modes de vibration de la molécule. De plus, nous avons réalisé des calculs de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et d'IR (Infrarouge) pour déterminer les structures moléculaires. [9]

V.2.2.2. Fonctionnelle hybride B3LYP:

La fonctionnelle hybride B3LYP est une approche couramment utilisée en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour approximer la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les fonctionnelles hybrides sont caractérisées par une combinaison d'une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock dépendante des orbitales et d'une partie de corrélation basée sur une autre approche.

La fonctionnelle B3LYP est particulièrement populaire en DFT. Elle est obtenue en réalisant une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA (Approximation du Gradient Généralisé) et une fonctionnelle d'échange de type Hartree-Fock.

La méthode B3LYP s'est avérée très efficace pour l'étude de nombreux systèmes, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Elle permet d'obtenir des résultats précis et fiables en termes de structures moléculaires, de propriétés électroniques et de réactivité chimique. [8]

V.2.2.3. Base 6-311G:

La base 6-311G est une base de fonction d'onde utilisée dans les calculs de chimie quantique. Elle est largement utilisée pour représenter les orbitales atomiques lors des calculs de structure moléculaire et de propriétés chimiques. Cette base est caractérisée par la façon dont les orbitales sont approximées à l'aide de fonctions gaussiennes. [8]

V.3. Méthode de calcul:

Les trois liquides ioniques di cationiques ($[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}_2^+][2\Gamma^-]$), $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}_2^+][2\text{HSO}_4^-]$, $[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}_2^+][2\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, étudiés sont optimiser dans une première étape avec la méthode b3lyp/6-311g(d,p) sauf ($[\text{M}(\text{CH}_2) \text{IM}_2^+][2\Gamma^-]$) avec la méthode B3LYP/DGTZVP raison du grand nombre atomique d'atome d'iode dans une 2 étape on a lancé les calculs pour l'étude de IR et RMN . [10]

V.3.1. La géométrie de liquide ionique:

Lors des optimisations géométriques, les calculs DFT visaient à trouver la configuration de plus basse énergie pour chaque liquide ionique en ajustant les positions atomiques. La fonctionnelle B3LYP, une fonctionnelle hybride qui combine la fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Becke avec la fonctionnelle de corrélation Lee-Yang-Parr, a été utilisée. L'ensemble de base 6-31 ++ G (d, p) a été utilisé pour décrire avec précision la densité électronique et les fonctions d'onde des molécules. Pour l'atome d'iode (I), l'ensemble de base DGDZVP peut être utilisé. L'ensemble de base DGDZVP est un ensemble de base de qualité double ζ qui comprend des fonctions de polarisation et diffuses pour décrire avec précision la structure électronique des atomes d'iode. Les résultats d'optimisation des trois liquides ioniques dicationiques, sont présentés dans les tableaux de Z-matrix suivants.

a) ([M(CH₂) IM₂+] [2I⁻])

La Figure.V. 2 montre qu'il y'a une distance intermoléculaire entre les 2 cation et l'anion (I) entre 3,18Å et 2,96Å, et les 2 cations n'est pas planaire avec une déformation au niveau des deux anneaux de imidazoles avec la valeur de l'angle 111, 07°. Les autres résultats de la géométrie sont présentés sur le tableau.V.1.

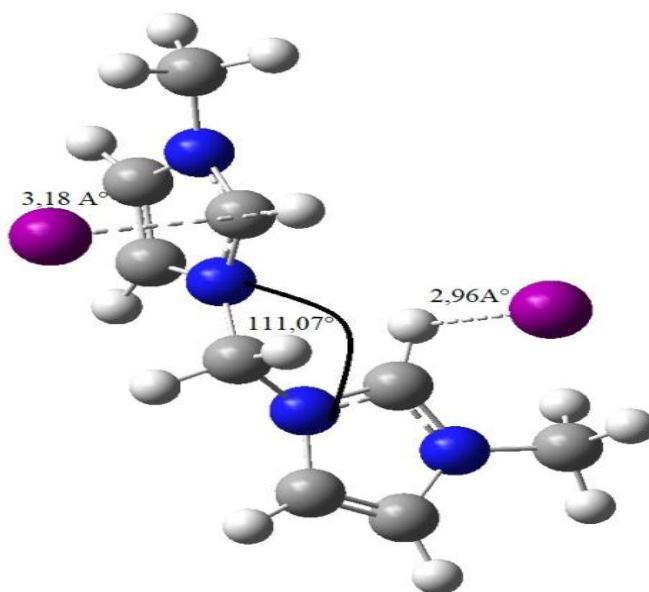


Figure .V.2. les Structures moléculaires de liquide ionique dicationique de ([M(CH₂) IM₂+] [2I⁻]) optimisées en gaussien visualisée en GaussView.

Tableau .V. 1. z matrix DE ($[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$).

Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	C							3.3726890	2.5050550	-0.7335020
2	C	1			1.3609804			2.0503670	2.5696150	-1.0490400
3	C	1	2		2.2204967	72.4145680		2.2919930	1.1124510	0.6168150
4	N	3	1	2	1.3467903	36.4247628	-175.9505730	3.5024800	1.6355240	0.3430270
5	H	1	2	4	1.0797973	130.4545497	-179.2994026	4.2228590	3.0060580	-1.1718730
6	H	2	1	4	1.0799979	130.7419938	-179.8869187	1.5356100	3.1262310	-1.8181950
7	H	3	1	2	1.0753483	161.2324245	-161.3576130	2.0664900	0.4740580	1.4522650
8	C	3	1	2	2.4897121	99.6706729	7.1634160	0.0194990	1.2294510	-0.3935060
9	H	8	3	1	1.0931978	100.2623614	91.4426857	0.0790250	0.4002140	-1.1033680
10	H	8	3	1	1.0927536	135.3139474	-40.5346000	-0.6065900	2.0234580	-0.8078440
11	N	3	1	2	1.3543184	71.9958735	-2.6137088	1.3756090	1.7381150	-0.1596920
12	N	8	3	1	1.4466390	90.5155231	-160.3359781	-0.5646000	0.7241220	0.8297010
13	C	12	8	3	1.3568073	121.3201539	-114.5106975	-1.1789590	-0.4849210	0.8709830
14	C	12	8	3	1.3948596	126.9839136	88.6516038	-0.9932140	1.4719340	1.9263780
15	H	13	12	8	1.0789256	124.1630839	26.0912153	-0.9538410	-1.3020260	0.2033440
16	C	14	12	8	1.3594287	106.8215420	165.1473348	-1.7627580	0.6490490	2.6871070
17	H	14	12	8	1.0795728	122.4576497	-15.3375856	-0.7109290	2.5040240	2.0698450
18	H	16	14	12	1.0797686	130.3478464	179.4698803	-2.2756460	0.8351960	3.6188770
19	N	13	12	8	1.3448071	107.9748071	-169.6214155	-1.8152730	-0.5870110	2.0513170
20	C	4	3	1	1.4636749	123.4612806	-165.5780530	4.7545650	1.0930010	0.8724570
21	H	20	4	3	1.0950066	108.5240829	65.9580095	4.9096210	0.0963440	0.4462270
22	H	20	4	3	1.0904257	108.9385269	-173.3283434	5.5724350	1.7613630	0.6015160
23	H	20	4	3	1.0916760	109.8415371	-53.8965278	4.6969720	1.0219980	1.9602980
24	C	19	13	12	1.4627398	123.1238079	171.4268341	-2.7338770	-1.6791290	2.3723350
25	H	24	19	13	1.0912002	109.4503988	49.3773379	-2.2625400	-2.6332130	2.1309160
26	H	24	19	13	1.0907843	109.0520056	168.7429610	-2.9609550	-1.6515260	3.4388640
27	H	24	19	13	1.0957877	108.4118325	-70.3361526	-3.6435340	-1.5532840	1.7744740
28	I	13	12	8	3.0488441	97.5758713	-65.5911924	-3.5078820	0.1842290	-0.9793700
29	I	3	1	2	3.0739370	111.2342663	95.5042518	2.3365930	-1.7593830	-0.4784790

b) ([M(CH₂) IM₂⁺][2HSO₄⁻])

La Figure.V.3. montre qu'il y'a une distance intermoléculaire entre les 2 cations et l'anion (2HSO₄⁻) entre 2,69,18Å et 2,67Å, et les 2 cations n'est pas planaire avec une déformation au niveau des deux anneaux de imidazoles avec la valeur de l'angle 111, 40°.les autres résultats de la géométrie sont présentés sur le tableau.V.2.

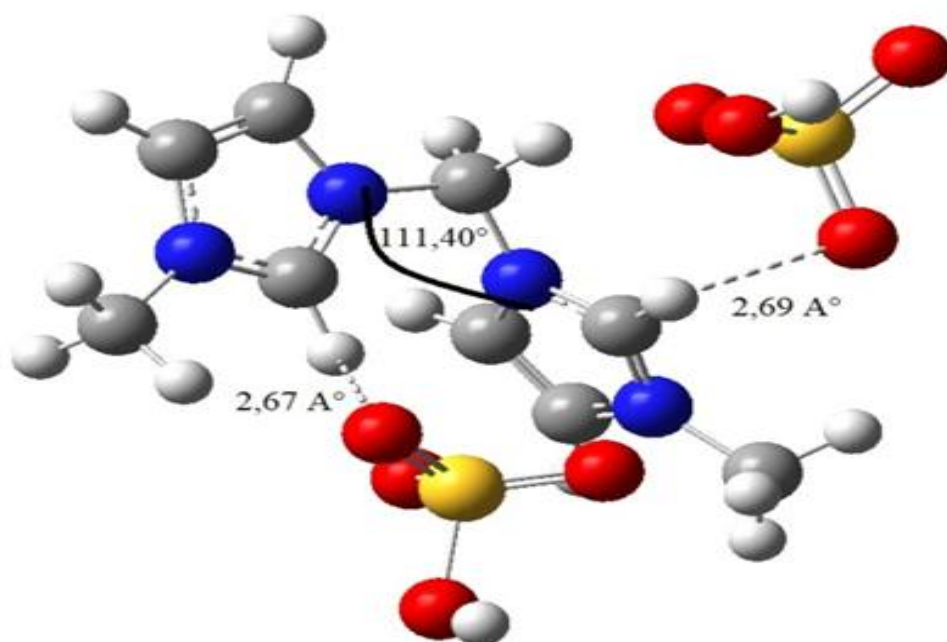


Figure .V.3. les Structures moléculaires de liquide ionique dicationique de $([M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-])$, dicationique optimisées en gaussien visualisée en GaussView

Tableau V.2. z matrix de $([M(CH_2)IM_2^+][2HSO_4^-])$

Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	C							2.1306000	3.7278420	-0.1862400
2	C	1			1.3594014			0.7930230	3.5782650	0.0047750
3	C	1	2		2.2126531	72.3537879		1.7687960	1.6277540	0.4092110
4	N	3	1	2	1.3361250	36.1770065	179.8141736	2.7181900	2.5036960	0.0677340
5	H	1	2	4	1.0759962	130.6609266	179.4427631	2.7043320	4.5877350	-0.4848760
6	H	2	1	4	1.0763195	131.0972639	-178.5930748	-0.0197920	4.2750300	-0.1061930
7	H	3	1	2	1.0950438	161.4949941	178.0374933	1.9382820	0.5743700	0.6557420
8	C	2	1	4	2.5286620	135.8631757	-4.3041760	-0.7591000	1.6570040	0.5468100
9	H	8	2	1	1.0897126	95.5865884	-112.9755508	-1.2738340	1.6622480	-0.4136560
10	H	8	2	1	1.0868607	92.8614102	138.0189835	-1.3353780	2.2501200	1.2520640
11	N	3	1	2	1.3391803	71.8715309	-0.1580037	0.5894120	2.2614370	0.3791610
12	N	8	2	1	1.4415893	138.5196733	13.9896928	-0.6714210	0.2986270	1.0214720
13	C	12	8	2	1.3439868	124.3155884	-103.3452604	-0.8018270	-0.7869680	0.2399490
14	C	12	8	2	1.3893132	126.7295212	85.4857225	-0.6144000	-0.1165980	2.3460580
15	H	13	12	8	1.0750173	125.1205536	4.5360209	-0.9159090	-0.7694890	-0.8288550
16	C	14	12	8	1.3543487	106.4971442	173.1326681	-0.6952440	-1.4684260	2.3291580
17	H	14	12	8	1.0750636	122.2605299	-6.1832608	-0.5340210	0.5783800	3.1623340
18	H	16	14	12	1.0750650	130.6503665	179.3620333	-0.6786700	-2.1811250	3.1338630
19	N	13	12	8	1.3213645	108.5534564	-173.4206576	-0.8100050	-1.8607960	1.0099040
20	C	4	3	1	1.4718067	124.1562375	-177.7593508	4.1454240	2.1675760	-0.0597080
21	H	20	4	3	1.0914915	107.7062051	34.6943005	4.2133790	1.1487570	-0.4453810
22	H	20	4	3	1.0885600	108.2228897	153.3544626	4.5965180	2.8607840	-0.7674790
23	H	20	4	3	1.0904513	109.9297555	-86.6635040	4.6362780	2.2565890	0.9099430
24	C	19	13	12	1.4664286	123.6237399	176.2562180	-1.0165360	-3.2214590	0.5035900
25	H	24	19	13	1.0893568	107.9585715	52.4490349	-0.3080020	-3.3895090	-0.3066180
26	H	24	19	13	1.0879045	108.3581223	171.5098310	-0.8263880	-3.9213370	1.3144850
27	H	24	19	13	1.0902419	107.9366262	-68.4164183	-2.0480050	-3.2985150	0.1589720
28	S	13	12	8	3.3031328	88.8390093	-60.4040214	-3.8531280	0.2167250	-0.5300180
29	S	3	1	2	3.5200329	139.9358973	130.2609727	2.5757360	-1.6409070	-0.6180840
30	O	28	13	12	1.4762424	57.4068073	-140.4514453	-3.5186770	-1.2013940	-0.2925890
31	O	28	13	12	1.4591531	163.9566336	148.7626433	-5.1121130	0.4740210	-1.2213090
32	O	28	13	12	1.4741613	77.7928398	-11.5966246	-3.5075190	1.1045530	0.5949120
33	O	29	3	1	1.4735519	111.8166285	-101.0018172	1.4645090	-2.2752960	-1.3488920
34	O	29	3	1	1.4844116	54.6526637	154.1124800	2.2379640	-1.2355320	0.7693810
35	O	29	3	1	1.4786757	65.2075593	6.6907375	3.2637490	-0.5677980	-1.3674550
36	O	28	13	12	1.7333097	66.4475390	95.1374477	-2.6520820	0.7066460	-1.6797260
37	H	36	28	13	0.9651105	106.2998023	138.2866449	-3.0435620	0.5770120	-2.5522950
38	O	29	3	1	1.6532728	141.0663668	92.7535790	3.6937710	-2.8310730	-0.3596010
39	H	38	29	3	0.9670555	107.0080415	-139.8309146	3.8885510	-3.2278410	-1.2197360

c) $([M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-])$:

La figure 4 montre qu'il y'a une distance intermoléculaire entre les 2 cations et l'anion ($2H_2PO_4^-$) entre $2.76,18A^\circ$ et $1,90A^\circ$, et les 2 cations n'est pas planaire avec une déformation au niveau des deux anneaux de imidazoles avec la valeur de l'angle $110,37^\circ$.les autres résultats de la géométrie sont présentés sur le tableau3.

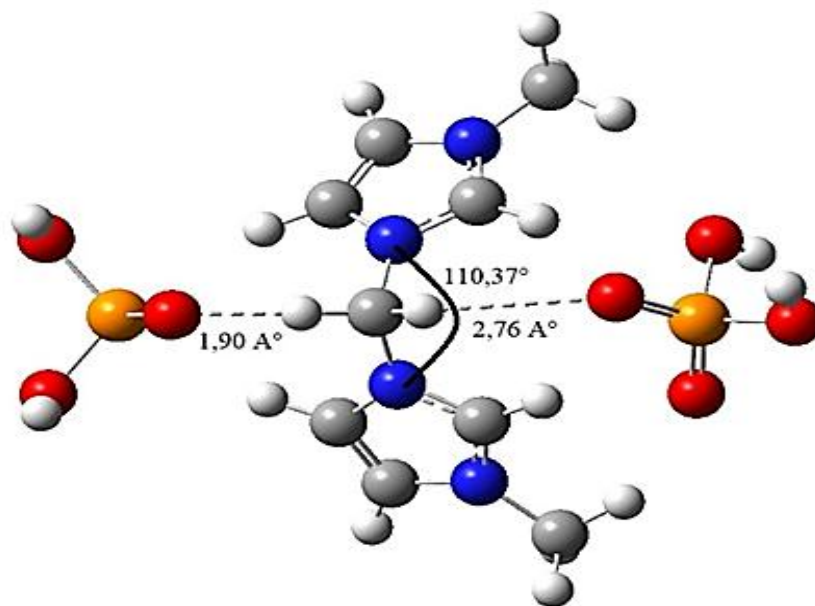


Figure .V.4. les Structures moléculaires de liquide ionique dicationique, dicationique de $([M(CH_2)IM_2^+][2H_2PO_4^-])$ optimisées en gaussien visualisée en GaussView.

Tableau .V.3. z matrix de $([M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-])$.

Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	C							-0.4384300	-2.8114590	-1.3732980
2	C	1			1.3596709			-1.1802930	-1.8069320	-0.8354600
3	C	1	2		2.2088864	73.0038136		0.8350000	-1.7959280	0.1187650
4	N	3	1	2	1.3297388	36.5746075	-179.7530915	0.8121740	-2.7855320	-0.7691360
5	H	1	2	4	1.0759023	130.4764480	-179.8008049	-0.6869750	-3.5356180	-2.1291980
6	H	2	1	4	1.0900903	133.6883939	176.4511157	-2.1811900	-1.4220590	-1.0313550
7	H	3	1	2	1.0814053	163.1371660	-168.0018951	1.6823910	-1.4733800	0.7081110
8	C	3	1	2	2.4755799	101.1079628	-1.7510025	-0.6785850	0.0042320	0.8914100
9	H	8	3	1	1.0873901	83.2323470	159.5393220	-0.0181650	0.0125350	1.7552350
10	H	8	3	1	1.1012242	131.4558476	47.7966993	-1.7332530	-0.0156500	1.2075980
11	N	3	1	2	1.3416991	71.6558427	0.2647886	-0.3613800	-1.1888580	0.1015220
12	N	8	3	1	1.4676535	108.8139467	-94.2308449	-0.4045380	1.2189480	0.1146410
13	C	12	8	3	1.3409638	123.3183940	-63.0949038	0.7717580	1.8621170	0.1437160
14	C	12	8	3	1.3894275	126.8183827	112.1742186	-1.2468110	1.8235190	-0.8103340
15	H	13	12	8	1.0960592	123.6752317	0.9490182	1.6318780	1.5293760	0.7360190
16	C	14	12	8	1.3592904	105.9040199	-176.1054858	-0.5409640	2.8598150	-1.3352540
17	H	14	12	8	1.0912915	120.3293948	1.2250288	-2.2359440	1.4076260	-1.0092460
18	H	16	14	12	1.0759677	130.5201143	-179.8350442	-0.8153640	3.5865800	-2.0797160
19	N	13	12	8	1.3316384	107.8922739	176.0733490	0.7123710	2.8633110	-0.7322660
20	C	4	3	1	1.4695396	124.2228779	178.5144460	1.9554430	-3.6620130	-1.0594180
21	H	20	4	3	1.0920948	107.5731967	-22.9825883	2.8625860	-3.1277740	-0.7689850
22	H	20	4	3	1.0909577	109.8281927	98.4473325	1.8519680	-4.5991880	-0.5106150
23	H	20	4	3	1.0893621	108.4325649	-141.6831867	1.9722010	-3.8631190	-2.1299250
24	C	19	13	12	1.4652801	124.2797116	-179.0738877	1.8157290	3.7882670	-1.0044850
25	H	24	19	13	1.0909538	110.2231631	-100.2861931	1.6600910	4.7279110	-0.4724830§ B
26	H	24	19	13	1.0896066	108.2594824	20.7758107	2.7439930	3.3160510	-0.6842030
27	H	24	19	13	1.0895821	108.8555684	139.4683848	1.8598160	3.9780130	-2.0765120
28	O	8	3	1	3.0012693	131.3410548	46.5737307	-3.5665270	-0.0476260	1.7067130
29	O	28	8	3	2.6092770	74.0514128	-80.0632747	-3.5585230	-0.0193050	-0.9023980
30	O	13	12	8	2.8460614	109.6959739	11.7578220	2.7172380	0.2449540	1.4475400
31	O	30	13	12	2.6161311	110.1336345	88.0560649	3.8805890	-1.3352780	-0.2826690
32	O	29	28	8	2.5363729	59.6800856	143.7130841	-5.3077700	-1.3550030	0.3582500
33	H	32	29	28	0.9629100	136.4950850	-16.6135492	-5.4210670	-1.6862350	1.2552700
34	O	31	30	13	2.5462045	59.5535675	137.9632763	5.2495390	-0.1548900	1.5106010
35	H	34	31	30	0.9634066	139.3008601	8.2909629	5.1126330	0.3796110	2.3003590
36	P	31	30	13	1.4961350	29.9464894	103.7904931	3.9087860	-0.1139020	0.5809660
37	P	29	28	8	1.5082246	30.2248769	-179.9981488	-4.3216660	-0.0447140	0.3982590
38	O	36	31	30	1.6610472	109.0293592	-120.4781831	4.1361190	1.2227650	-0.3785750
39	H	38	36	31	0.9640165	109.2773701	-35.6134607	4.7245490	0.9949860	-1.1074060
40	O	37	29	28	1.6394345	106.7760981	124.3165502	-5.3435400	1.2370240	0.3724370
41	H	40	37	29	0.9629190	109.2544160	-154.1758868	-5.5414010	1.5036380	1.2763070

V.3.2.Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C :

La spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H et ^{13}C est couramment utilisée pour prédire et interpréter la structure des grands systèmes moléculaires. En combinant la RMN avec des méthodes théoriques, il est possible d'obtenir des résultats plus précis.

Dans cette étude, les déplacements du proton (^1H) et du carbone-13 (^{13}C) ont été calculés chimiques pour trois liquides ioniques différents. Les calculs ont été effectués en utilisant les niveaux B3LYP/6-311G et B3LYP/DGTZVP avec l'approche GIAO. Les déplacements chimiques expérimentaux et théoriques sont présentés dans les tableaux suivants.

Les protons de limidazole du composé mentionnés dans le titre montrent une résonance dans la plage de 7,31 à 7,50 ppm, ce qui est conforme aux attentes. Ces signaux de protons ont également été calculés dans la plage de 7,08 à 8,09 ppm en phase gazeuse. Les signaux de protons ^1H pour les protons CH_2 , observés à 5,28 et 6,76 ppm, ont été calculés à 5,32 et 6,71 ppm, respectivement. Il est bien connu que les atomes de carbone aromatiques donnent des signaux RMN dans la plage de 100 à 150 ppm. Dans cette étude, les signaux des atomes de carbone de l'imidazole ont été observés dans la plage de 120,44 à 148,72 ppm. Le carbone lié à l'azote (N) présente des déplacements chimiques plus provoqués que les autres carbones en raison des propriétés d'électronégativité des atomes d'azote. Les résultats expérimentaux et théoriques concordent bien.

Des études antérieures prévoyant que les interactions différentes dans les liquides ioniques et la nature de l'anion ont un impact considérable sur les déplacements chimiques de la RMN du proton (^1H -RMN), en particulier lorsque les liquides ioniques présentent des anions fortement coordonnants. C'est pourquoi la spectroscopie de RMN a été largement utilisée pour élucider la structure et les interactions cation-anion dans les liquides ioniques.

Tableau .V.4. Les résultats de RMN 1H.

¹ H	([M(CH ₂) IM ₂ ⁺][2I ⁻])		([M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2HSO ₄ ⁻])		([M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2H ₂ PO ₄ ⁻])	
	EXP	B3LYP/311G	EXP	B3LYP/311G	EXP	B3LYP/311G
1H, H-2	7.81	9,09	7.38	6,86	7.23	10,71
1H, H-4 ou H-5)	7,58	6,31	7.18	6,97	7.10	6,54
(1H, H-4 ou H-5)	6,72	6,21	6.27	6,57	6.18	6,52
(2H,CH ₂)	4.70	4,86	1.67	5,87	1.56	5,72
(3H,CH ₃)	3.95	3,82	3.57	3,28	3.45	3,35
1H,HSO ₄ ⁻	/	/	8.77	3,63	1.56	/

Tableau.V.5. Les résultats de RMN 13C.

¹³ C	([M(CH ₂) IM ₂ ⁺][2I ⁻])		([M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2HSO ₄ ⁻])		([M(CH ₂)IM ₂ ⁺][2H ₂ PO ₄ ⁻])	
	EXP	B3LYP/311G	EXP	B3LYP/311G	EXP	B3LYP/311G
C-2	137.42	142,07	137.14	147,61	136.89	145,65
C-4 et C-5	125.1	126,41	124.71	121,87	124.69	124,15
C-4 et C-5	122.17	121,94	121.61	122,06	121.55	122,99
CH ₂	58.96	70,21	58.47	65,80	58.38	59,78
CH ₃	37.07	41,13	36.08	37,12	0.79	35,25

V.3.2.2.Spectroscopie d'IR:

Dans cette étude, les spectres IR théoriques des composés décrits sont présentés dans les figures 4, 5 et 6. Les spectres de vibration de $[M(CH_2) IM_2^+][2I^-]$, $[M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-]$ et $[M(CH_2) IM_2^+][2H_2PO_4^-]$ ont été calculés en utilisant la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-311G. Les modes vibratoires fondamentaux du composé mentionnés ont été attribués en comparaison avec les données expérimentales correspondantes. Cette attribution a été effectuée en analysant les distributions d'énergie potentielle (PED) à l'aide du programme Gaussian 09 et du programme de visualisation moléculaire Gauss View. Dans le cadre de cette étude, des comparaisons entre les paramètres géométriques calculés et expérimentaux ont été effectuées afin de tester les niveaux de théorie B3LYP avec l'ensemble de base 6-311G. Les nombres d'ondes théoriques et expérimentaux des vibrations du composé ont été obtenus et évoqués dans le **tableau.V.6**. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques obtenus.

Tableau.V.6 résultats IR.

[M(CH₂ IM₂⁺)]₂I⁻		[M(CH₂ IM₂⁺)]₂[HSO₄⁻]		[M(CH₂ IM₂⁺)]₂[H₂PO₄⁻]		ASSIGNEMENT
EXP	DFT	EXP	DFT	EXP	DFT	
675(w)	675	675(w)	670	682 (w)	692	ω(N=C) / ω C-H cycle imidazol
730(m)	/	744(m)	745	730(m)	731	ω(C-H) / CH ₂ (N) Str
758(m)	757	799(m)	791	758(m)	771	ω(C-H) cycle imidazol/ CH ₂ (N) Str
848(m)	823	835(m)	839	827(m)	/	(C=H) do asy
				959(S)	848	pas(CH ₂) (P-O) stretch
1091(s)	1107	1014(s)	1013		/	CH ₃ (N)CN bend(CH ₂)
1176(sh)	1176	1146(m)	1132	966 (w)	980	CH ₂ (N)CN+CH ₃ (N)CN+C-HStr
1326(vw)	1304	1167(w)	1165	1111(m)	1112	δ (C-H) / δ (CH ₃)
1388 (sh)	1398	1270 (w)	1287	1160(w)	1158	δ asCH ₃ p(C-H) de cycle imidazole SO ₂ asym str, ring ip sym str, SO ₂ asym str, ring ip sym str.
1437 (s)	1410	1326(w)	1322	1333(w)	1335	v(C-N)/(v(C=N)de cycle imidazole δs(CH ₂)+(C-H)
		1416(vw)	1424	1554(w)	/	v(C-N) de cycle imidazole
1465(vw)	1464	1485(w)	1490	1589(vw)	1585	δ (CH ₂)+ δ (CH ₃)+ δ (C=N)
1589(m)	1581	1651(m)	1630	1617(w)	1614	v(C=N) v(C=C)/(C-H) de cycle imidazole
1630(w)	1615	1700(w)	/	1631(w)	/	v(C=C)de cycle imidazole
3036(w)	3054	2954(w)	2991	2115(m)	/	v(C-H)de(CH ₃)/(C-H)de cycle imidazole
3071(m)	3088	3009(sh)	3061	2130(m)	/	δ (CH ₂)
3126(vw)	3156	3057	3165	2323	/	v(C-H)de(CH ₃)
3383(w)	3352	3182(w)	3257	2718(m)	/	v (C-H) d'imidazole(CH ₂)
		3217 (vw)	/	3036(w)	3036	(C=C)de cycle imidazole
				3071(m)	3062	v (C-H) d'imidazole

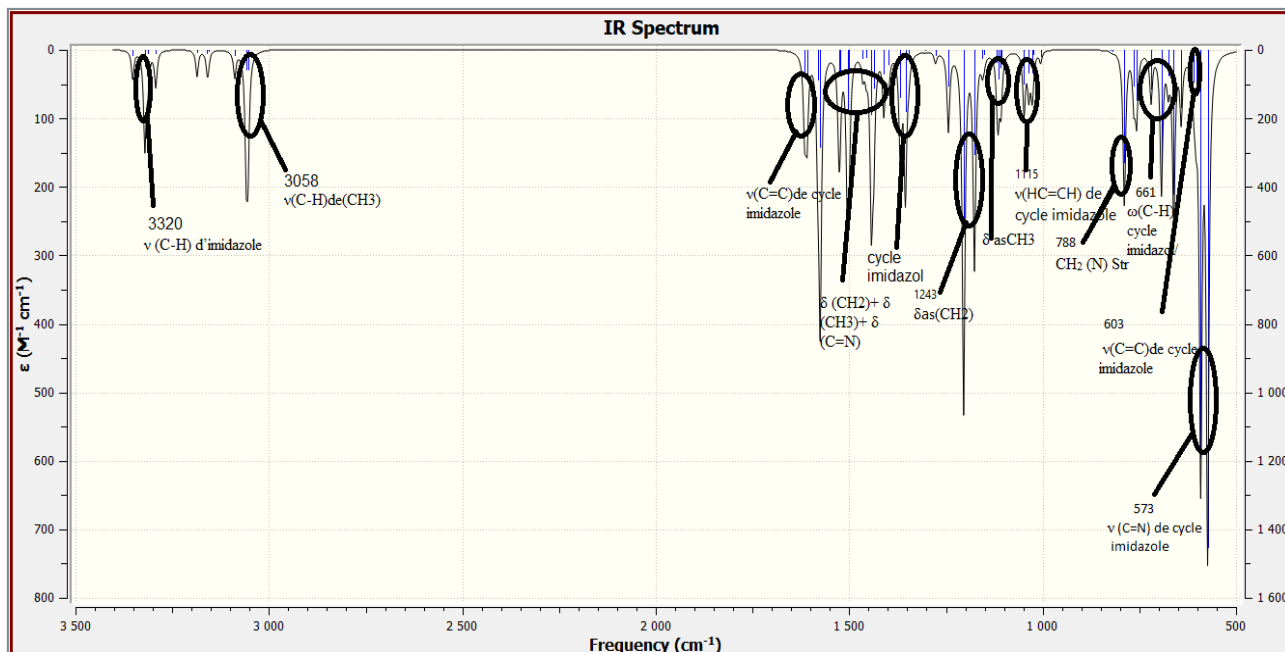


Figure .V.5. spectre IR de $([M(CH_2) IM_2^+][2I^-])$.

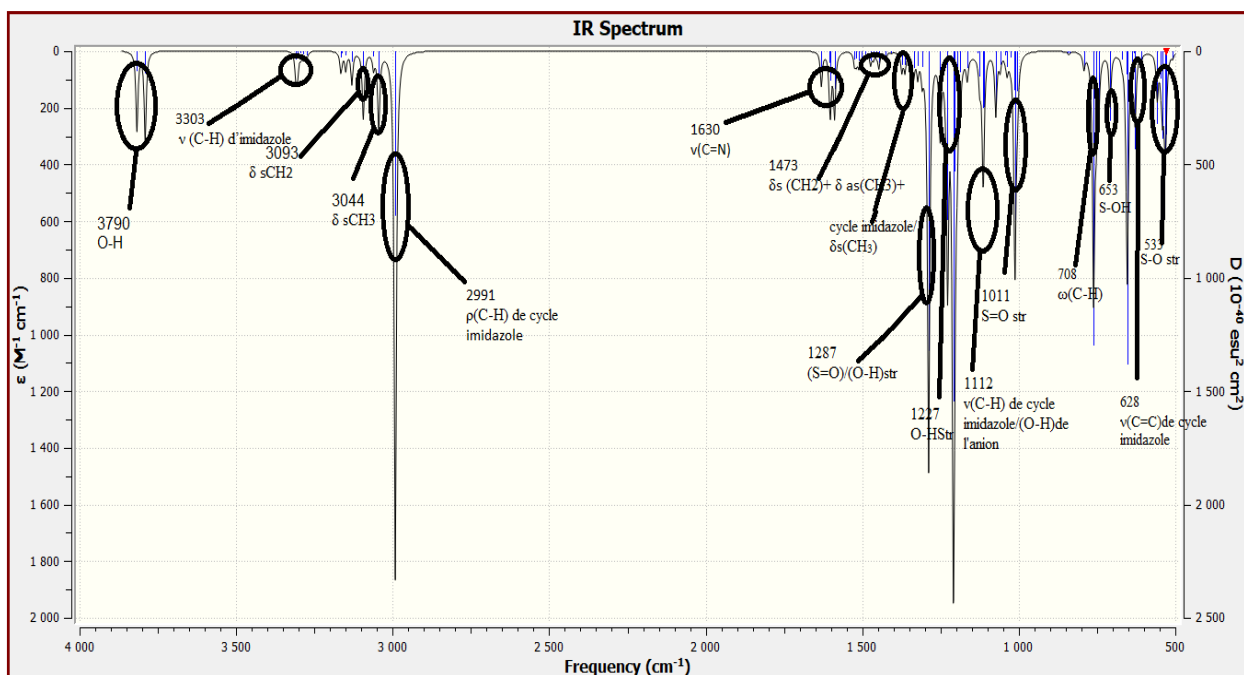


Figure. V.6. spectre IR de $([M(CH_2) IM_2^+][2HSO_4^-])$

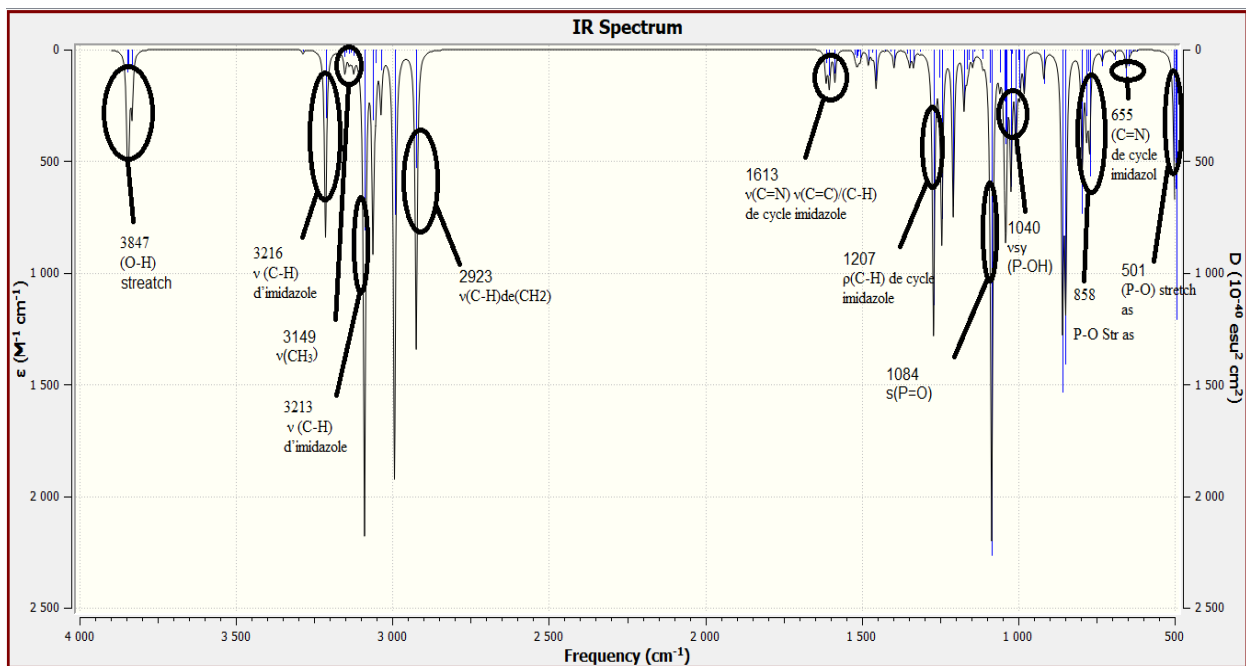


Figure .V.7. *spectre IR ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{H}_2\text{PO}_4^-]$).*

Référence bibliographique:

- [1]: KH.Hafidi, Optimisation et modélisation moléculaire de la synthèse de nouveaux analogues de l'azométhine à base de D- β - glucosamine, Université Mohamed Boudiaf – Msila, 2020.
- [2]: C.D. Daundine, Chimie Théorique, Paris France., 2014, P. 1-192.
- [3]: Bouchareb née Lebbad, F. Contribution à l'étude de la stabilité des complexes de «métaux-pyrazoles» par modélisation moléculaire (Doctoral dissertation).
- [4]: R. Saito(29 avr. 2022) « introduction of GaussView», in the site Rfi (flex.phys.tohoku).acces in 13 may.2022.
- [5]: S. Gagui, A.Hani, « Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de Dérivés Pyrimidine: Approche théorique DFT », Université Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [6]: site: <https://ritme.com/fr/logiciels/gaussian/>
- [7]: Carlier P, Deora N, Lam P, Harmon J, Williams L, Patwardhan N. Carlier Group Gaussian User Manual.; 2012.
- [8]: Ammour ,R, & Brahimi ,M, (2020). Etude théorique par la DFT de l'activité anti-oxydante des composés terpéniques non oxygénés (mémoire de master, Université SAAD DAHLAB de Blida.
- [9] : N. Boucif, Etude expérimentale et théorique des propriétés vibrationnelles et Diélectriques du 1-éthyle-3-methylimidazolium-thiocyanate, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2021.
- [10]: Azim Soltanabadi, Maryam Bahrami, Gas-phase electronic properties of tri-cationic imidazolium-based ionic liquids in comparison with mono- and di-cationic ionic liquids, Journal of Molecular Graphics and Modelling, 96, 2020, 107529



Conclusion générale

Conclusion générale:

Le principal objectif de ce mémoire était la synthèse de nouveaux liquides ioniques dicationiques, y compris un composé dissymétrique. La synthèse de ces nouveaux composés a été réalisée en deux étapes distinctes.

Dans la première étape, nous avons effectué la synthèse de deux liquides ioniques dicationiques symétriques et d'un liquide ionique dicationique dissymétrique. Les dications utilisés dans cette étape étaient l'imidazolium et/ou le méthylimidazolium, associés aux anions diiodure. Ces composés ont été obtenus par une réaction de quaternisation spécifique.

La deuxième étape de la synthèse consistait à réaliser des réactions d'échange d'anions. Nous avons utilisé les liquides ioniques dicationiques symétriques obtenus précédemment et les avons soumis à des réactions d'échange d'anions pour produire des liquides ioniques dicationiques symétriques avec les anions HSO_4^- et H_2PO_4^- .

Les produits obtenus ont été caractérisés par des techniques de spectroscopie RMN et IR. Les résultats de ces analyses ont confirmé le succès des réactions effectuées et ont permis de déterminer la structure des produits obtenus.

En complément, nous avons également étudié certaines propriétés des liquides ioniques dicationiques synthétisés. Nous avons mesuré leur conductivité et leur viscosité, ce qui nous a permis de mieux comprendre leurs comportements physiques.

De plus, nous avons exploré les applications potentielles des liquides ioniques dicationiques en tant qu'antioxydants. Cette étude visait à évaluer leur capacité à neutraliser les radicaux libres et à protéger contre les dommages oxydatifs.

En résumé, ce mémoire a réussi à synthétiser de nouveaux liquides ioniques dicationiques, y compris un composé dissymétrique. Les caractérisations réalisées ont confirmé la structure des produits obtenus, tandis que l'étude des propriétés physiques a fourni des informations complémentaires. De plus, l'évaluation des applications antioxydantes a élargi notre compréhension des utilisations potentielles des liquides ioniques dicationiques.



Résumé

Résumé :

Ce mémoire présente la synthèse de liquides ioniques dicationiques, dont un composé dissymétrique. La méthode de synthèse comprend la quaternisation des dications avec des anions diiodure, suivie d'une métathèse anionique utilisant des liquides ioniques dicationiques symétriques avec les anions HSO_4^- et H_2PO_4^- . Les produits synthétisés sont caractérisés par spectroscopie RMN et IR, confirmant le succès des réactions et la structure des composés obtenus. Les propriétés des liquides ioniques dicationiques, telles que leur conductivité et leur viscosité, sont étudiées. De plus, leur potentiel en tant qu'antioxydants est évalué en mesurant leur capacité à neutraliser les radicaux libres. En résumé, ce mémoire présente de manière concluante la synthèse réussie de nouveaux liquides ioniques dicationiques, en mettant en évidence leurs propriétés et leurs applications potentielles.

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

Abstract:

This thesis presents the synthesis of dicationic ionic liquids, including an asymmetric compound. The synthesis method comprises the quaternization of the dications with diiodide anions, followed by an anionic metathesis using symmetrical dicationic ionic liquids with the HSO_4^- and H_2PO_4^- anions. The synthesized products are characterized by NMR and IR spectroscopy, confirming the success of the reactions and the structure of the compounds obtained. The properties of dicationic ionic liquids, such as their conductivity and viscosity, are studied. In addition, their potential as antioxidants is evaluated by measuring their ability to neutralize free radicals. In summary, this thesis presents conclusively the successful synthesis of new dicationic ionic liquids, highlighting their properties and their potential applications.

Key words: Dicationic ionic liquid, Imidazolium, Quaternization, Anionic Metathesis

ملخص

تقدم هذه الأطروحة توليف السوائل الأيونية الإملائية ، بما في ذلك مركب غير متماثل. تشتمل طريقة التوليف على رباعي الجرعات مع أنيونات ثنائي يوديد، متبوعا بأهبة أنيونية باستخدام سوائل أيونية إملائية متناظرة مع H_2PO_4^- , HSO_4^- الأنيونات. تتميز المنتجات المركبة بالرنين المغناطيسي النووي والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، مما يؤكد نجاح التفاعلات وهيكل المركبات التي تم الحصول عليها. يتم دراسة خصائص السوائل الأيونية الإملائية، مثل الموصلية واللزوجة. بالإضافة إلى ذلك، يتم تقييم إمكاناتها كمضادات للأوكسدة عن طريق قياس قدرتها على تحييد الجذور الحرة. باختصار، تقدم هذه الأطروحة بشكل قاطع التوليف الناجح للسوائل الأيونية الجديدة، مع إبراز خصائصها وتطبيقاتها المحتملة.

الكلمات المفتاحية: سائل أيوني إملائي ، إيميدازوليوم، رباعي، ميتايسيس أنيوني.