HAL
open science

Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques

Julie Harmand

To cite this version:

Julie Harmand. Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2008. Français. NNT : 2008METZ032S . tel-01752599

HAL Id: tel-01752599

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752599v1

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Laboratoire de
Chimie et
Méthodologies pour
l'Environnement

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paul Verlaine – Metz

Mention Chimie Moléculaire

Par

Julie HARMAND

Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques

Soutenance prévue le 30 mai 2008 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

Micheline DRAYE, Professeur à l'Université de Savoie

Giang VO THANH, Professeur à l'Université de Paris Sud

Examinateurs :

Yves FORT, Professeur à l'Université Henri Poincaré Nancy I

Thomas JEANMAIRE, Maître de Conférences à l'Université Jean Monnet-Saint-Etienne

Jean-Luc MIELOSZYNSKI, Professeur à l'Université Paul Verlaine – Metz

Michèle SINDT, Maître de Conférences à l'Université Paul Verlaine – Metz

Invité:

Marek ROGALSKI, Professeur à l'Université Paul Verlaine – Metz

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION **5**

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE..... **9**

Introduction..... 9

I. Structure des Liquides Ioniques 14

II. Préparation des Liquides Ioniques 19
II.A. Généralités sur la synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium 19
II.B. Synthèse de liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs) : quelques exemples 38
II.C. Polymérisation des monomères liquides ioniques : préparation de nouveaux polymères électrolytes..... 54

Conclusion..... 57

CHAPITRE II : SYNTHESE DE NOUVEAUX LIQUIDES IONIQUES A PARTIR D'UN COMPOSE DE TYPE (METH)ACRYLIQUE **61**

Introduction..... 61

I. Synthèse de Monomères Liquides Ioniques : VOIE 1 65
I.A. Monomères cationiques 65
I.B. Monomères anioniques..... 102

II. Synthèse de liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium à partir d'acide acrylique : VOIE 2 120
II.A. Synthèse "one-pot" en deux étapes : utilisation d'acides fluorés 120
II.B. Synthèse en quatre étapes de type "one-pot" : utilisation d'acide bromhydrique et de sels d'ammonium 127

Conclusion..... 132

CHAPITRE III : ANALYSES ET APPLICATIONS DES MONOMERES LIQUIDES IONIQUES SYNTHETISES **131**

Introduction..... 131

I. Viscosité et point de fusion 131
I.A. Cas des solides : détermination du point de fusion 131
I.B. Cas des liquides: détermination de la viscosité 132

II. Etude des propriétés thermodynamiques des monomères liquides ioniques ... 134
II.A. Caractérisation LSER des deux liquides ioniques ... 136
II.B. Détermination de la sélectivité de [APMIm][Br] et [MAHMIm][Br] pour un mélange de composés donné (hexane/benzène) ... 138

III. Synthèse du benzyl phényl thioéther catalysée par les monomères liquides ioniques synthétisés adsorbés sur alumine (SILCAs) ... 141
III.A. Utilisation des liquides ioniques en tant que catalyseurs : quelques exemples… ... 141
III.B. Préparation des monomères liquides ioniques adsorbés sur alumine (SILCAs) ... 143
III.C. Utilisation des SILCAs comme catalyseur dans la synthèse du benzyl phényl thioéther ... 144

IV. (Co)Polymérisation ... 152
IV.A. Influence de la quantité d'amorceur sur la taille du (co)polymère obtenu ... 154
IV.B. Détermination des rapports de réactivités de la copolymérisation ... 156
IV.C. Influence du solvant de polymérisation sur la taille des (co)polymères obtenus ... 164

CONCLUSION ... **171**

PARTIE EXPERIMENTALE ... **175**

I. Appareillage d'analyse ... 175

II. Synthèse de monomères à partir d'un composé (méth)acrylique : VOIE 1 ... 176
II.A. Monomères cationiques ... 176
II.B. Monomères anioniques ... 202

III. Synthèse de liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium à partir d'acide acrylique : VOIE 2 ... 216
III.A. Synthèse "one-pot" en trois étapes: utilisation d'acides fluorés ... 216
III.B. Synthèse "one-pot" en quatre étapes: utilisation d'acide bromhydrique et de sels d'ammonium221

IV. Synthèse du benzyl phényl thiaéther catalysée par les monomères liquides ioniques synthétisés déposés sur alumine (SILCAs) ... 225
IV.A. Préparation des SILCAs ... 225
IV.B. Synthèse du benzyl phényl thiaéther ... 225

V. Préparation des (Co)polymères ioniques ... 229
V.A. Etude de l'influence de la variation de la quantité d'amorceur introduite sur la taille du (co)polymère obtenu ... 229
V.B. Détermination des rapports de réactivité de la copolymérisation ... 230

ANNEXES ... **235**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ... **249**

INTRODUCTION

Les liquides ioniques sont connus et employés depuis maintenant plusieurs décennies. Le champ de leurs applications s'est élargi au fil des années. Ainsi ils sont aujourd'hui utilisés en électrochimie, chimie de synthèse, chromatographie, etc. Le coût et la disponibilité des liquides ioniques, tout particulièrement ceux possédant une fonction atypique dans leur chaîne latérale, sont deux inconvénients mettant un frein à l'utilisation de ces derniers dans des protocoles à l'échelle industrielle.

L'une des utilisations la plus récente des liquides ioniques est celle d'électrolyte dans des batteries de nouvelle génération. Les liquides ioniques sont introduits comme dopant dans une matrice polymérique et permettent ainsi d'améliorer les performances et la fiabilité du système. Leurs principaux avantages résident en une grande stabilité chimique et thermique, un domaine de potentiel large où l'électrolyte ne montre pas de réactions électrochimiques susceptibles d'entraîner sa dégradation (fenêtre électrochimique), une faible pression de vapeur, et une conductivité ionique élevée même à température ambiante.

Toutes ces propriétés sont caractéristiques des liquides ioniques et découlent directement de la structure particulière de ces derniers (ils sont composés d'un cation organique et d'un anion organique ou minéral). De plus ces propriétés varient sensiblement en fonction du cation et de l'anion utilisés.

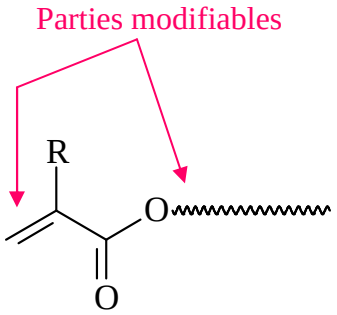
Afin d'améliorer la préparation de ces batteries de nouvelle génération, un groupe de chercheurs japonais mené par H. Ohno a imaginé la synthèse de polymères ioniques c'est-à-dire la polymérisation de liquides ioniques possédant une fonction polymérisable. Cette méthode permet d'obtenir directement un polymère conducteur possédant les propriétés intéressantes du liquide ionique de départ. Cependant, plusieurs essais ont montré que la polymérisation entraînait une chute considérable de la conductivité.

Nous nous sommes donc fixés deux objectifs dans notre travail :

- mettre au point une synthèse rapide et efficace de liquides ioniques possédant une fonction atypique dans leur chaîne latérale,

- préparer des monomères liquides ioniques à fort potentiel conducteur, qui permettraient d'obtenir, après polymérisation, des polymères ioniques à conductivité ionique élevée.

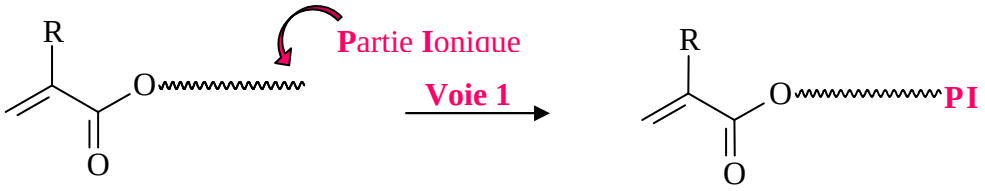
Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser des composés acryliques comme produits de départ. L'intérêt de ces composés vient de leur structure fondamentale ; on peut distinguer trois pôles dans ces molécules, les deux derniers sont modifiables :



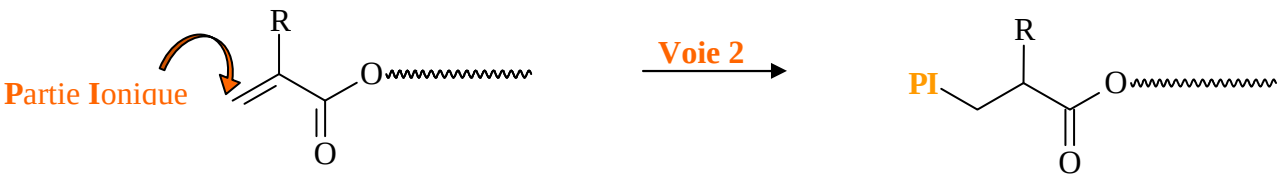
- la fonction ester,
- la double liaison,
- la chaîne latérale.

Les composés acryliques sont des produits particulièrement réactifs, disponibles en grande quantité à un coût relativement faible. Ils sont donc tout indiqués pour la préparation de nos différents liquides ioniques.

Pour préparer les différents monomères liquides ioniques, nous avons choisi de modifier la chaîne latérale du composé acrylique (VOIE 1), en y introduisant une partie ionique :



Dans le cas de la mise au point d'une méthode simple et rapide de liquides ioniques possédant une fonction atypique dans leur chaîne latérale, nous avons choisi de faire réagir la double liaison avec une partie ionique (VOIE 2) :



Ce manuscrit est donc divisé en quatre parties :

- une étude bibliographique recensant les différentes méthodes de synthèse existantes permettant d'obtenir des liquides ioniques de type imidazolium,
- l'étude de la synthèse de nouveaux liquides ioniques à partir d'un composé de type (méth)acrylique ; cette partie détaille dans un premier temps la synthèse des liquides ioniques de type monomère puis les différentes étapes d'une synthèse de type « one-pot » permettant d'obtenir facilement et rapidement des liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium,
- le troisième chapitre rapporte les résultats des différentes analyses effectuées sur les monomères liquides ioniques synthétisés, ainsi que des applications possibles pour ces composés,
- enfin la dernière partie est consacrée aux détails expérimentaux et précise tous les modes opératoires employés.

CHAPITRE I : Partie bibliographique

Introduction

Il est pratiquement impossible de travailler dans le domaine de la chimie sans avoir à côtoyer des solvants organiques. En effet la présence de ces solvants permet de faciliter les échanges de chaleur lors de réactions chimiques et aura donc une influence sur les cinétiques réactionnelles. A priori, n'importe quelle espèce chimique peut être utilisée comme solvant, à partir du moment où elle est employée dans la gamme de température allant de son point de fusion à son point d'ébullition, sous réserve qu'elle ne se décompose pas avant ce dernier. Cependant dans la réalité seule une petite partie de ces liquides sont employés comme solvant, et malheureusement à part l'eau, ils sont tous plus ou moins toxiques, cancérogènes, inflammables et dangereux à transporter ou à manipuler et représentent donc une menace pour l'homme et son environnement.

D'ailleurs ces solvants, souvent volatils, engendrent une augmentation de l'effet de serre. Les chiffres le confirment : 40% des émissions de composés organiques volatils proviennent des solvants organiques, c'est-à-dire autant que des gaz d'échappement des transports, et participent à hauteur de 15% à l'effet de serre global ![1] Au quotidien ils sont utilisés en quantités massives ; rien qu'en France on utilise 550 000 tonnes de solvants neufs chaque année[2] dans des secteurs comme la chimie (la peinture, la pharmacie,…) dans les imprimeries, les garages, les pressings, les laboratoires…

Des réglementations strictes régissent le stockage, le transport et le traitement des solvants usagés ; ainsi ils ne doivent être ni abandonnés, ni rejetés dans le milieu naturel, le réseau d'assainissement ou les ordures ménagères, ni brûlés à l'air libre[3]. Afin de diminuer l'utilisation de solvants neufs, les plus gros consommateurs sont encouragés à régénérer les solvants usagés qui peuvent l'être (solvants avec moins de 30% d'impuretés) que ce soit au sein même de l'entreprise productrice ou par délégation à un organisme régénérateur autorisé par arrêté préfectoral (dans le cadre de la réglementation ICPE sous les rubriques 1432B, 1433B ou 1175). Les solvants qui ne sont pas réutilisables, sont détruits par incinération.

Cependant même si leur utilisation et leur traitement sont plutôt bien contrôlés, il n'en reste pas moins que la grande majorité de ces solvants ont des effets nocifs sur la santé ou l'environnement ! Malheureusement avant d'être reconnus comme nocifs/dangereux, ils

doivent faire l'objet d'études poussées qui peuvent être très longues ! Seuls quelques produits sont aujourd'hui formellement interdits à la production et à l'emploi.

C'est le cas des CFC (ChloroFluoroCarbones), dont la production, la mise sur le marché et l'utilisation a été interdite le 1/10/2000 (sauf dérogations) : ils ont pour effet d'appauvrir la couche d'ozone et par conséquent d'augmenter l'effet de serre.

Ces solvants chlorés ont une durée de vie stable (entre 50 et 250 ans) et ont longtemps été utilisés comme fluides frigorigènes (dans des installations frigorifiques et de climatisation), comme solvants de nettoyage en électronique, comme agents gonflant dans la fabrication de mousse ou encore comme agents propulseur d'aérosols (notamment dans les médicaments).

D'autres produits comme les éthers de glycol, reprotoxiques, ont été mis en lumière par des cas de malformations du nouveau-né après exposition prolongée à ce solvant durant la grossesse de la mère. Ils ne sont presque plus utilisés aujourd'hui mais n'ont jamais été interdits.

Mais il reste bien d'autres solvants très toxiques produits à plusieurs milliers de tonnes, comme le perchloroethylène (utilisé dans les pressings), le trichloroethylène (cancérigène de niveau 2) ou encore le dichlorométhane (qui est un solvant lourd pouvant être mortel lorsqu'il s'accumule dans un milieu confiné) et qui ne font l'objet d'aucunes précautions ni restrictions particulières.

Il est donc devenu très important de chercher des solutions pour, soit remplacer ces solvants nocifs dans les méthodes existantes, soit mettre au point des nouveaux procédés ne nécessitant pas l'emploi de tels produits ; et désormais les divers centres de recherche à travers le monde se sont donnés comme priorité de développer des technologies dites " propres ".

On entend beaucoup le terme de " chimie verte " qui définit une chimie plus respectueuse de l'environnement que la chimie " traditionnelle " qui emploie des COV (Composés Organiques Volatils) comme solvants. Les solvants utilisés en remplacement des solvants classiques doivent être moins polluants, moins volatils, facilement reconditionnables et présenter le moins de danger possible pour les utilisateurs, tout en étant aussi efficaces que les solvants organiques, pour correspondre au concept de chimie verte.

En effectuant des recherches pour trouver le solvant idéal, les chimistes ont découvert une nouvelle classe de solvants : les liquides ioniques.

Le terme « découvert » est, semble-t-il légèrement exagéré ; en effet les liquides ioniques, s'apparentent à une forme évoluée de sels fondus, or la chimie des sels fondus est connue et utilisée depuis très longtemps.

Les sels fondus sont des solvants ionisés composés d'espèces chargées : les cations et les anions. Ces deux espèces sont présentes en quantité égale, assurant ainsi une neutralité électrique au sein du composé. Cette structure ionique va les différencier totalement des solvants moléculaires constitués uniquement de molécules qui sont des édifices neutres ; c'est le cas de l'eau et de tous les solvants organiques comme les alcools, les hydrocarbures, les amines, etc. ainsi que tous les solvants inorganiques purs comme l'ammoniac, l'acide sulfurique ou encore l'acide fluorhydrique.

Les sels fondus présentent une grande stabilité thermique [4] de plusieurs centaines de degrés et ne sont pas volatils [5]. De plus ils sont faciles à stocker et à manipuler puisqu'à température ambiante ils se trouvent sous forme de poudre.

Les sels fondus seraient donc des candidats idéaux au remplacement des solvants organiques volatils si ce n'était que pour pouvoir les utiliser comme solvant, il faut les chauffer à très hautes températures ! Par exemple le chlorure de sodium n'est liquide qu'à 800°C [6], et même si en mélangeant plusieurs sels on arrive à faire diminuer leur point de fusion (comme c'est le cas avec le chlorure de lithium (T_f= 610°C) et le chlorure de potassium (T_f= 772°C) dont le mélange dans des proportions 40/60 a un point de fusion de 360°C) cette température reste toujours trop importante pour envisager réaliser des réactions chimiques dans ce type de solvant : les réactifs organiques se décomposent à des températures si élevées. De plus pour obtenir et maintenir des températures de cet ordre il faut fournir une énergie considérable ; cette dépense d'énergie n'est pas envisageable dans le cadre du développement de procédés plus " propres ".

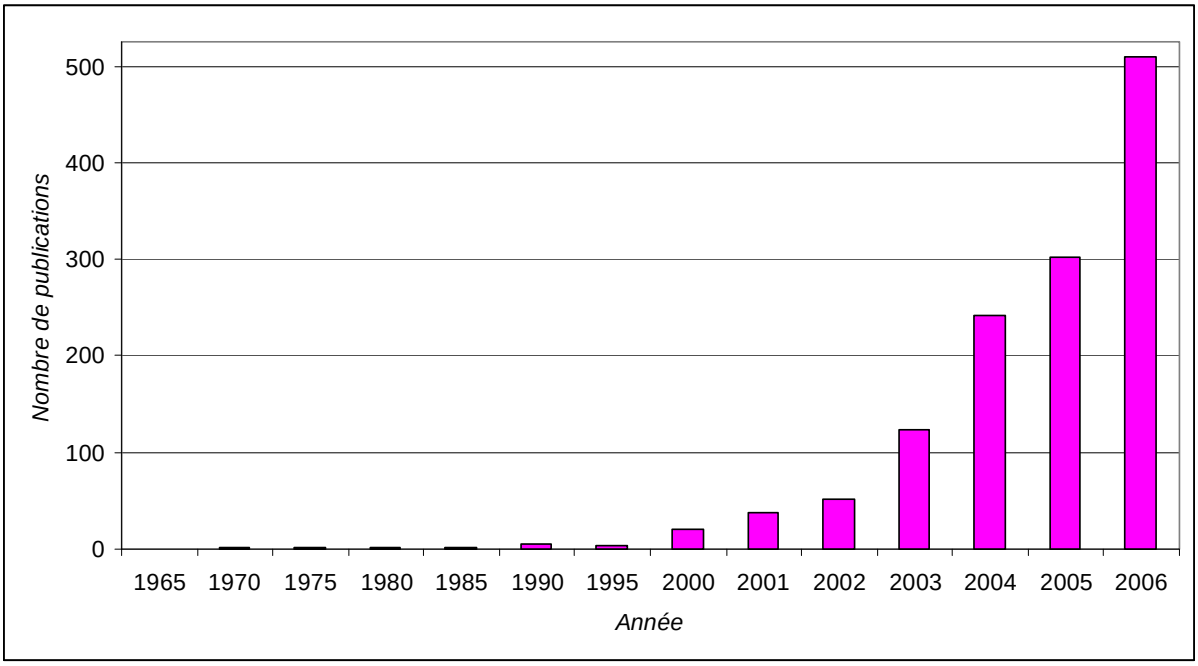
Il existe des espèces liquides à température ambiante, n'étant ni des composés ionisés ni des solvants moléculaires : les métaux liquides. Etant utilisables à relativement basse température (le sodium métallique est liquide à partir de 98°C et lorsqu'on le mélange avec du potassium à hauteur de 33,5% ce point de fusion passe en dessous de la barre des 0°C pour atteindre -12,6°C) ils pourraient être une alternative aux solvants organiques volatils. Malheureusement, ils sont très corrosifs et la grande majorité d'entre eux est instable en présence d'air ou d'oxygène.

Les liquides ioniques représentent un hybride entre ces trois types de solvants (sels fondus, solvants moléculaires, métaux liquides) : ils possèdent la même structure que les sels fondus, c'est-à-dire sont composés de cations et d'anions et sont donc stables thermiquement et chimiquement ainsi que non-volatils, ils sont liquides à température ambiante comme les métaux liquides et peuvent dissoudre ou diluer un grand nombre d'espèces chimiques comme les solvants moléculaires.

Les liquides ioniques sont donc des composés très intéressants pour une exploitation en tant que nouveaux milieux réactionnels et pour bien plus encore si l'on en croit l'augmentation exponentielle des publications traitant de la synthèse, de l'étude ou de l'utilisation de nouveaux liquides ioniques durant ces dernières années.

Pour mettre en évidence cet engouement pour les Liquides Ioniques, nous avons réalisé une recherche de publications, par année, portant sur ce sujet dans la base de données Science Direct. Le mot clé utilisé pour la recherche était " Ionic Liquids ". Les chiffres qui vont suivre ne représentent pas la valeur totale réelle de publications produites chaque année traitant des liquides ioniques. Ce sont des chiffres ne s'appliquant qu'à la base de données Science Direct mais reflétant une tendance générale.

Les premières productions scientifiques sur les Liquides Ioniques sont apparues dans les années 70 mais étaient plutôt anecdotiques. Le début du réel engouement pour ce sujet peut être daté à la fin des années 90-début des années 2000 : en 2000 on dénombre 20 publications. La production scientifique sur les Liquides Ioniques ne fait que s'emballer depuis cette date et on compte en 2006 pas moins de 509 publications sur ce sujet !



Nombre de publications recensées par année dans la base de données Science Direct comportant le terme "Ionic Liquids ".

Mais pourquoi un tel enthousiasme envers ces Liquides Ioniques ?
Comme nous l'avons dit plus haut, ils possèdent les caractéristiques du solvant idéal :

- contrairement aux sels fondus, **ils sont liquides à température ambiante** et offrent une structure singulière, semblable à une structure cristalline mais en phase liquide. Il a été observé que l'organisation des molécules du liquide ionique est supérieure à celles des molécules de l'eau, qui est pourtant un des liquides les plus structuré. La température de fusion n'est pas le seul facteur qui différencie les sels fondus des liquides ioniques. En effet dans les sels fondus, les cations et les anions sont totalement dissociés alors que dans les liquides ioniques les cations et les anions sont liés par des interactions fortes, ce qui rend certains d'entre eux beaucoup moins polaires que ne le laisserait penser la présence d'ions.
- comme nous l'avons laissé entendre ci-dessus, **ils peuvent solubiliser une gamme très large d'espèces chimiques** ; il sera donc possible de réaliser des combinaisons totalement inédites de réactifs et de parvenir à réaliser des synthèses impossibles dans les solvants organiques usuels, ou bien favoriser l'apparition d'un composé plutôt qu'un autre,
- **ils sont liquides sur une large gamme de températures** ; l'écart entre le point de fusion et le point d'ébullition du liquide ionique est en général très grand ce qui fait d'eux des composés non-volatils ou possédant une pression de vapeur saturante très faible [7]. Ils auront ainsi un impact moindre que les solvants organiques volatils sur l'environnement mais aussi sur la santé des utilisateurs puisque, en théorie, ces derniers ne pourront pas en respirer les vapeurs. De plus puisqu'ils sont stables thermiquement et chimiquement, les risques d'explosion et/ou d'incendie sont faibles.
- le fait qu'ils soient non-volatils va permettre de **mettre en place des techniques d'utilisation/traitement complètement inédites**,
- **ils possèdent une bonne conductivité ionique et électrique** car ils s'apparentent à des fluides de Coulomb.
- **ils sont façonnables** en fonction de l'utilisation que l'on veut en faire :

Les Liquides Ioniques possèdent encore un autre gros avantage par rapport aux solvants organiques classiques, on peut les " modeler " en fonction de l'utilisation que l'on veut en faire. Ainsi il est possible d'obtenir un Liquide Ionique avec des propriétés chimiques précises ; il suffit de faire varier sa longueur de chaîne ou d'interchanger l'anion pour qu'il soit miscible avec la phase aqueuse ou la phase organique ou qu'il permette de solubiliser un composé particulier.

I. Structure des Liquides Ioniques

Un Liquide Ionique est un sel, composé d'un cation organique et d'un anion organique ou minéral, qui est liquide à température ambiante.

La notion de « température ambiante » est plutôt floue et varie énormément en fonction des publications sur lesquelles on s'appuie.

Par exemple pour certains, si le produit ne possède pas un point de fusion inférieur au point d'ébullition de l'eau, il ne peut pas être considéré comme liquide ionique, alors que pour d'autres cette température pourra atteindre les 150°C ! Enfin il y a, les " puristes" pour lesquels un liquide ionique ne sera considéré comme tel que si il est réellement liquide à température ambiante, c'est-à-dire aux alentours de 20-25°C.

Pour simplifier tout cela, il semble important de rappeler que les sels fondus (sels minéraux) ont des températures de fusion très élevées, aux alentours de 700-800°C, qui peuvent descendre jusqu'à 300°C dans le cas de certains mélanges de sels. Par rapport à ce type de températures, même 150°C paraît relativement bas ! Il est tout à fait envisageable d'utiliser un liquide ionique avec un point de fusion proche de cette température comme solvant dans une réaction si les réactifs utilisés sont solubles dans celui-ci et si ils ne se décomposent pas à une telle température. Par conséquent le point de fusion du Liquide Ionique va surtout avoir une importance en fonction de l'utilisation que l'on veut en faire. Malgré tout cela il convient de fixer une limite au-delà de laquelle un sel fondu n'est plus considéré comme liquide ionique ; nous avons choisi la valeur la plus utilisée comme référence dans la littérature, c'est-à-dire 100°C.

De manière générale, on fait référence au nitrate d'éthylammonium (***Schéma I.1***) comme étant le premier Liquide Ionique ayant été décrit. Synthétisé au début du XXème siècle par le chimiste letton Paul Walden, il possède un point de fusion de 12°C [8].

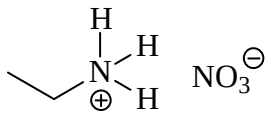


Schéma I.1*: Nitrate d'éthylammonium*

Mais d'après John S. Wilkes il existe un Liquide Ionique antérieur à celui-ci : décrit par les chimistes comme étant une "huile rouge" qui apparaissait lors de la réaction de Friedel-Crafts entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$. A l'époque à

laquelle cette huile a été observée, au milieu du 19ème siècle, les moyens techniques ne permettaient pas de définir sa structure. Grâce au développement de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) et à son utilisation massive par les chimistes, la structure de ce produit a pu être déterminée. Il s'agit en fait d'un sel composé de l'intermédiaire stable de la réaction de Friedel-Crafts et de l'heptachlorodialuminate (***Schéma I.2***) [7].

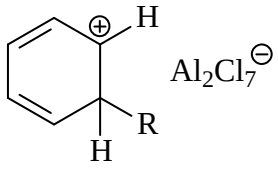


Schéma I.2 : *Structure de "l'huile rouge", intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts et d'heptachlorodialuminate* [9].

Malgré le fait que ce produit et des dérivés un peu plus compliqués aient été brevetés, ils n'ont jamais fait l'objet d'une utilisation massive en industrie.

Pour ce qui est du nitrate d'éthylammonium, bien qu'il possède un point de fusion très bas, son utilisation a été limitée car il était à la fois sensible à l'air et à l'humidité, ce qui le rend très difficile à manipuler.

En 1963 l'Académie de l'US Air Force initia un projet de recherche ayant pour objectif de trouver un remplaçant au sel fondu LiCl/KCl utilisé dans les batteries thermiques. Bien que le mélange eutectique de LiCl/KCl ait un point de fusion assez bas pour un sel inorganique (355°C), une telle température était la cause de problèmes à l'intérieur de la batterie et d'incompatibilité avec des dispositifs voisins. Les chercheurs se tournèrent alors vers une classe de sels fondus connus sous le nom de chloroaluminates : le mélange eutectique entre NaCl et $AlCl_3$ dont le point de fusion est de 107°C. Valeur très proche de notre définition du Liquide Ionique.

En continuant leurs recherches d'un électrolyte possédant un point de fusion proche de la température ambiante, les chercheurs de l'Académie découvrirent un brevet datant de 1948 décrivant un mélange entre $AlCl_3$ et des halogénures de 1-éthylpyridinium possédant des propriétés conductrices d'ions. Ils s'en inspirèrent pour former, en 1978, le sel chlorure de 1-butylpyridinium/$AlCl_3$ qui possède un bien meilleur comportement que les systèmes de plusieurs halogénures précédemment cités.

Malheureusement, les cations alkylpyridinium sont facilement reductibles, à la fois chimiquement et électrochimiquement. Il fallait donc leur trouver des remplaçants "plus stables" et c'est ainsi que les chimistes se sont tournés vers les sels de dialkylimidazolium.

Par exemple le mélange entre le chlorure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium et $AlCl_3$ donne des liquides ioniques avec des points de fusion bien inférieurs à la température ambiante sur une grande gamme de compositions. Ces produits furent à la fois testés comme électrolytes pour batterie, ce pour quoi ils avaient été développés, mais aussi en tant que solvants et/ou catalyseurs dans des réactions de chimie organique, comme la réaction de Friedel-Crafts. Ce fut très concluant car il s'est avéré qu'apparemment ils avaient les mêmes avantages qu'un solvant organique tel que l'acétonitrile, mis à part qu'ils étaient totalement ioniques et non volatils **[10]**.

Ce fut donc le début de nouvelles perspectives d'utilisation pour les Liquides Ioniques : plus seulement comme électrolytes pour batteries mais aussi comme milieu de réaction voire comme réactif.

Cependant, les chloroaluminates de pyridinium ou d'imidazolium ne sont pas stables en présence d'eau, ce qui limite leur utilisation. Il a donc fallu trouver une alternative à la présence des chloroaluminates, et les remplacer par des anions stables vis-à-vis de la présence d'eau. Dans les années 90, de nouveaux liquides ioniques furent synthétisés en utilisant comme contre-ion le tetrafluoroborate, l'hexafluoroborate, le nitrate, le sulfate ou encore l'acétate qui avaient tous pour propriété de ne pas se dégrader par hydrolyse.

Une nouvelle génération de Liquides Ioniques était née aussi utile comme électrolyte de batterie que pour d'autres applications.

Depuis le début du XXIème siècle, les revues scientifiques ne cessent de relater la synthèse et l'utilisation de nouveaux liquides ioniques possédant des applications aussi variées qu'il y a de structures. Les combinaisons entre cations et anions pour former de nouveaux liquides ioniques sont presque infinies et n'ont finalement de limite que l'imagination du chimiste qui les synthétise ! Ces liquides ioniques synthétisés pour une application particulière font partie d'une 3ème génération de liquides ioniques : les TSILs (Task Specific Ionic Liquids).

Nous avons regroupé la chronologie des liquides ioniques ci-dessous (***Schéma I.3***)

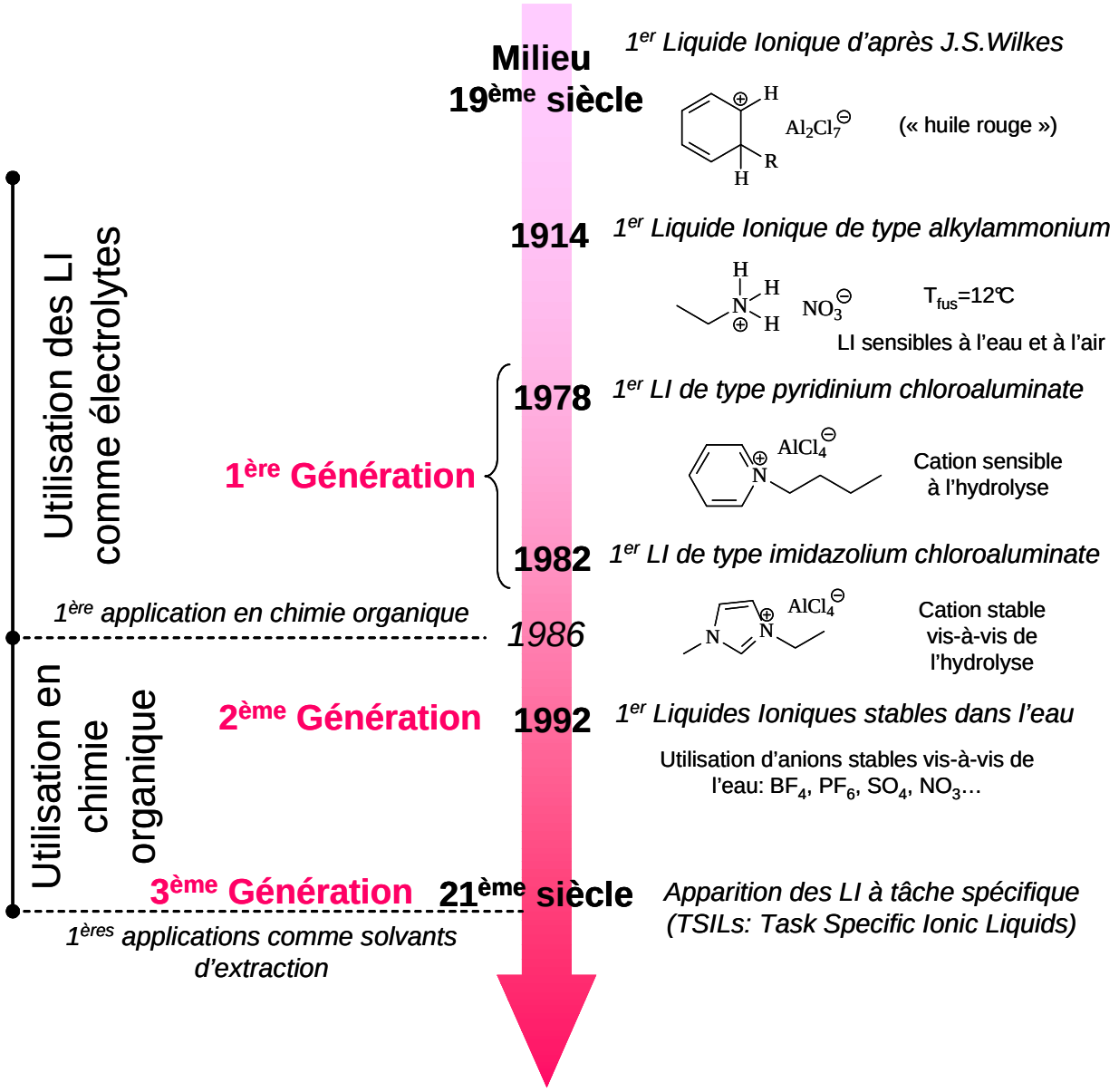


Schéma I.3 : *Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques*

Les liquides ioniques sont, comme nous l'avons mentionné plus haut, uniquement composés d'espèces ioniques.

Il existe une multitude de cations et d'anions pouvant composer un Liquide Ionique ; les combinaisons cation/anion sont donc infinies !

Néanmoins il est possible de tirer quelques règles générales :

- les cations sont dans la plupart des cas gros et encombrants, et composés d'au moins un hétéroatome (comme l'azote, le phosphore ou encore le soufre),

- on peut trouver des anions de plusieurs types et de plusieurs tailles ; des halogènures, pour les plus petits d'entre eux, aux bis(trifluorométhanesulfone)imidures dans le cas de gros anions organiques.

Nous avons essayé de regrouper les cations et les anions les plus employés pour synthétiser des Liquides Ioniques : la liste n'est pas exhaustive mais permet de se faire une idée du nombre potentiel de LI que l'on peut obtenir par combinaison des 2 entités [11] (***Tableau I.1***).

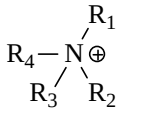
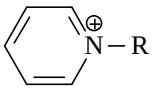
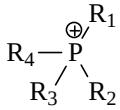
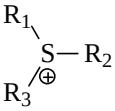
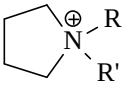
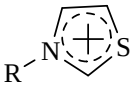
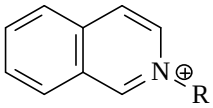
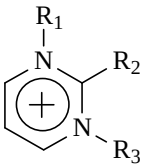
Cations	Anions	
 ammonium	$Br^{\ominus}$ $Cl^{\ominus}$ $Br^{\ominus}/AlCl_3$ $Cl^{\ominus}/AlCl_3$	**Anions de 1ère Génération**
 pyridinium		
imidazolium	$PF_6^{\ominus}$ $BF_4^{\ominus}$ $CF_3SO_3^{\ominus}$ $^{\ominus}N(SO_2CF_3)_2$ $CF_3CO_2^{\ominus}$ $CH_3CO_2^{\ominus}$ $NO_3^{\ominus}$ $^{\ominus}N(CN)_2$	**Anions de 2ème Génération**
 phosphonium		
 sulfonium		
 pyrrolidinium		
 thiazolium		
 benzopyridinium		
 pyrimidinium		

Tableau I.1 *: Liste des cations et anions utilisés pour former des Liquides Ioniques*

II. Préparation des Liquides Ioniques

Comme nous l'avons déjà vu, il existe de nombreux types de liquides ioniques : du plus simple au plus complexe. Les plus simples sont surtout utilisés comme électrolyte mais aussi en tant que solvant dans des réactions de chimie organique depuis le début des années 90. Il leur a été attribué le nom général de RTILs pour Room Temperature Ionic Liquids c'est-à-dire liquides ioniques à température ambiante, qui caractérise leur propriété principale : être des liquides à température ambiante.

Mais depuis les années 2000, une nouvelle classe de liquides ioniques a été synthétisée pour répondre à des besoins particuliers comme dissoudre un composé donné, catalyser une réaction particulière ou permettre à une réaction, non réalisable dans un solvant organique usuel, de se faire : ce sont les TSILs ou Task Specific Ionic Liquids, des liquides ioniques possédant des propriétés particulières.

Dans une partie précédente, nous avons évoqué la multitude de cations potentiellement utilisables pour réaliser des liquides ioniques. Cependant dans la suite de ce chapitre nous ferons uniquement la description de synthèses de liquides ioniques possédant un cation de type N-alkylimidazolium.

En effet, J.S.Wilkes et son équipe [12], ayant observés que les alkyls pyridiniums étaient facilement réductibles chimiquement et électrochimiquement, ont démontré que l'emploi de N-alkylimidazolium permettait de synthétiser des liquides ioniques plus stables. De plus l'emploi de N-alkylimidazolium entraîne également l'obtention de liquides ioniques avec un point de fusion plus bas, ce qui est forcément très intéressant quand on cherche à créer des molécules liquides à température ambiante.

II.A. Généralités sur la synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium

Il y a autant de façons de synthétiser un liquide ionique qu'il y a de liquides ioniques. Cependant il existe un dénominateur commun entre toutes ces synthèses : pour obtenir un liquide ionique, il faut dans tous les cas passer par une étape de formation du cation. Dans le cas d'un N-alkylimidazole, il s'agit de quaterniser l'un des deux atomes d'azote de la molécule. Cette étape est souvent suivie par une métathèse du contre-ion obtenu, c'est-à-dire l'échange de l'anion de la molécule par un autre apportant des propriétés différentes ou plus

intéressantes. Ces deux étapes générales sont résumées dans la ***Schéma I.4*** et représentent la base de la synthèse de liquides ioniques.

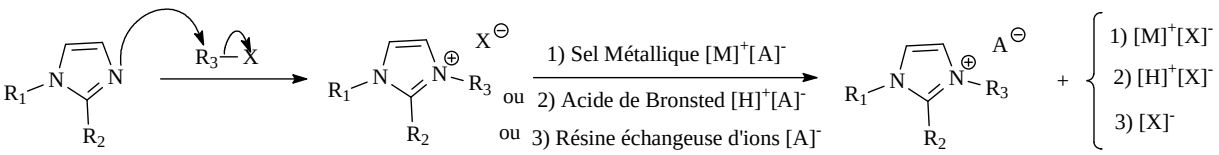


Schéma I.4 *: Etapes typiques pour la synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium*

II.A.1. <u>Etape 1 :</u> Formation du cation (quaternisation) et insertion d'une chaîne latérale

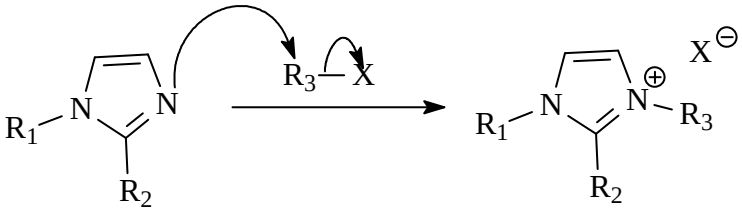
II.A.1.a. <u>Méthode 1</u> : par substitution nucléophile

• Utilisation d'un halogénoalcane

C'est de loin la méthode la plus employée pour obtenir des liquides ioniques avec des chaînes latérales plus ou moins longues. En effet il existe une très large gamme d'halogénoalcanes plus ou moins bon marché dans le commerce, permettant ainsi d'obtenir un panel assez large de cations pour un coût relativement bas.

Le N-alkylimidazole est mélangé avec l'halogénoalcane choisi, le tout est agité et chauffé.

L'atome d'azote va substituer l'halogène qui devient alors le contre ion de l'imidazolium formé (***Schéma I.5***).



X= I, Br, Cl

Schéma I.5 *: Alkylation à l'aide d'un halogénoalcane*

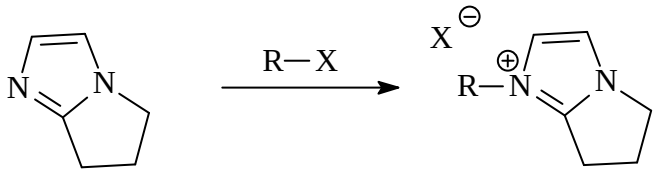
Les chloroalcanes, bromoalcanes et iodoalcanes sont les halogénoalcanes les plus utilisés ; comme pour les réactions de substitution nucléophiles "classiques", la réaction sera d'autant plus facile que l'halogène sera meilleur groupe partant (I>Br>Cl). Les sels de fluorure ne sont

pas réalisables en utilisant cette voie : la réaction n'est pas du tout favorisée, du fait de la faible polarisabilité de F^-.

La température et le temps de réaction sont dépendants de deux facteurs :

- la nature de l'halogène, comme nous l'avons mentionné un peu plus haut les chloroalcanes sont les moins réactifs et les iodoalcanes les plus réactifs,
- la longueur de la chaîne alkyle, la réactivité de l'halogénoalcane étant généralement inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne alkyle.

L'alkylation de la 6,7-dihydro-5H-pyrrolo[1,2-α]imidazole (DHPI)[13] a été réalisée, sans solvant, avec différents halogénoalcanes (***Schéma I.6***).



R= CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9

X= I, Br

Schéma I.6 : *Alkylation du 6,7-dihydro-5H-pyrrolo[1,2-α]imidazole*

Pour obtenir des rendements à peu près identiques avec les différents halogénoalcanes il faut faire varier le temps et la température de réaction en fonction de la nature de l'halogène et de la longueur de la chaîne utilisés. Il faut 1h de réaction à 0°C entre l'iodométhane et le DHPI pour obtenir le liquide ionique correspondant avec un rendement de 92%, alors qu'il faudra 2h à 60°C avec le bromoéthane pour obtenir un rendement comparable. De même, pour fournir un rendement identique (97%) le DHPI (0,93 mmol) et le 1-bromopropane (1mmol) devront être agités à 80°C pendant 2h.(***Tableau I.2***)

R	X	Température de réaction	Temps de réaction	Rendement
CH_3	I	0°C	1h	92%
CH_2CH_3	Br	60°C	2h	97%
$CH_2CH_2CH_3$	Br	80°C	2h	97%
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br	80°C	2h	97%

Tableau I.2 *: Résultats de l'alkylation du 6,7-dihydro-5H-pyrrolo[1,2-α]imidazole*

D'autres exemples dans la littérature, décrivent la synthèse de liquides ioniques avec une chaîne latérale beaucoup plus longue [14] (***Schéma I.7***).

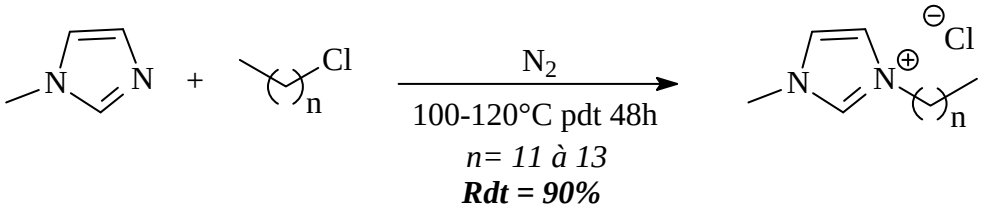


Schéma I.7: *Synthèse de liquides ioniques de type chlorure de N-méthylimidazolium*

Le fait que l'halogénoalcane soit beaucoup plus long (chaîne d'au moins 12 carbones) et que l'halogène soit un atome de chlore entraîne l'utilisation de conditions opératoires plus dures : chauffage à 100-120°C pendant 48h. Cependant les rendements obtenus sont très bons (aux alentours de 90%)

L'utilisation des micro-ondes lors de l'étape d'alkylation permet de diminuer de manière significative les temps de réaction. Une équipe de chercheurs de l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement [15] a réalisé une étude mettant en parallèle la synthèse de liquides ioniques par chauffage traditionnel et par micro-ondes (***Schéma I.8***). Les résultats obtenus (***Tableau I.3***) sont très concluants puisque à rendement égal, le temps de réaction passe de 3h à 1min, et ce, quel que soit l'halogène présent.

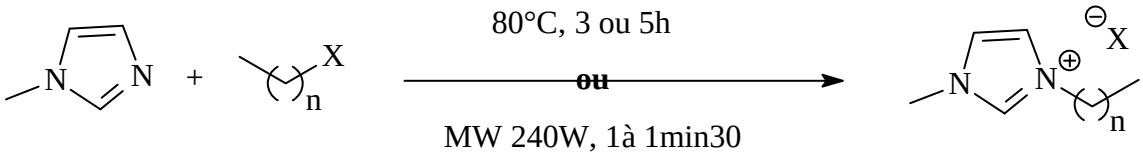


Schéma I.8: *Alkylation de N-méthylimidazole par chauffage classique ou par micro-ondes*

n	X	Micro-ondes 240W		Chauffage classique 80°C	
		Temps	Rendement	Temps	Rendement
4	Cl	90s	76%	5h	50%
4	Br	75s	86%	5h	76%
4	I	60s	92%	3h	93%
6	Cl	90s	81%	5h	53%
6	Br	75s	89%	5h	78%
6	I	60s	93%	3h	89%
7	I	60s	94%	3h	95%
8	Br	75s	91%	5h	76%

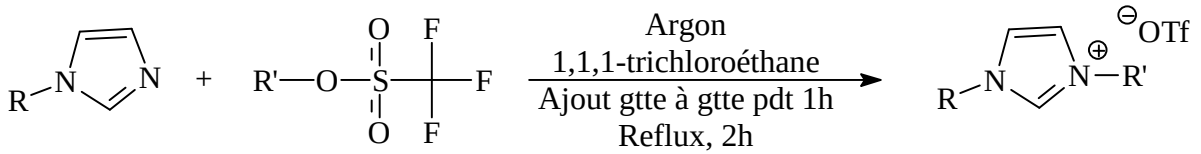
Tableau I.3 *: Amélioration des temps de réaction et des rendements par alkylation aux micro-ondes*

• Autres méthodes

Les sels d'halogénures ne sont pas les seuls liquides ioniques à pouvoir être synthétisés par une réaction d'alkylation. Il est également possible d'obtenir des liquides ioniques possédant un contre-ion plus "complexe" sans passer par la métathèse de l'anion d'un sel d'halogénure. On évite ainsi la formation de sous-produits indésirables et la présence d'impuretés dues aux multiples réactions.

➢ **Utilisation d'un triflate d'alkyle**

Bonhôte et al.[16] ont en effet réalisé la quaternisation et le greffage d'une chaîne latérale sur différents N-alkylimidazoles à l'aide d'alkyltriflates (***Schéma I.9***).Les différents produits sont obtenus avec des rendements allant de 87 à 95%.



R= Me, Et, Bu
R'= Me, Et

Schéma I.9: *Synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium à l'aide d'alkyltriflates*

Cette réaction doit s'effectuer sous atmosphère inerte (argon, azote…) car les alkyltriflates sont très sensibles à l'humidité et ont tendance à s'hydrolyser.

- **Utilisation d'un tosylate d'alkyle**

Il existe dans la littérature une publication faisant référence à la synthèse de liquides ioniques de type phosphonium à partir d'une trialkylphosphine et d'un tosylate d'alkyle[17]. (***Schéma I.10***)

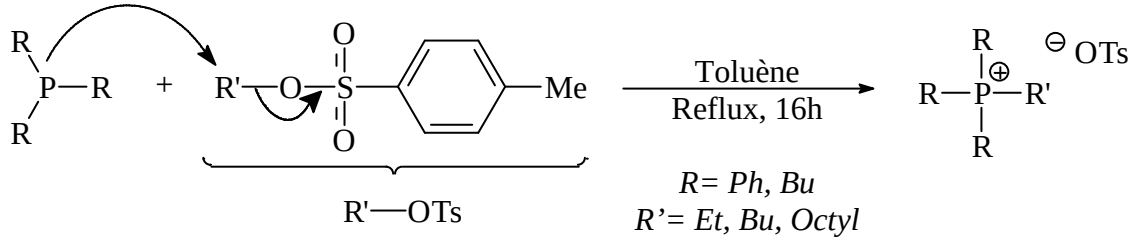


Schéma I.10: *Obtention d'un liquide ionique de type phosphonium par l'intermédiaire d'un tosylate d'alkyle*

Ce type de réaction est tout à fait applicable pour l'obtention de liquides ioniques de type imidazolium. Elle a d'ailleurs été utilisée récemment pour la synthèse de liquides ioniques bicycliques chiraux [18] mais de façon intramoléculaire (***Schéma I.11***).

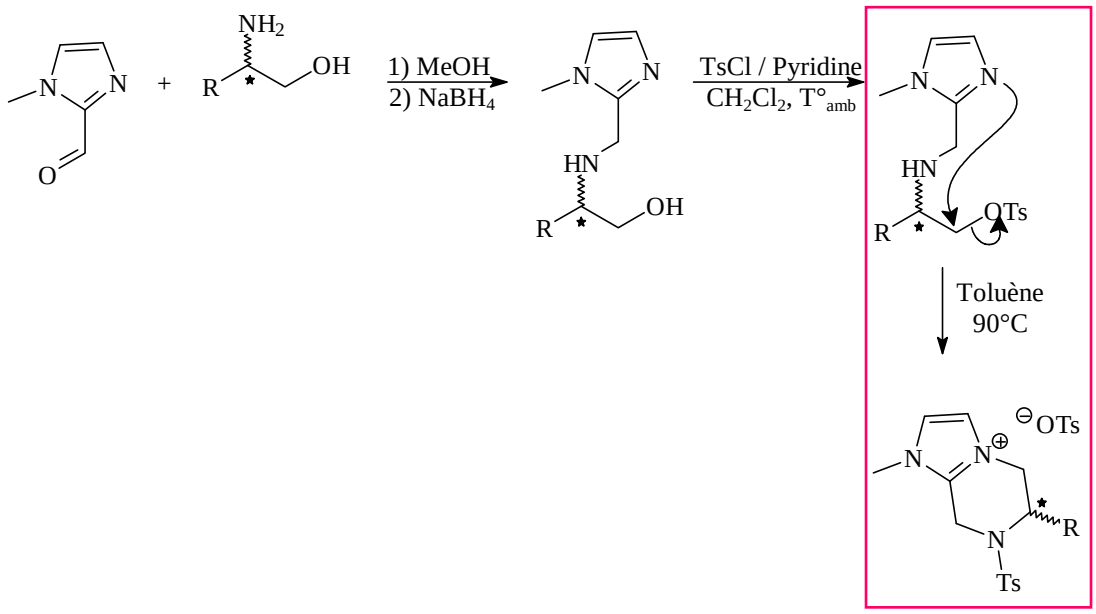


Schéma I.11: *Substitution intramoléculaire du tosylate menant à la quaternisation de l'atome d'azote.*

➢ Utilisation du réactif de Meerwein (réactif de méthylation)

Cette méthode a été décrite comme permettant la quaternisation de l'atome d'azote du N-alkylimidazole par l'introduction d'un groupement méthyle tout en ajoutant directement un contre-ion de type tétrafluoroborate [19], anion qui est d'habitude introduit dans la molécule par métathèse d'un contre-ion de type halogénure. On obtient ainsi en une étape, la quaternisation et l'introduction d'un contre-ion présentant des propriétés très intéressantes notamment dues à la présence d'atome de fluor (***Schéma I.12***).

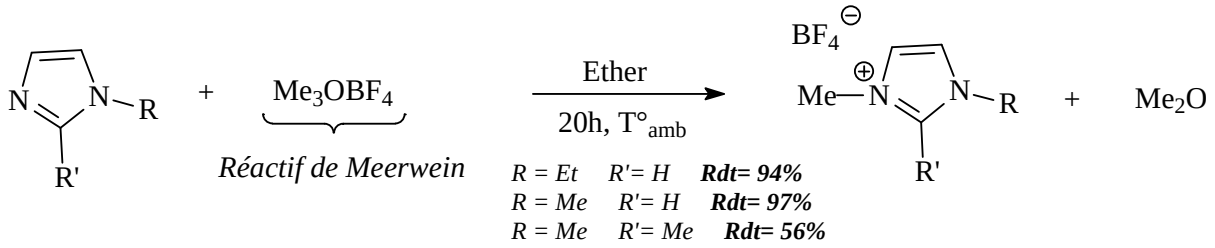


Schéma I.12: *Préparation de nouveaux liquides ioniques de type N-alkylimidazolium grâce au réactif de Meerwein*

En conclusion, la substitution nucléophile est donc une méthode très intéressante pour obtenir des liquides ioniques de type N-alkylimidazolium. En effet en généralisant, il suffit de faire réagir le N-alkylimidazole avec une chaîne alkyle possédant un bon groupement partant pour obtenir le liquide ionique correspondant par substitution nucléophile.

Cependant si cette méthode permet d'obtenir une grande diversité de chaînes latérales, ce n'est pas autant le cas pour le contre-ion qui sera de manière générale un halogène.

Pour obtenir également un large choix de contre-ions, il faudra procéder à une réaction d'échange de l'anion (métathèse du contre-ion) à partir du composé obtenu via la substitution nucléophile.

II.A.1.b. <u>Méthode 2 :</u> par protonation du N-alkylimidazole puis addition de type Michaël

La protonation de l'atome d'azote, à l'aide d'un acide, permet également de former un cation.

Dans la littérature il existe de nombreux exemples de protonation de l'atome d'azote d'une amine ; on peut notamment citer la formation du nitrate d'éthylammonium par réaction de

l'acide nitrique avec une solution d'éthylamine [20]. A la fin de la réaction l'excès d'amine est éliminé en même temps que l'eau par séchage sous pression réduite à 60°C.
Une méthode similaire a été employée pour obtenir des sels d'alkylimidazolium notamment des chlorures, nitrates et tétrafluoroborates [21] (***Schéma I.13***).

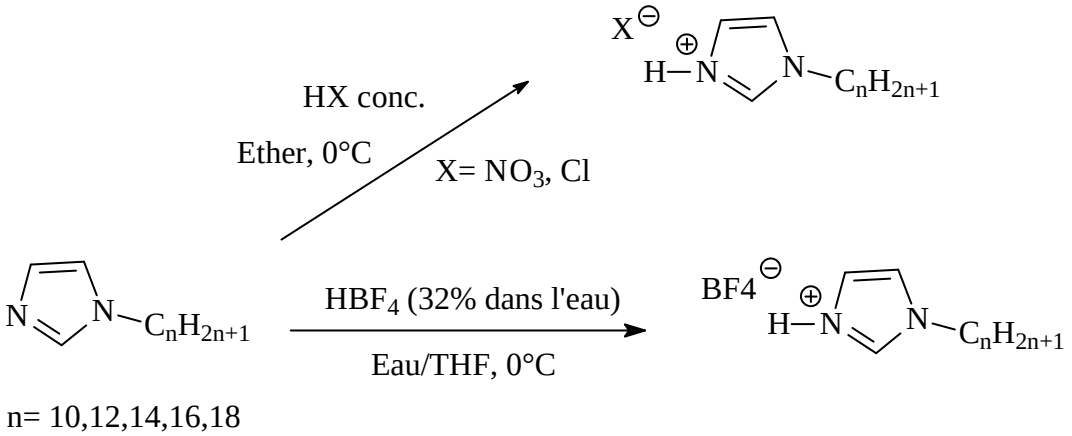


Schéma I.13: *Protonation de N-alkylimidazole à l'aide d'acides*

Cependant ce protocole diffère légèrement du précédent, car cette fois à la place d'un excès d'amine, nous sommes en présence d'un excès d'acide. Ceci est dû au fait que les amines avec des poids moléculaires élevés, sont beaucoup plus difficiles à éliminer (notamment par évaporation) car elles possèdent des points d'ébullition eux aussi élevés et souvent supérieurs à 100°C (***Annexe 1***). Il serait donc quasi impossible de les éliminer et leur présence pourrait avoir des répercussions sur la qualité et les propriétés des liquides ioniques synthétisés.

Enfin il est également important de noter que ces réactions sont plutôt exothermiques (ce qui est notamment dû à l'utilisation d'acide fort) et qu'il faut procéder avec précaution (ajout goutte à goutte) tout en refroidissant la solution.

Wasserscheid et son équipe [22] ont découvert, lors de travaux réalisés sur la dimérisation de l'acrylate de méthyle catalysée par du palladium en présence de ligands de type phosphine mono et bidentate, que des phosphines, en présence d'HBF_4 peuvent réagir sur les acrylates (***Schéma I.14***).

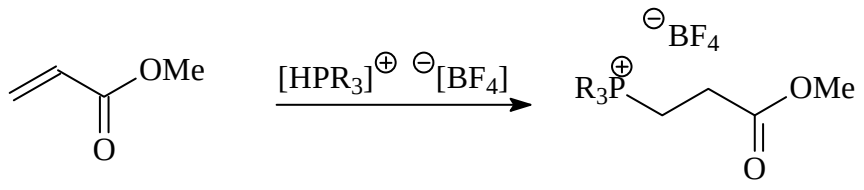


Schéma I.14: *Réaction annexe observée lors de la réaction de dimérisation de l'acrylate de méthyle par le palladium en présence de phosphine mono et bidentate.*

Après diverses recherches, il s'est avéré que cette réaction de type Michaël pouvait être généralisable à d'autres espèces comme les amines, les pyridines et les imidazoles.
Il est donc également possible d'obtenir facilement des liquides ioniques de type imidazolium possédant une chaîne latérale fonctionnalisée en réalisant une synthèse one-pot en 2 étapes (***Schéma I.15***):

- ***1ère étape*** : protonation du N-alkylimidazole par un acide (acide paratoluènesulfonique, acide méthanesulfonique, acide tetrafluoroborique…) et obtention du contre ion de la molécule finale
- ***2ème étape*** : réaction du N-alkylimidazole protoné avec le composé α,β insaturé (méthylvinylcétone, acrylate de méthyle, acrylonitrile…) et obtention d'un liquide ionique de type imidazolium avec chaîne latérale fonctionnalisée.

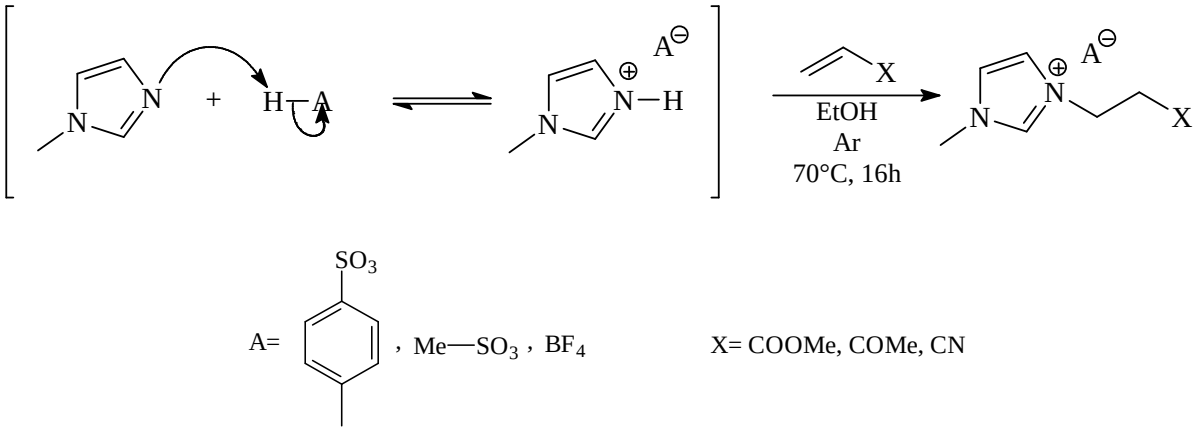


Schéma I.15: *Synthèse en 2 étapes « one-pot » de liquides ioniques de type imidazolium avec chaîne latérale fonctionnalisée*

L'étape d'addition fonctionne très bien avec l'acrylonitrile ou avec des acrylates non-substitués qui jouent le rôle d'accepteur de Michaël ; par contre avec des accepteurs substitués tels que le méthacrylate de méthyle ou encore les esters de l'acide cinnamique la réaction est incomplète voire impossible [23].

La viscosité des produits obtenus par cette méthode est de manière générale plus élevée que celle observée pour les liquides ioniques ne possédant pas une chaîne latérale fonctionnalisée. En effet le groupement carbonyle présent dans la chaîne latérale du sel, est un fort accepteur de liaisons hydrogène. Ces liaisons vont "rigidifier" le composé et donc entraîner une augmentation de la viscosité.
Enfin, il faut noter que la stabilité thermique des composés obtenus est relative , la réaction de Michaël pouvant être réversible à haute température.

Cette deuxième méthode, qui à première vue semble plus longue que la première est pourtant très intéressante. En effet grâce à une synthèse "one-pot" de 2 étapes, il est possible d'obtenir des liquides ioniques de type imidazolium possédant des contre-ions très variés ainsi qu'une chaîne latérale fonctionnalisée. Seule la mauvaise stabilité thermique des liquides ioniques obtenus est un inconvénient, du fait de la réversibilité de la réaction d'addition de Michaël à haute température.

II.A.2. Etape2 : Métathèse du contre-ion

La synthèse du liquide ionique possédant l'anion désiré n'étant pas toujours faisable de façon directe, il est souvent nécessaire d'effectuer une deuxième réaction permettant l'échange de ce contre-ion. Ce type de réaction est aussi appelé "métathèse du contre-ion".
Le principe est simple : on utilise un liquide ionique possédant le cation désiré et on va remplacer le contre-ion présent (en général un halogènure : Br ou Cl) par celui que l'on souhaite. Pour cela on emploie un sel ou un acide possédant ce contre-ion. Une fois le liquide ionique de départ et le sel (ou l'acide) mis en contact, le nouveau contre-ion va venir substituer l'halogène et on obtiendra alors le liquide ionique voulu et un sel d'halogénure (ou un acide halogéné).

Les premiers changements de contre-ion effectués sur un liquide ionique avaient pour objectif l'obtention de composés plus stables à l'air et à l'humidité que ne l'étaient les sels d'halogénures. Ces réactions furent rapportées par Wilkes et Zaworotko [24] en 1992 et mettaient en jeu l'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et différents sels d'argent ($AgNO_3$, $AgNO_2$, $AgBF_4$, $Ag[CO_2CH_3]$ et Ag_2SO_4) dans le méthanol ou une solution aqueuse de méthanol. L'intérêt d'utiliser des sels d'argent réside dans le fait que l'iodure d'argent résultant de la métathèse est totalement insoluble dans le solvant de réaction et donc

facilement récupérable par filtration laissant ainsi un liquide ionique exempt de toutes impuretés. Malheureusement cette méthode a ses limites : tout d'abord elle ne peut s'appliquer qu'à des liquides ioniques solubles dans l'eau et/ou le méthanol ; de plus le coût des sels d'argent ainsi que la production massive de sous-produits pendant la réaction (AgI) limitent son utilisation à plus grande échelle.

Depuis l'utilisation de sels d'argent de nombreux autres sels ont été utilisés pour introduire un nouvel anion.

Toujours en restant dans la catégorie des sels métalliques, les sels de sodium comme $NaBF_4$ [25] (***Schéma I.16 A***) ou encore $NaPF_6$ [26] (***Schéma I.16 B***) ont permis d'effectuer des échanges de contre-ions.

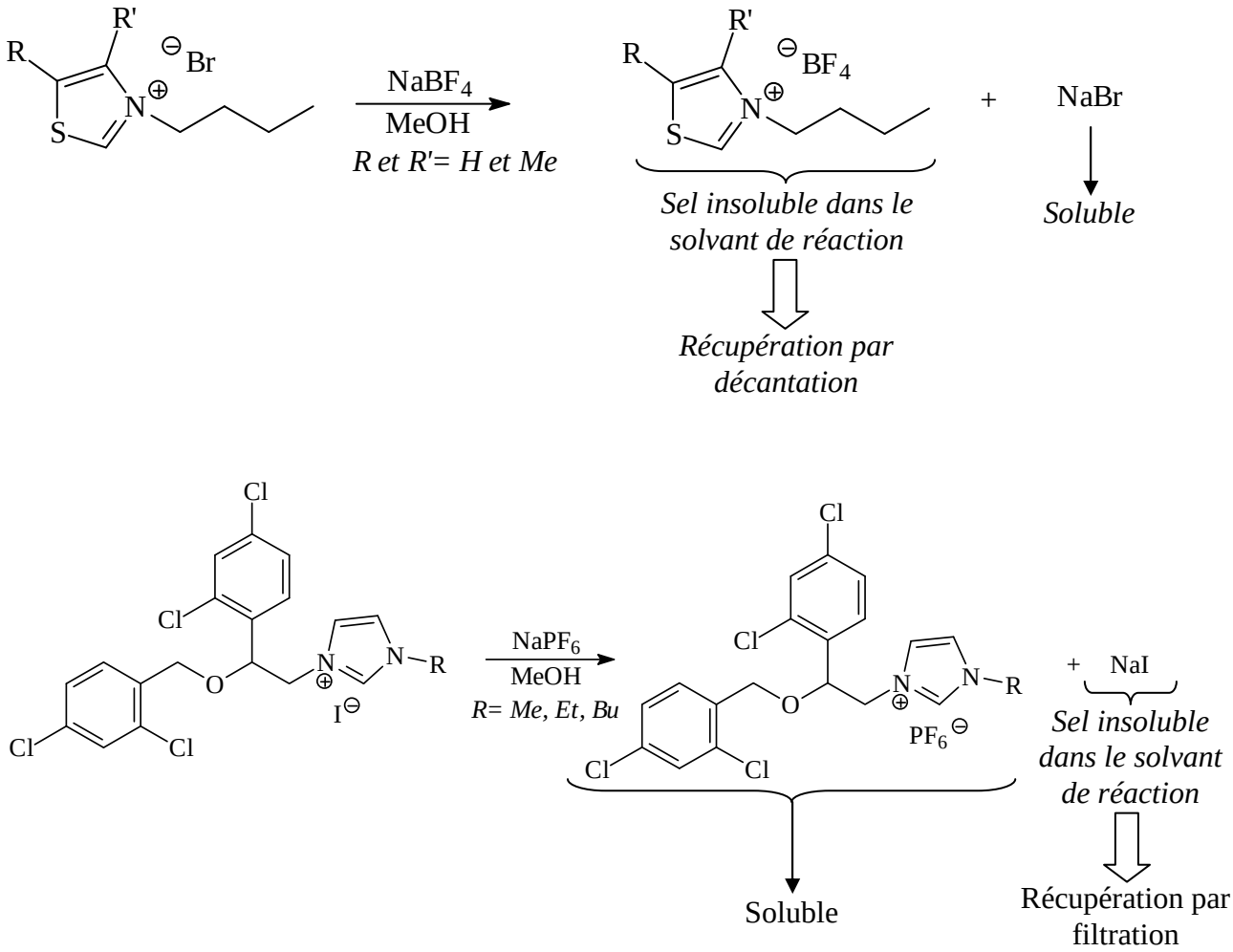


Schéma I.16: *Exemples d'échange de contre-ions à l'aide de sels de sodium*

Pour introduire l'anion NTf_2^-, c'est-à-dire le Bistrifluorométhanesulfonimidure, le sel de lithium est préférentiellement employé (***Schéma I.17***) [27].

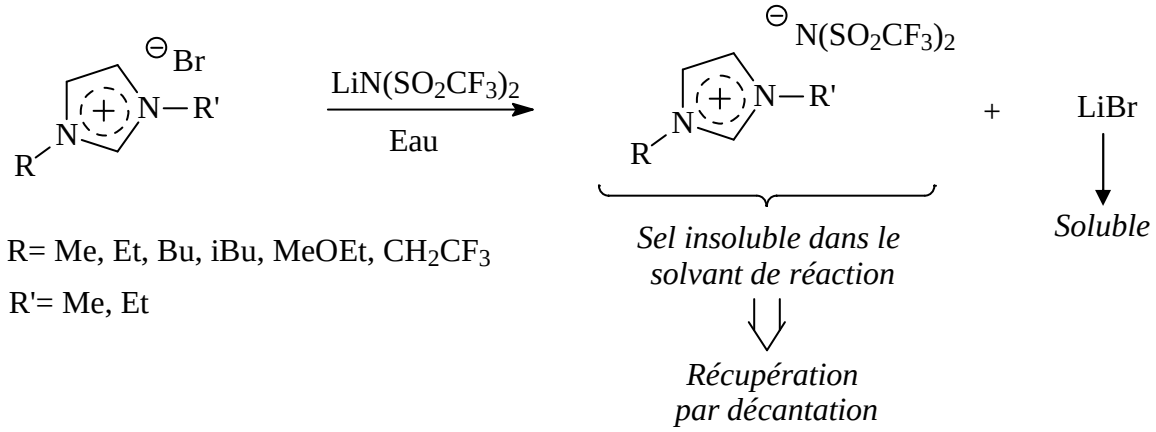


Schéma I.17: *Exemple d'échange de contre-ion à l'aide de $LiN(SO_2CF_3)_2$*

Il est également possible d'employer des sels d'ammonium comme NH_4BF_4[28], mais ce sont les acides libres, comme HPF_6[29], HBF_4[30] …, qui sont le plus utilisés (***Schéma I.18***).

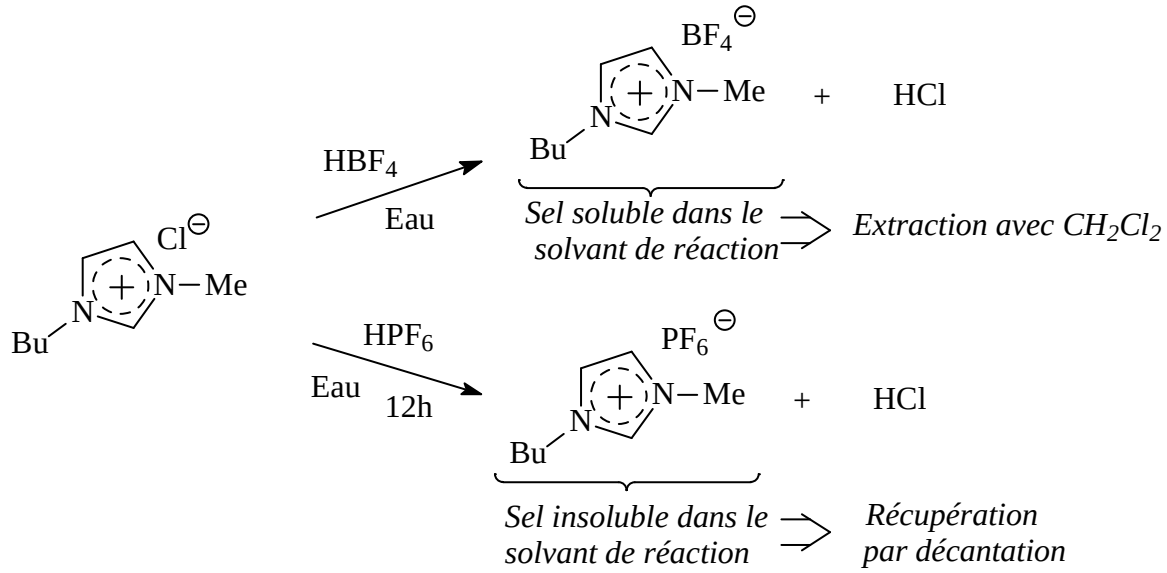


Schéma I.18: *Exemples de métathèse de contre-ions à l'aide d'acides libres*

Quand il s'agit de réactivité et de rendement, tous les sels cités sont équivalents ; le choix du sel à utiliser pour réaliser une réaction de métathèse va donc être étroitement lié à son coût, sa disponibilité et la façon dont il faudra l'utiliser et traiter les sous-produits lors de la synthèse. Comme l'indique le tableau ci-dessous (***Tableau I.4***) le prix d'un sel varie énormément en fonction de la nature du cation.

$[M]^+[Y]^-$	K	Li	Na	Ag	NH_4	H
BF_4	0,36	4,19	0,44	11,82	0,12	0,43
PF_6	0,60	5,46	3,97	48,80	1,88	0,46
$N(SO_2CF_3)_3$	X	3,40	X	X	X	12,40
OSO_2CF_3	5,26	4,44	7,62	8,80	X	7,16

Tableau I.4: *Coût (en €/g) de différentes combinaisons de cation/anion les plus utilisées pour réaliser un échange de contre-ion (données Acros Organics 2006/2007)*

Par exemple pour obtenir l'anion PF_6^- on peut employer le sel d'argent ou l'acide ; le premier revient à environ 50€ le gramme et le second moins de 0,50€. Sachant qu'une fois la réaction effectuée, le cation du sel apportant l'anion désiré devient un déchet à éliminer, lors d'une réaction "à grande échelle" il devient plus intéressant d'utiliser l'acide plutôt que le sel d'argent. On évite ainsi la formation massive d'halogénure d'argent et on diminue le coût de la réaction.

En effet, les acides libres présentent l'avantage de ne générer pratiquement aucun sous-produit : lors de l'échange du contre-ion, il y aura uniquement formation d'HCl ou HBr (selon l'anion présent dans le liquide ionique de départ). Ces deux produits peuvent facilement être éliminés par simples lavages à l'eau. Cependant, l'utilisation de tels acides posent des problèmes en cas de chauffage du liquide ionique obtenu à température élevée ; de nombreux cas de dégradation de l'anion PF_6^- en HF ont été observés [11], lors d'un chauffage trop intense en présence d'eau ou encore si le liquide ionique obtenu présentait encore quelques traces d'acide.

Dans le cas où l'utilisation d'acides libres semble inappropriée (risque de dégradation trop important), il est assez aisé de les remplacer par des sels métalliques ou des sels d'ammonium car le protocole général reste le même.

De plus l'emploi de ces sels va permettre de réaliser les réactions de métathèse en milieu anhydre, ce qui n'était évidemment pas possible lors de l'utilisation des acides libres puisqu'ils se trouvent en solution dans l'eau. Les solvants les plus employés pour ce type de réaction sont le dichlorométhane [31] ou encore l'acétonitrile [32]. Les sous-produits formés lors de la réaction (divers sels de chlorure ou de bromure) forment en général un précipité insoluble dans de tels solvants, ce qui facilite leur élimination : on procède à une simple filtration. Dans la plupart des cas, les liquides ioniques formés grâce à la réaction de métathèse sont solubles dans le solvant organique utilisé. En effectuant plusieurs lavages à

l'eau pour éliminer les résidus, ainsi qu'un séchage sur sulfate de magnésium ou de sodium, il est possible d'obtenir des liquides ioniques anhydres et sans résidus de réactifs ou de sous-produits.

Les réactions de métathèse du contre-ion à l'aide de sels métalliques ou de sels d'ammonium peuvent également être effectuées dans l'eau, cependant la récupération/purification du liquide ionique peut s'avérer plus compliquée. Il existe deux cas distincts :

- **le liquide ionique obtenu est soluble dans l'eau** : toutes les espèces se retrouvent dans la même phase, il faut donc extraire le liquide ionique final du produit de réaction. Le solvant employé doit présenter plus d'affinités avec le liquide ionique que l'eau et être en même temps non-miscible avec l'eau.
- **le liquide ionique synthétisé n'est pas soluble dans l'eau** : il est donc récupérable par décantation, en le lavant plusieurs fois à l'eau et en le séchant sous pression réduite on obtient un liquide ionique propre et sec.

Lors des différents lavages pour éliminer les sous-produits de réaction (les sels de chlorures ou de bromures dans la plupart des cas…) il est conseillé d'utiliser du nitrate d'argent pour vérifier la présence des ions chlorures ou bromures dans les eaux de lavage. La phase organique est "propre" lorsque l'on ne détecte plus la présence d'un précité de sel d'argent dans les eaux de lavage.

Les différentes méthodes de traitement de la réaction de métathèse en fonction du protocole choisi sont regroupées dans la Schéma suivante (***Schéma I.19***) :

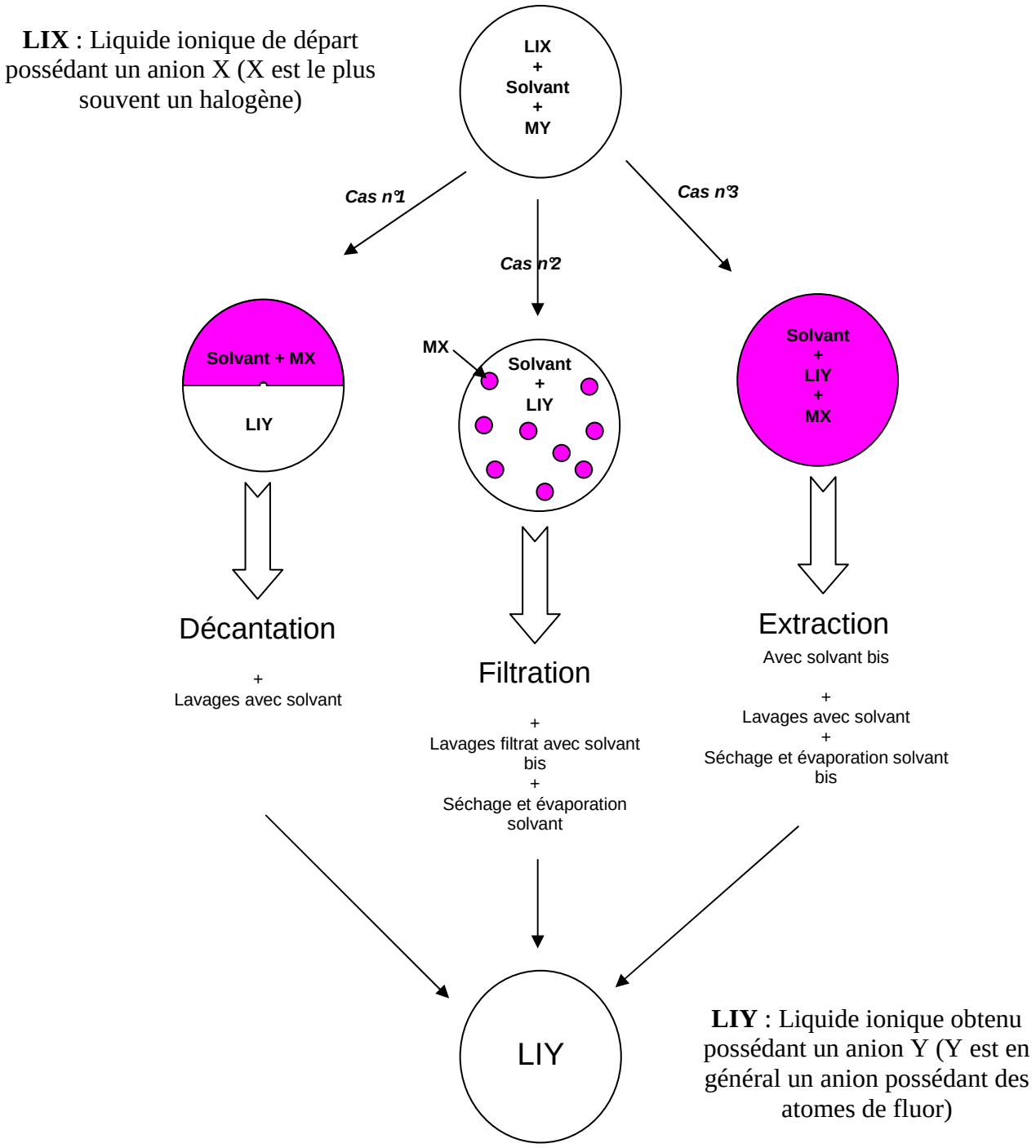


Schéma I.19: *Récapitulatif des différentes méthodes de traitement de la réaction de métathèse du contre-ion en fonction du protocole choisi*

NOTE

Etape de Mentshutkin et de Finkelstein

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

Nikolai Alexandrovich Mentshutkin était un physicochimiste russe qui a publié en 1890 une étude sur la réaction entre la triéthylamine et l'iodure d'éthyle [33]. Cette réaction, effectuée en présence de différents solvants, mène à la formation d'un ammonium (***Schéma I.20***)

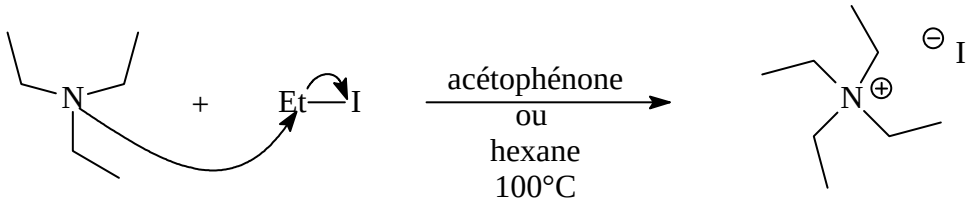


Schéma I.20: *Réaction de Mentshutkin*

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

L'étape de métathèse du contre-ion est parfois décrite comme l'étape de Finkelstein. La réaction de Finkelstein [34] est en fait une réaction de type SN2 entre un halogénoalcane primaire (ou assimilé) et un halogénure métallique menant à l'échange de l'halogène (ou du pseudo-halogène de départ) par celui apporté par le sel (***Schéma I.21***). Cette réaction est surtout utilisée pour former des fluoro et chloroalcanes.

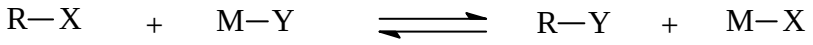


Schéma I.21: *Réaction de Finkelstein*

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

II.A.3. Purification des liquides ioniques

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

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

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

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

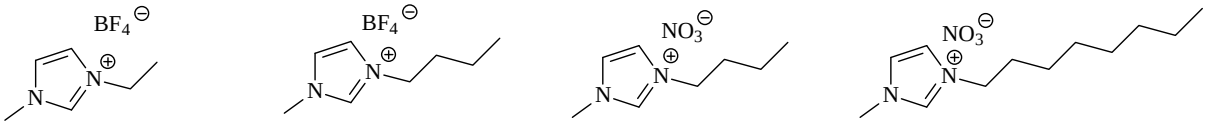
On peut notamment citer les produits de départ de la réaction de quaternisation qui n'ont pas réagi et plus précisément le N-alkylimidazole dans le cas de la synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium ou encore les sels résiduels formés au moment de la métathèse du contre-ion, en particulier les ions halogénures.

Le N-alkylimidazole est très difficile à éliminer du liquide ionique final : il présente des interactions très forte avec le liquide ionique obtenu, les lavages successifs n'offrent donc que peu d'amélioration, et l'élimination par distillation semble impossible vu son point d'ébullition élevé (198°C). La présence d'une base comme le N-alkylimidazole dans un liquide ionique va avoir des conséquences directes sur le bon fonctionnement de la réaction dans laquelle il est employé. De nombreuses réactions de catalyse ont été effectuées dans des liquides ioniques. Or la présence d'une base comme le N-alkylimidazole peut coordonner la plupart des catalyseurs utilisés, les rendre inactifs et ce, de manière irréversible, empêchant finalement la réaction d'avoir lieu [11].

Les ions résiduels présents dans le liquide ionique final ont également des effets similaires sur les réactions de catalyse : les catalyseurs à base de métaux de transition sont souvent désactivés par la présence d'ions halogénures [35].

Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques sont étroitement liées à la quantité d'impuretés qu'ils contiennent. Par exemple le point de fusion d'un produit va varier en fonction de la quantité d'impuretés qu'il présente. Ainsi pour un même composé, on peut trouver des points de fusion différents dans la littérature. C'est le cas du composé [C_2-

mim][BF_4] (***Schéma I.22***) qui selon la référence a un point de fusion qui varie de 5,8°C à 15°C[36-41].



[C_2mim][BF_4] [C_4mim][BF_4] [C_4mim][NO_3] [C_8mim][NO_3]

***Schéma I.22**: Représentation de [C_2-mim][BF_4], [C_4-mim][BF_4], [C_4-mim][NO_3] et[C_8-mim][NO_3]*

La présence d'ions halogénures va également faire varier la viscosité du liquide ionique obtenu. En effet plus il y aura d'ions indésirables, plus la viscosité sera élevée [42] (***Tableau I.5***).

Liquide Ionique	Température	[Cl^-] en mol/kg	Viscosité en mPa. s
[C_2mim][BF_4]	20°C	0,01	66,5
		1,8	92,4
[C_4mim][BF_4]	20°C	0,01	154
		0,5	201
[C_4mim][NO_3]	45°C	0,02	67
		1,7	222,7
[C_8mim][NO_3]	20°C	0,01	1238
		2,2	8465

***Tableau I.5**: Viscosité de différents liquides ioniques en fonction de leur concentration en ions chlorures résiduels [Cl] (Référentiel de viscosité (à 20°C) : Eau → 0,89 mPa.s ; Ethylène Glycol → 16,1 mPa.s ; Glycérol → 934 mPa.s)*

Comme on peut le remarquer grâce à ce tableau, la présence d'une quantité même faible d'ions chlorures dans le liquide ionique final (1 à 2 mol/kg) va entraîner une augmentation significative de la viscosité du produit. Par exemple pour [C_8-mim][NO_3], qui est un liquide ionique déjà très visqueux lorsqu'il est pur, sa viscosité est pratiquement multipliée par 4 lors de la présence d'ions chlorures à 2 mol/kg.

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

Pour éviter la présence de N-alkylimidazole dans un liquide de type N-alkylimidazolium, il faudra dès le départ éviter d'en faire un réactif en excès puisqu'il est par la suite impossible à éliminer. Le mieux serait qu'il soit le réactif limitant, ainsi à la fin de la réaction et après s'être assuré que cette dernière est complète, il ne restera plus de ce produit dans le réacteur mais uniquement l'entité quaternarisée. R.D. Rogers et son équipe [43] ont d'ailleurs mis au point une méthode facile à mettre en œuvre pour détecter la présence de N-méthylimidazole lors de la formation de liquides ioniques. Cette méthode s'appuie sur le fait que le N-méthylimidazole forme un complexe très coloré avec le chlorure de cuivre (II). L'analyse colorimétrique de l'intensité de la coloration du complexe obtenu va permettre de mesurer la quantité de N-méthylimidazole présente dans le liquide ionique final.

Lors du traitement du liquide ionique, il est possible de vérifier la présence résiduelle d'ions halogénures en testant les eaux de lavage avec du nitrate d'argent. Il faut continuer de rincer le liquide ionique jusqu'à ce qu'on ne détecte plus la présence d'halogénures dans les eaux souillées.

Pourtant il est possible de simplifier ce traitement en utilisant le protocole approprié. Toujours d'après l'étude effectuée sur la concentration des ions chlorures dans les liquides ioniques à la fin de leur synthèse, il s'avère que lorsque l'on effectue l'échange de contre-ion avec le sel d'argent la quantité d'ions chlorures résiduels dans le liquide ionique final est largement inférieure à celle observée dans le cas d'un échange de contre-ion avec un sel de sodium (***Tableau I.6***).

Liquide Ionique	**Méthode de préparation**	**[Cl^-] en mol/kg**
[C_2mim][BF_4]	$AgBF_4$	0,01
	$NaBF_4$	1,75
[C_4mim][BF_4]	$NaBF_4$	0,43
[C_4mim][NO_3]	$AgNO_3$	0,02
	$NaNO_3$	1

Tableau I.6: *Valeurs de la concentration en chlorures dans le liquide ionique final en fonction de la méthode de synthèse employée.*

Le chlorure d'argent étant totalement insoluble dans le liquide ionique synthétisé, les deux espèces vont avoir tendance à migrer l'une à l'opposé de l'autre au fur et à mesure de leur formation. Ainsi l'équilibre de la réaction est déplacé vers la formation du liquide ionique possédant le contre-ion souhaité et la conversion est complète. Alors que dans le cas où le sel de sodium est utilisé, NaCl présente une assez grande affinité avec les liquides ioniques formés, l'équilibre n'est pas déplacé et la conversion de la réaction est incomplète. Les ions chlorures du sel de sodium formé mais également ceux du liquide ionique de départ encore présent, vont rester dans le liquide ionique final.
Le grand nombre de liquides ioniques existants ainsi que la diversité de leurs propriétés physicochimiques ne permettent pas d'établir un protocole donnant des liquides ioniques exempts de toutes impuretés. Il faut les traiter au cas par cas en fonction de la méthode de synthèse utilisée, des produits employés, de leur miscibilité ou non dans l'eau (sachant qu'il sera toujours plus facile de traiter un liquide ionique n'ayant aucune affinité avec l'eau), etc. Cependant il reste néanmoins possible de donner quelques règles générales ne pouvant qu'améliorer la qualité des liquides ioniques obtenus.

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

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

II.B. Synthèse de liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs) : quelques exemples

II.B.1. Liquides ioniques possédant une fonction alcool et/ou éther

En 2002, une équipe portugaise a synthétisé et étudié les propriétés physicochimiques (viscosité, densité, température de transition vitreuse…) d'une série de liquides ioniques

possédant soit une fonction alcool soit une fonction éther dans leur chaîne latérale[44] (***Schéma I.23*** et ***Tableau I.7***).

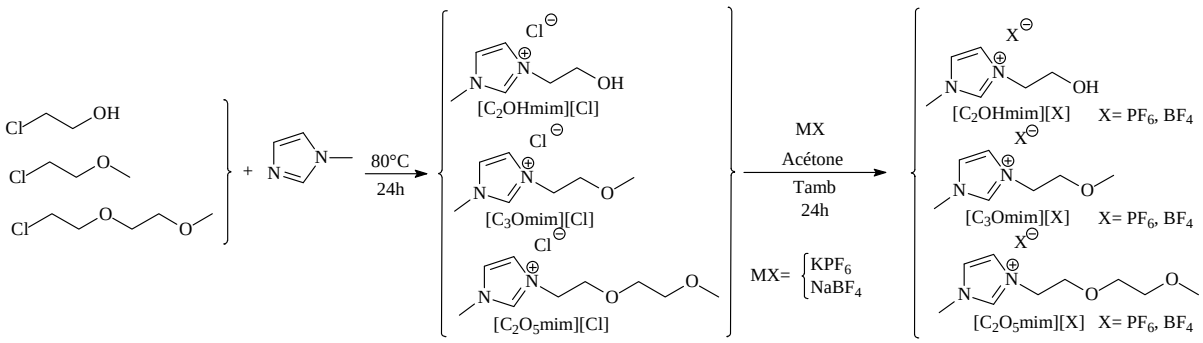


Schéma I.23: *Synthèses et représentations de liquides ioniques possédant une fonction éther ou alcool dans la chaîne latérale*

Liquides ioniques	Solubilité				Viscosité (en cP)			Densité à 25°C en g/ml
	H_2O	Et_2O	EtOAc	EtOH	T=30°C	T=20°C	T=10°C	
$[C_2OHmim][PF_6]$	O	N	P	O	82,7	148,8	279,5	1,48
$[C_2OHmim][BF_4]$	O	N	P	O	70,9	90,9	157,6	1,33
$[C_3Omim][PF_6]$	O	N	P	P	148,1	283,6	607,5	1,4
$[C_3Omim][BF_4]$	O	N	P	P	138	262,8	374,3	1,26
$[C_5O_2mim][PF_6]$	P	N	N	P	212,3	425,8	1034,9	1,32
$[C_5O_2mim][BF_4]$	P	N	N	P	189,2	377	860,4	1,22

Tableau I.7*: Données de solubilité (O= soluble, N= non soluble, P= partiellement soluble) de viscosité et de densité pour les différents liquides ioniques synthétisés possédant une fonction alcool ou éther dans leur chaîne latérale*

La constante de solubilité de trois sels inorganiques : LiCl, $HgCl_2$ et $LaCl_3$, a été mesurée dans les liquides ioniques possédant une fonction éther ou une fonction alcool dans leur chaîne latérale ainsi que dans des liquides ioniques plus classiques, les résultats obtenus sont compilés dans le tableau suivant : (***Tableau I.8***).

Liquides ioniques	Constantes de solubilité (K_s) de différents sels inorganiques dans les LI		
	LiCl	**$HgCl_2$**	**$LaCl_3$**
[C_2OHmim][PF_6]	144,47	44,64	32,47
[C_2OHmim][BF_4]	18,46	84,73	54,01
[C_3Omim][PF_6]	12,44	50,13	37,61
[C_3Omim][BF_4]	14,43	229,86	180,27
[C_5O_2mim][Cl]	9,98	298,34	379,23
[C_5O_2mim][PF_6]	38,52	147,48	97,22
[C_5O_2mim][BF_4]	21,36	174,17	292,46
[C_4mim][PF_6]	12,08	4,06	6,58
[C_4mim][BF_4]	15,54	41,41	10,92
[C_8mim][PF_6]	35,32	32,98	8,49
[C_8mim][BF_4]	56,02	35,92	53,25
[C_{10}mim][BF_4]	12,64	2,12	47,12

Tableau I.8: *Résultat de l'étude menée sur la variation de la constante de solubilité de 3 sels inorganiques dans différents liquides ioniques (les meilleurs résultats obtenus ont été surlignés en rose)*

D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'emploi de liquides ioniques avec une structure type [$C_nO_m$mim] n'entraîne pas de grands changements au niveau de la solubilité du sel de lithium LiCl. Le composé [C_2OHmim][PF_6] fait cependant exception puisque avec une constante de solublité de K_s= 144,47, il est le liquide ionique qui parvient le mieux à solubiliser le chlorure de lithium.

Dans le cas du sel de mercure $HgCl_2$ et du sel de lanthanium $LaCl_3$ on remarque que les liquides ioniques de type [$C_nO_m$mim] sont beaucoup plus performants pour solubiliser ces sels que les liquides ioniques de type [$C_n$mim]. Tout particulièrement [C_5O_2mim][Cl] qui, pour les deux sels cités, donnent les meilleures constantes de solubilité, mais aussi [C_3Omim][BF_4] pour $HgCl_2$ et [C_5O_2mim][BF_4] pour $LaCl_3$ qui donnent également de très bons résultats.

Tous les résultats obtenus avec ce nouveau type de liquides ioniques sont très intéressants, puisque apparemment la présence de groupements éther ou hydroxy dans la chaîne latérale du liquide ionique permet la solubilisation de sels inorganiques qui sont très peu solubles dans les autres liquides ioniques.

Une autre étude effectuée cette fois sur l'estérification de l'acide acétique avec le neo-pentan-1-ol en présence de liquides ioniques possédant différentes chaînes latérales[45] (***Schéma I.24***), a montré que l'emploi d'hydrogénosulfate de 1-[2-(2-hydroxy-éthoxy)éthyl]3-méthylimidazolium ([heemim][HSO_4] : ***Schéma I.25 A***), c'est-à-dire un liquide ionique de type imidazolium possédant à la fois une fonction éther et une fonction alcool dans sa chaîne latérale, donnait de meilleurs résultats que l'emploi d'un liquide ionique plus classique comme l'hydrogénosulfate de 1-hexyl-3-methylimidazolium ([hmim][HSO_4] (***Schéma I.25 B***).

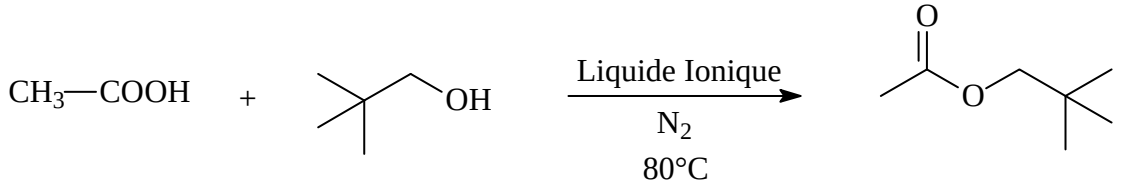


Schéma I.24*:Réaction d'estérification effectuée entre l'acide acétique et le neo-pentan-1-ol en présence de différents liquides ioniques*

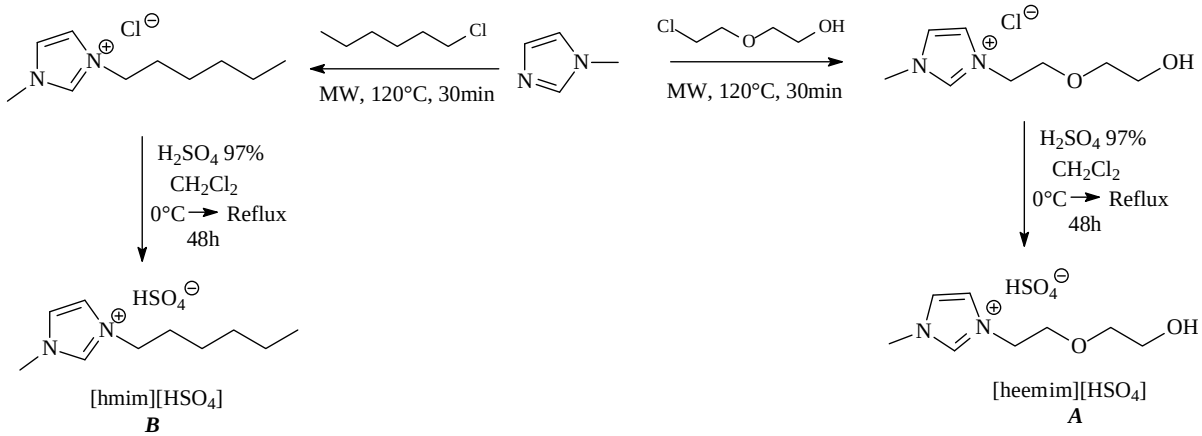


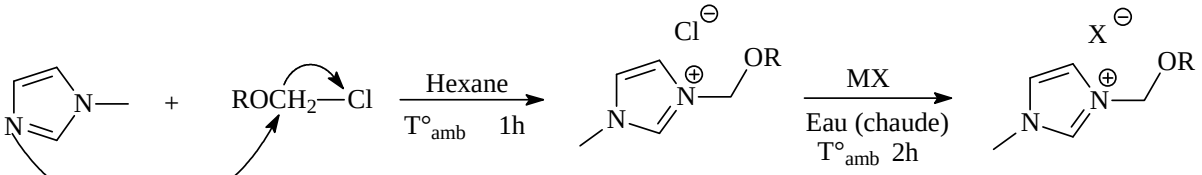
Schéma I.25*: Synthèse de [hmim][HSO_4] et [heemim][HSO_4]*

L'utilisation de [heemim][HSO_4] par rapport à celle de [hmim][HSO_4] permet de diminuer le temps de réaction de l'estérification par 15 tout en conservant un rendement équivalent (***Tableau I.9***) ce qui, d'après les auteurs, est notamment dû à la polarité plus élevée de [heemim][HSO_4] par rapport à celle de [hmim][HSO_4].

Acide	Alcool	Liquide ionique (LI)	Ratio acide/alcool/LI	Conversion de l'acide	Rendement de l'ester	Temps de réaction
CH_3COOH	$(CH_3)_3CHCH_2OH$	[hmim][HSO_4]	1/1/3	77%	92%	15h
CH_3COOH	$(CH_3)_3CHCH_2OH$	[heemim][HSO_4]	1/1/3	90%	91%	1h

Tableau I.9: Comparaison des rendements et des temps de réaction de l'estérification de l'acide acétique avec le neo-pentan-1-ol dans 2 liquides ioniques différents.

Une équipe polonaise [46] a réalisé la synthèse de différents N-alkoxyalkyl alkylimidazolium et a étudié l'influence de leur présence sur les propriétés du papier.
Comme pour la synthèse de liquides ioniques plus classiques, la préparation de ces composés s'effectue en deux étapes : la quaternisation puis l'échange du contre-ion[47]. L'originalité de cette synthèse réside dans l'utilisation de chlorométhylalkyléther lors de la substitution nucléophile avec le N-méthylimidazole aboutissant à la formation du cation (***Schéma I.26***).



R= C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_9H_{19}
X= $N(SO_2CF_3)_2$, BF_4
M= Li, Na

Schéma I.26: *Préparation de liquides ioniques type 3-alkoxymethyl-1-methylimidazolium, avec différents contre-ions*

Les liquides ioniques obtenus ont chacun été imprégnés sur un morceau de papier soumis à des conditions de chaleur et d'humidité favorisant l'apparition de champignons. L'influence de la présence de ces liquides ioniques sur le développement des champignons est étudiée et il apparaît que le composé [C_8H_{17}OMIm][BF_4], lorsqu'il est présent en assez grande quantité (64g/m² de papier), permet d'empêcher l'apparition de champignons sur le papier et ce, sur le long terme. Ce n'est pas le cas des autres liquides ioniques synthétisés.

Enfin on trouve également dans la littérature un exemple d'utilisation d'un liquide ionique possédant un groupement hydroxy dans sa chaîne latérale, non plus comme solvant ou comme milieu réactionnel mais comme support de réaction d'estérification [48]. Comme pour

les exemples précédents la synthèse du liquide ionique utilisé s'effectue en 2 étapes : tout d'abord la quaternisation du N-méthylimidazole par un chloroalcool, puis le remplacement de l'anion chlorure par un contre-ion hexafluorophosphate à l'aide de KPF_6 (***Schéma I.27***).

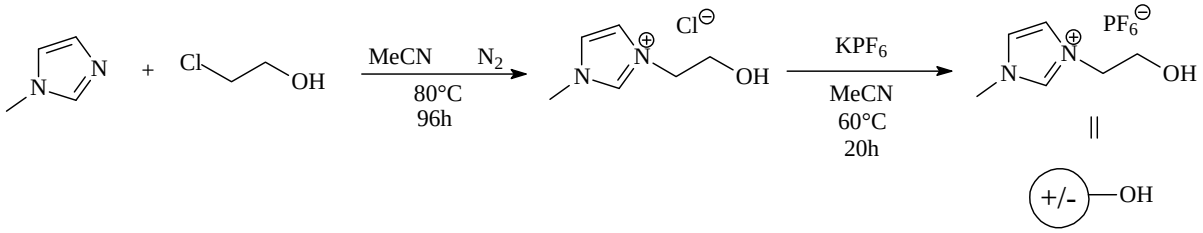


***Schéma I.27**: Préparation de l'hexafluorophosphate de 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ([hydemim][PF_6])*

Le liquide ionique [hydemim][PF_6] est utilisé, lors de la synthèse de différents β-lactames, comme support d'estérification (***Schéma I.28***).

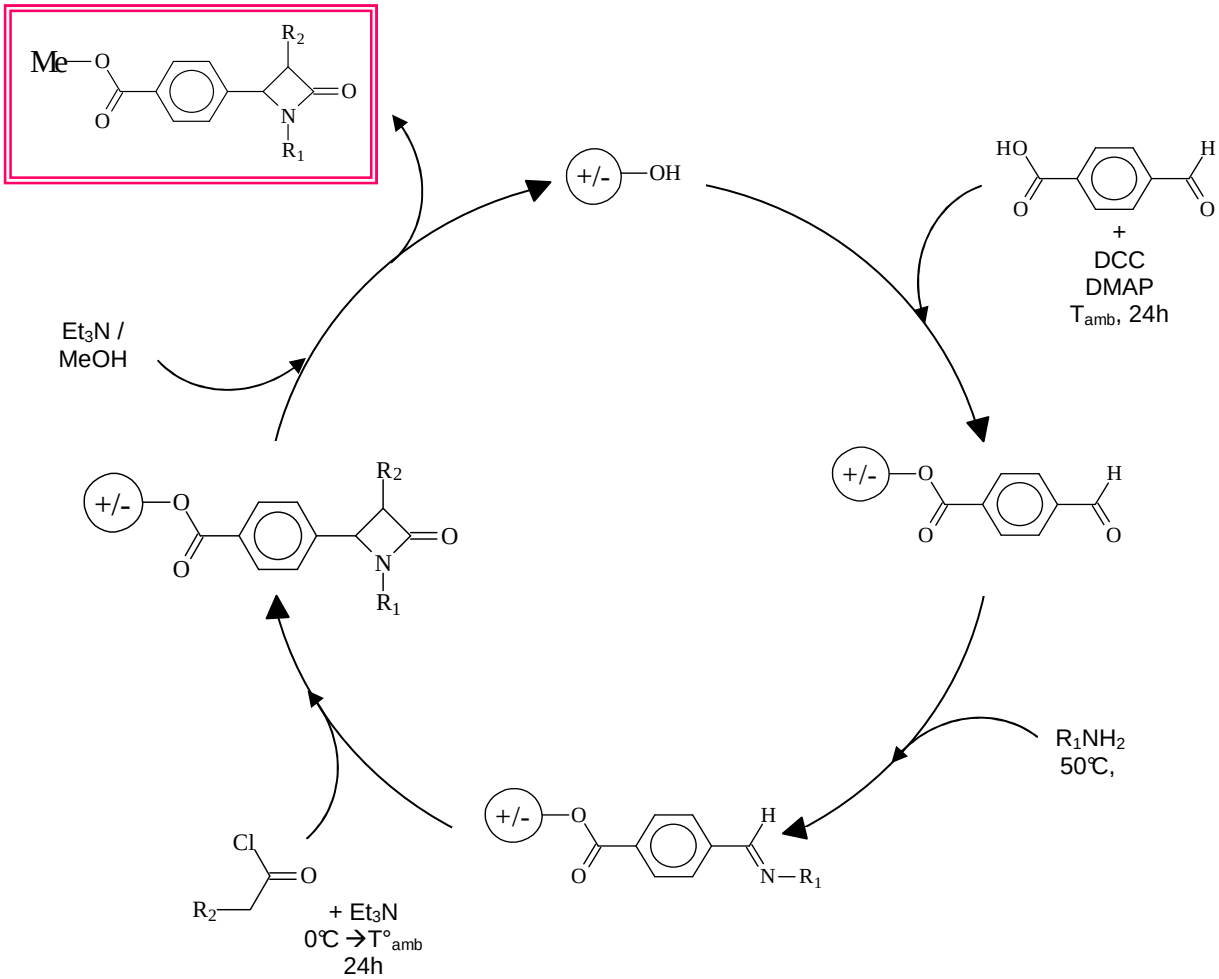
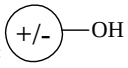


***Schéma I.28**: Synthèse de β-lactames supportée par le liquide ionique*

[hydemim][PF_6] = 

Le liquide ionique possédant une fonction alcool en bout de chaîne latérale ([hydemim][PF_6]) est d'abord estérifié avec l'acide 4-formylbenzoïque ; l'aldéhyde supporté sur liquide ionique résultant de cette synthèse est traité avec une amine primaire permettant ainsi d'obtenir une imine supportée sur liquide ionique. Par la suite ce composé subit une cycloaddition intramoléculaire en présence de chlorure d'acide ce qui conduit à la formation de la β-lactame toujours supportée. Enfin le clivage de l'ester en présence de triéthylamine et de méthanol permet d'obtenir la β-lactame désirée, mais aussi de récupérer le liquide ionique de départ.
Après lavage et séchage, le liquide ionique peut être réutilisé pour un nouveau cycle de synthèse.

En 2003, Fraga-Dubreuil et Bazureau [49], avaient déjà réalisé la synthèse d'un liquide ionique analogue à celui décrit précédemment, mais cette fois en employant les micro-ondes pour effectuer l'étape de quaternisation.

L'emploi des liquides ioniques est tout à fait envisageable lors de réactions effectuées sous micro-ondes. En effet, leur polarité très élevée les rend sensibles aux ondes et ils vont donc facilement s'échauffer. Ils peuvent donc, au même titre que des solvants organiques polaires ou que l'eau, servir de milieu réactionnel à des réactions effectuées au four à micro-ondes [50].

II.B.2. Liquides ioniques possédant une fonction acide carboxylique

Dans la littérature, les publications faisant référence à la synthèse ou à l'utilisation de liquides ioniques de type imidazolium possédant une fonction acide carboxylique dans leur chaîne latérale sont très peu nombreuses.
Un article de Fraga-Bubreuil et Bazureau [51] rapporte la synthèse du [capemim][BF_4] (le tetrafluoroborate de 3-(5-carboxypentyl)-1-methylimidazolium), liquide ionique n'ayant jamais été décrit avant cette date. Cette synthèse, comme pour les liquides ioniques plus conventionnels, se divise en 2 étapes, et le produit désiré est obtenu avec un rendement global de 50% (***Schéma I.29***).

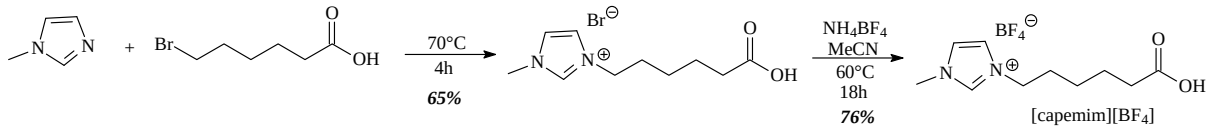


Schéma I.29: *Synthèse d'un nouveau liquide ionique [capemim][BF_4]*

Les auteurs ont utilisé ce liquide ionique ainsi que d'autres plus classiques comme [emim][BF_4], [emim][PF_6] ou encore [emim][NfO] (qui sont respectivemment le tetrafluoroborate, l'hexafluorophosphate et le nonafluoro 1-butanesulfonate de 3-ethyl-1-methylimidazolium et qui ont déjà été largement décrits et utilisés dans la littérature), comme solvants de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre un dérivé de l'aminomalonate de diéthyl ***1*** et le 2-éthoxybenzaldéhyde ***2*** (***Schéma I.30***)

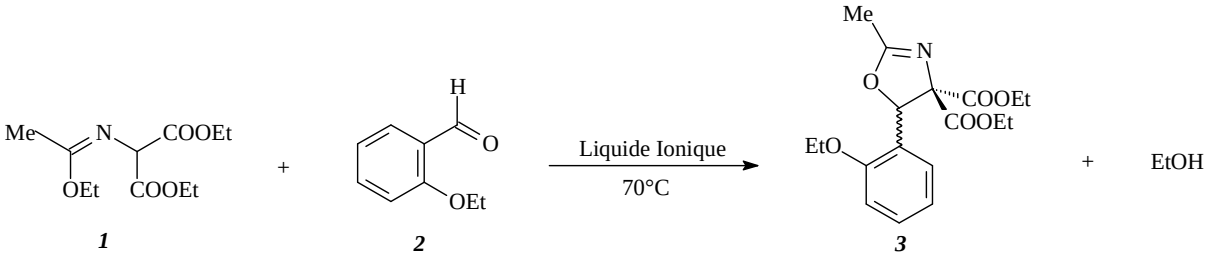


Schéma I.30: *Réaction de cyclisation réalisée dans des liquides ioniques*

Sans additif ni liquide ionique, la réaction s'effectue en 15h avec un taux de conversion du composé ***1*** de 99% et un rendement en composé ***3*** de 84%. Le taux de conversion du composé ***1*** au bout de 2h, pour cette même réaction, est de 40%.

L'utilisation en quantité catalytique du liquide ionique [capemim][BF_4] permet de diminuer le temps de la réaction par 6 tout en conservant un taux de conversion du composé ***1*** proche de 100%, la réaction étant quasi-totale au bout de 2h. Cependant le composé souhaité ***3*** est obtenu avec un rendement très moyen de 50%.

Plus récemment des composés de même type (***Schéma I.31***) ont été utilisés comme catalyseurs dans des réactions d'acétalisation [52] (***Schéma I.32***).

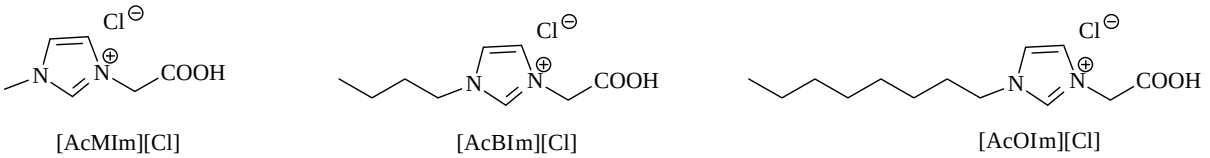


Schéma I.31: *Représentation des liquides ioniques utilisés pour effectuer l'acétalisation du butanal*

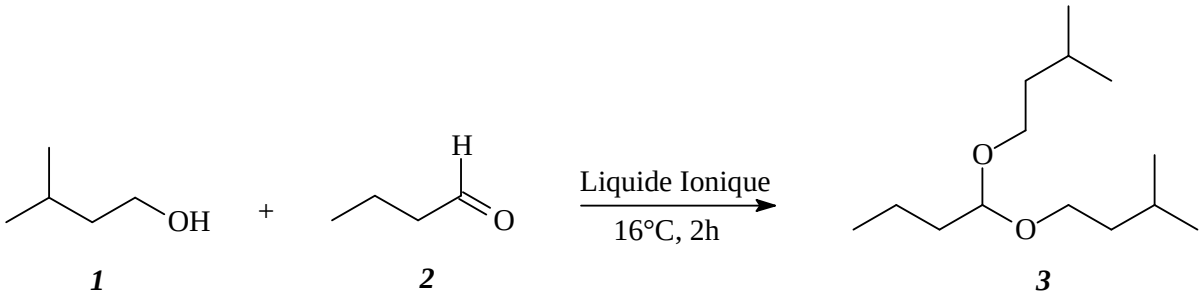


***Schéma I.32**: Acétalisation du butanal **2** avec l'alcool isoamilique **1** en présence de différents liquides ioniques*

Les auteurs de l'article ont choisi d'utiliser ce type de liquides ioniques car ils possèdent deux sites qu'ils considèrent comme "acides" : le N^+ de l'imidazolium ainsi que la fonction acide carboxylique en bout de chaîne latérale. Or il a été prouvé précédemment [53] que la présence de deux sites acides adjacents permet d'avoir les deux réactifs en position cis l'un par rapport à l'autre, ce qui engendre une activité catalytique bien plus importante.

Dans le cas de l'utilisation de [AcBIm][Cl], les résultats sont très encourageants (***Tableau I.10***).

Essai	Liquide ionique	Conversion (en%)	Selectivité (en%)
1	**[AcMIm][Cl]**	7,7	66,4
2	**[AcBIm][Cl]**	90,1	98,7
3	**[AcOIm][Cl]**	74,8	72,9

***Tableau I.10**: Résultats de l'acétalisation du butyraldéhyde avec l'alcool isoamylique en présence de trois liquides ioniques différents*

Avec une conversion de plus de 90% et une sélectivité presque totale, l'emploi de ce liquide ionique permet de synthétiser le composé ***3*** avec un rendement de plus de 85% (Essai 2).
Cependant, les deux autres liquides ioniques testés, [AcMIm][Cl] et [AcOIm][Cl], donnent de nettement moins bons résultats pour cette même acétalisation. La partie de la molécule ayant théoriquement un rôle catalytique étant la même pour ces trois liquides ioniques, seule subsiste la différence de longueur de chaîne latérale placée en position 3 de l'imidazolium. Cette chaîne latérale a donc également un impact sur le déroulement de la réaction, mais il est difficile de prévoir lequel.

II.B.3. Liquides ioniques possédant une fonction thioéther

Comme pour les liquides ioniques décrits dans la partie précédente, il existe peu de données bibliographiques sur les liquides ioniques de type imidazolium possédant une fonction thioéther dans leur chaîne latérale.

R.D. Rogers et son équipe ont, à notre connaissance, préparé le seul composé de type imidazolium possédant un atome de soufre au milieu de sa chaîne latérale existant à ce jour (***Schéma I.33***). L'objectif de ce TSIL est d'extraire les ions métalliques présents dans une solution aqueuse plus particulièrement les ions mercure(II) et cadmium(II)[43]. Ces espèces ioniques sont très toxiques, cependant il n'est pas rare de les détecter dans la nature. Il est donc très important de trouver des méthodes simples et efficaces pour les éliminer.

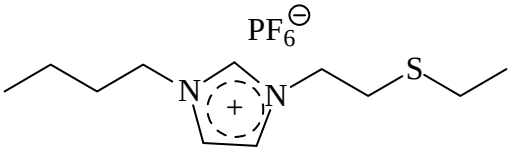


Schéma I.33*: Liquide ionique synthétisé par R.D. Rogers et son équipe possédant une fonction thiéther dans sa chaîne latérale et permettant l'extraction d'ions de métaux lourds (Hg^{2+}, Cd^{2+})*

Ce liquide ionique a été spécialement préparé pour pouvoir permettre l'extraction de ces ions toxiques. Le contre-ion $PF6^-$ apporte l'hydrophobicité permettant au liquide ionique de ne pas être miscible avec l'eau, formant ainsi un système biphasique lorsqu'il est mis en contact avec des solutions aqueuses. L'incorporation du motif thioéther dans le cation, va quant à lui permettre la complexation des ions métalliques, les rendant ainsi plus hydrophobes et donc plus faciles à extraire de la phase aqueuse.

Malgré la présence de l'atome de soufre dans la chaîne latérale du liquide ionique, sa préparation reste assez proche des liquides ioniques plus « classiques » et s'effectue toujours en deux étapes avec un rendement total de 41% (***Schéma I.34***) :

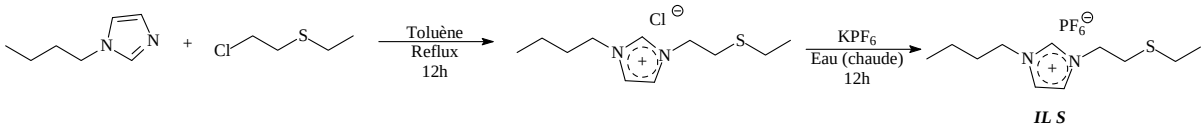


Schéma I.34*: Etapes de la synthèse du liquide ionique* ***IL S***

Le liquide ionique *IL S* a été utilisé, seul ou mélangé de façon équimolaire à un autre liquide ionique (hexafluoroborate de 3-butyl-1-methylimidazolium [bmim][PF_6]) beaucoup moins coûteux, pour effectuer l'extraction d'ions Hg^{2+} ou Cd^{2+}. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas où le liquide ionique est utilisé seul et où le pH de la solution aqueuse est égal à 7 [54].

II.B.4. Liquides ioniques possédant une fonction acide sulfonique

Des chercheurs de l'Université d'Alabama du Sud ont réalisé la synthèse d'un liquide ionique possédant une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale[55]. Pour synthétiser ce produit (***Schéma I.35***), ils sont d'abord passés par un composé zwitterionique en s'inspirant de travaux existants [56].

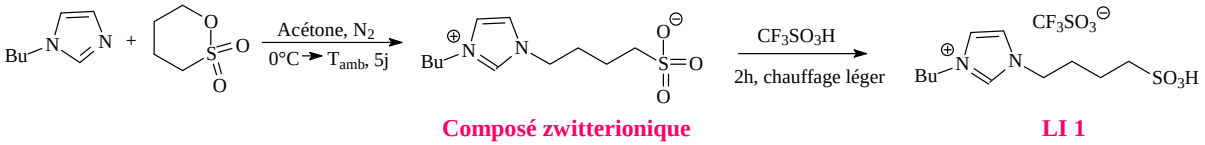


Schéma I.35*: Préparation d'un liquide ionique avec une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale à l'aide d'une 1,4-butanesultone*

Ils ont ensuite utilisé ce composé pour réaliser une réaction d'estérification, démontrant ainsi l'activité catalytique de ce liquide ionique (***Schéma I.36***).

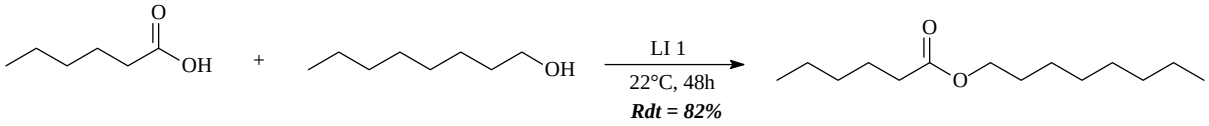


Schéma I.36*: Utilisation de **LI1** pour réaliser une réaction d'estérification*

Il existe d'autres exemples de liquides ioniques de type imidazolium possédant une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale [57] (***Schéma I.37***).

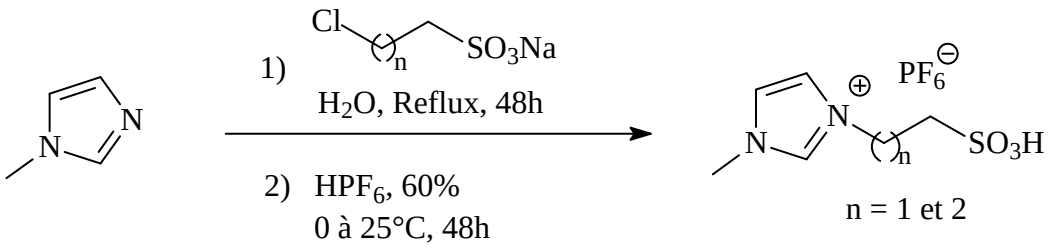


***Schéma I.37**: Préparation d'un liquide ionique avec une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale à l'aide d'un composé chloré*

Ces composés ont également été employés pour catalyser l'estérification de divers acides en présence de plusieurs alcools [57]. Les rendements en esters sont très bons (>93%) même si les temps de réaction restent encore très longs dans la plupart des cas (>12h).

II.B.5. Liquides ioniques possédant une double liaison

On trouve dans la littérature quelques exemples de liquides ioniques possédant des fonctions encore plus inhabituelles que celles précédemment décrites. En effet, en 2004, une équipe française a travaillé sur la préparation de TSILs possédant une fonction acrylique [58]. La préparation de ces TSILs nécessite de nombreuses étapes (***Schéma I.38***), dont les plus importantes sont la formation de la chaîne latérale puis l'introduction d'une partie ionique (N-méthylimidazolium) et enfin l'insertion de la fonction (méth)acrylique.

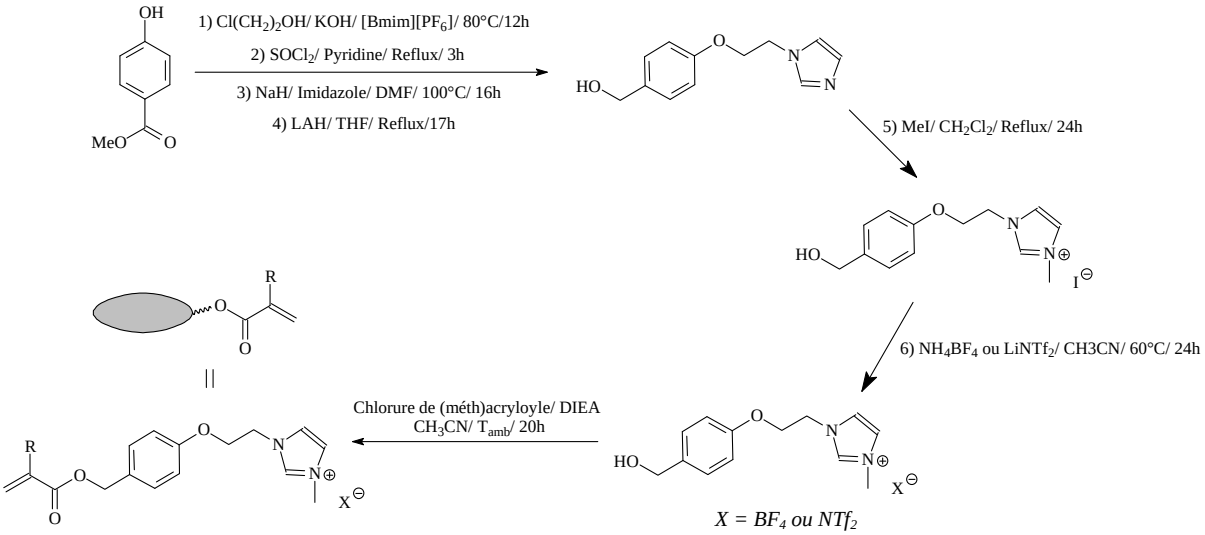


***Schéma I.38**: Synthèse de TSILs possédant une fonction (méth)acrylique*

Les auteurs ont choisi de d'abord quaterniser la molécule et ainsi d'obtenir un liquide ionique, avant d'effectuer l'estérification. Les TSILs obtenus sont alors employés comme support liquide pour réaliser la synthèse de différents composés ; la double liaison introduite étant un site privilégié pour réaliser différents types de réaction comme des cycloadditions de Diels-Alder, des additions nucléophiles ou encore des réactions de Heck (***Schéma I.39***). Une fois ces réactions effectuées, une transestérification permet d'accéder à de nouvelles molécules organiques.

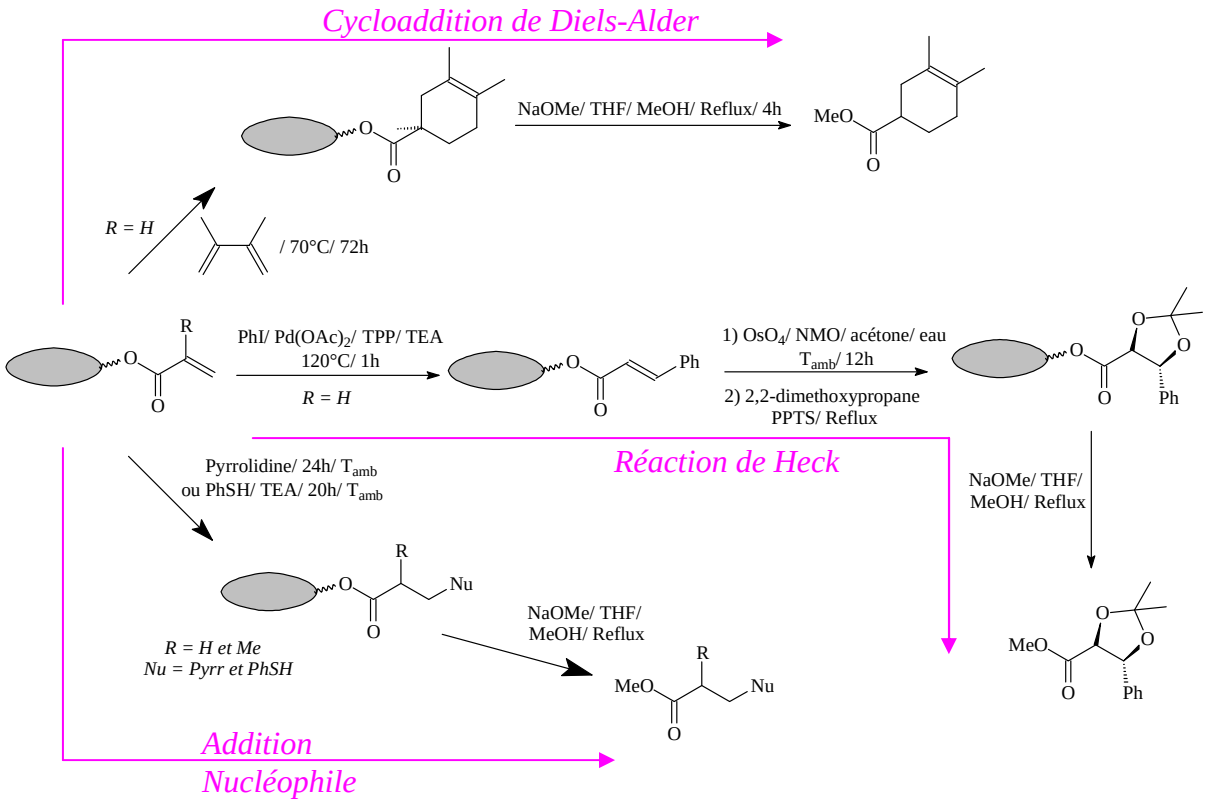


Schéma I.39*: Réactions supportées sur les TSILs possédant une fonction acrylique*

Comme la plupart des liquides ioniques à tâche spécifique qui ont été décrits dans les parties précédentes, ces TSILs possédant une fonction acrylique sont utilisés à la fois comme solvant, catalyseur et support de réaction. Cependant la présence d'une double liaison permet également d'envisager d'autres utilisations originales comme par exemple la préparation de polymères : le liquide ionique n'étant plus un milieu ou un support de réaction mais devenant un produit de départ de la synthèse d'un nouveau composé.

Une équipe de chercheurs japonais dirigée par H.Ohno s'est intéressée à la préparation de films polymères ioniques conducteurs ; leurs travaux décrivent la synthèse de liquides

ioniques comportant une fonction polymérisable (notamment une fonction acrylique[59] (***Schéma I.40***) ou vinylique[60-61]).

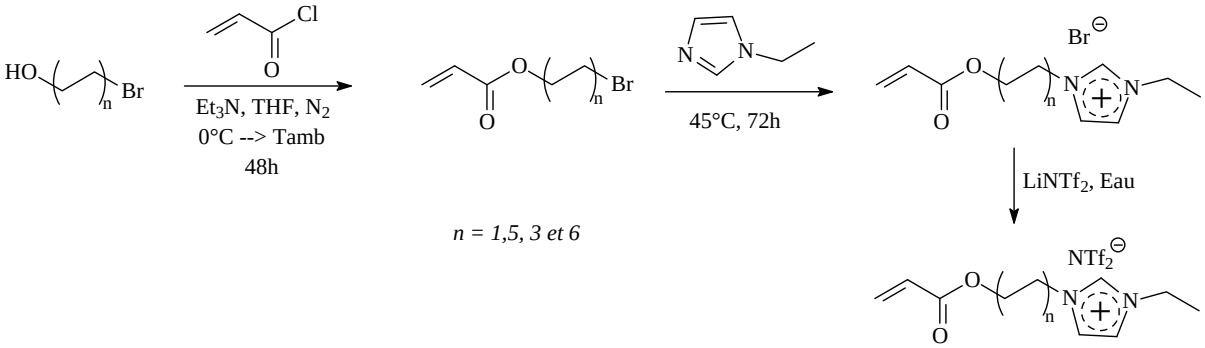


Schéma I.40*: Synthèse de monomères liquides ioniques possédant une fonction acrylique*

En effet, dans un premier temps, un monomère acrylique halogène est préparé. Dans un deuxième temps cet halogène est substitué par du N-éthylimidazole. Pour obtenir des monomères avec des propriétés différentes, un échange de contre-ion est effectué, permettant ainsi d'introduire l'anion NTf_2^-(bistrifluorométhanesulfonimide). La réaction d'échange du contre-ion est confirmée par RMN^{1}H : le déplacement chimique du proton porté par le carbone situé entre les deux atomes d'azote (***Schéma I.41***) varie en fonction du contre-ion présent, dans ce cas, il passe de 8,63 ppm lorsque l'anion est Br^- à 10,61 ppm avec NTf_2^-.

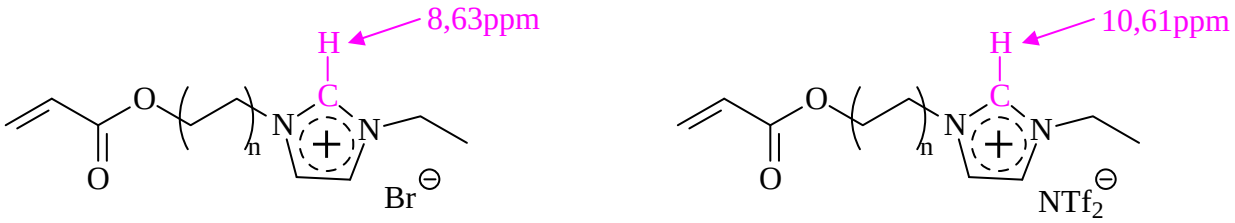


Schéma I.41*: Variation du déplacement chimique du proton porté par le carbone situé entre les deux atomes d'azote en fonction de l'anion présent dans la molécule*

Des monomères cationiques vinyliques ont également été préparés à partir de N-vinylimidazole par réaction acidobasique (***Schéma I.42***) :

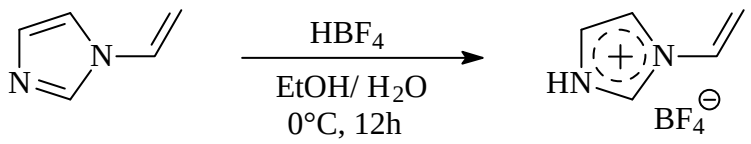


***Schéma I.42**: Préparation de monomères cationiques vinyliques*

Les monomères anioniques vinyliques sont quant à eux obtenus par simple réaction acido-basique entre des acides polymérisables et le N-Ethylimidazole. Ces composés sont très intéressants car contrairement aux composés précédents, leur double liaison n'est pas placée sur la partie cationique de la molécule mais sur la partie anionique (***Schéma I.43***)

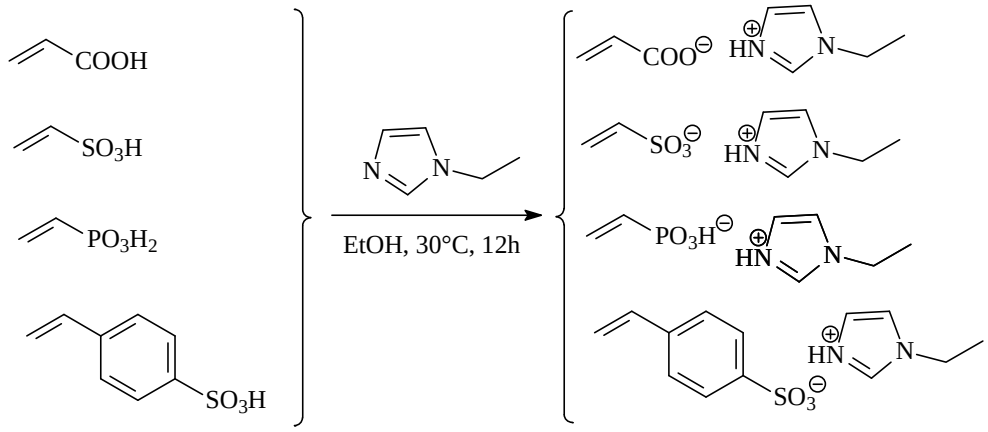


***Schéma I.43**: Préparation de monomères anioniques vinyliques à partir de différents acides polymérisables*

Nous sommes donc en présence de deux types de monomères liquides ioniques différents : des monomères cationiques et des monomères anioniques (***Schéma I.44***)

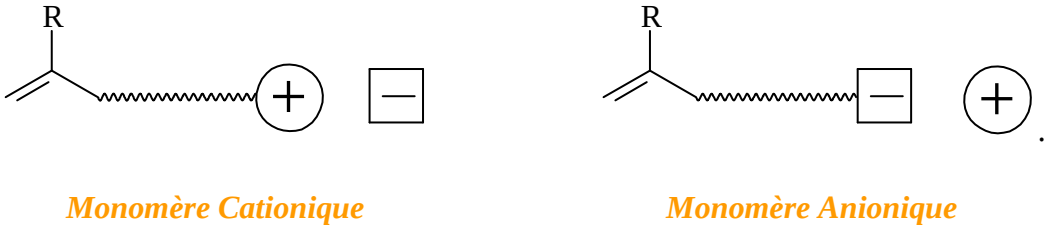


***Schéma I.44**: Représentation d'un monomère cationique et d'un monomère anionique*

Pour compléter la série de monomères anioniques, l'équipe de H.Ohno a également préparé un monomère semblable aux composés anioniques vinyliques précédemment décrits mais possédant cette fois une fonction acrylique [61] (***Schéma I.45***).

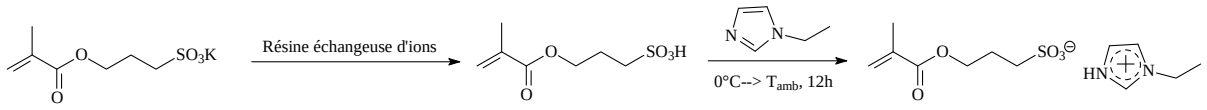


Schéma I.45*: Préparation d'un monomère acrylique anionique*

Rappelons que l'objectif fixé est d'obtenir des polymères conducteurs. Cependant il s'avère que la conductivité ionique d'un monomère chute fortement après polymérisation ; ceci étant dû à l'augmentation de la viscosité et à la diminution du nombre d'ions mobiles [62]. Par conséquent plus la conductivité du monomère de départ est élevée, plus celle du composé polymérisé le sera.

NOTE :

Conductivité :

La conductivité caractérise la capacité de conduction (électrique, thermique,…) d'une substance. Dans le cas des monomères liquide ionique, c'est la conductivité ionique qui est mesurée. La conductivité ionique quantifie la facilité avec laquelle un ion ou un proton se déplace dans un matériau.

Les monomères obtenus ont une conductivité située aux alentours de 1.10^{-4} $S.cm^{-1}$.

Les différents essais réalisés montrent que la conductivité ionique des monomères synthétisés est très dépendante de la mobilité du cation imidazolium [63]. Dans le cas des monomères cationiques possédant une fonction acrylique, la conductivité ionique augmente lorsque que la longueur de la chaîne séparant la double liaison et le cation imidazolium s'allonge ; le meilleur résultat étant cependant obtenu pour une chaîne latérale de 6 carbones. Mais ce sont les monomères anioniques qui obtiennent les meilleurs conductivité et en particulier le composé suivant (***Schéma I.46***) qui atteint la conductivité ionique de 9 $mS.cm^{-1}$ [61]:

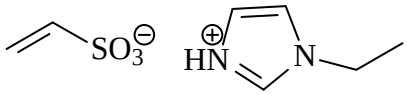


Schéma I.46: *Monomère anionique ayant la meilleure conductivité ionique*

D'après l'auteur l'emploi de monomères anioniques permet de conserver une grande mobilité du cation imidazolium qui n'est plus relié à la double liaison entraînant ainsi une augmentation de conductivité.

II.C. Polymérisation des monomères liquides ioniques : préparation de nouveaux polymères électrolytes

Comme nous l'avons déjà mentionné plus avant, une des nouvelles applications des liquides ioniques est la synthèse de polymères électrolytes présentant une conductivité ionique élevée.
Les polymères électrolytes constituent un domaine de recherche très actif depuis le début des années 1980 et trouvent des applications allant des batteries au lithium rechargeables aux écrans électrochromes flexibles et aux vitrages intelligents [64]. La plupart du temps, ils sont constitués de polymères de type Oxyde de Polyéthylène (PEO) dans lesquels sont dilués des sels alcalins conduisant à des solutions conductrices. Cependant leur conductivité reste assez faible à température ambiante, par conséquent les chercheurs tentent de trouver des moyens pour l'améliorer. Pour cela ils procèdent généralement à des dopages de la structure polymère à l'aide de composés tels que des ions NTf_2^- [65-66] ou grâce à des sels plastifiants comme $LiClO_4$, $NaCF_3SO_3$ et $LiCF_3SO_3$ [67-68] . Récemment des polymères ont également été dopés avec des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium [69] : la conductivité de ces composés est située aux alentours de $1mS.cm^{-1}$.
L'équipe de H. Ohno [70], et c'est la seule à notre connaissance, a choisi de synthétiser des polymères porteurs de fonction ionique plutôt que d'utiliser le liquide ionique comme dopant (***Schéma I.47***) .

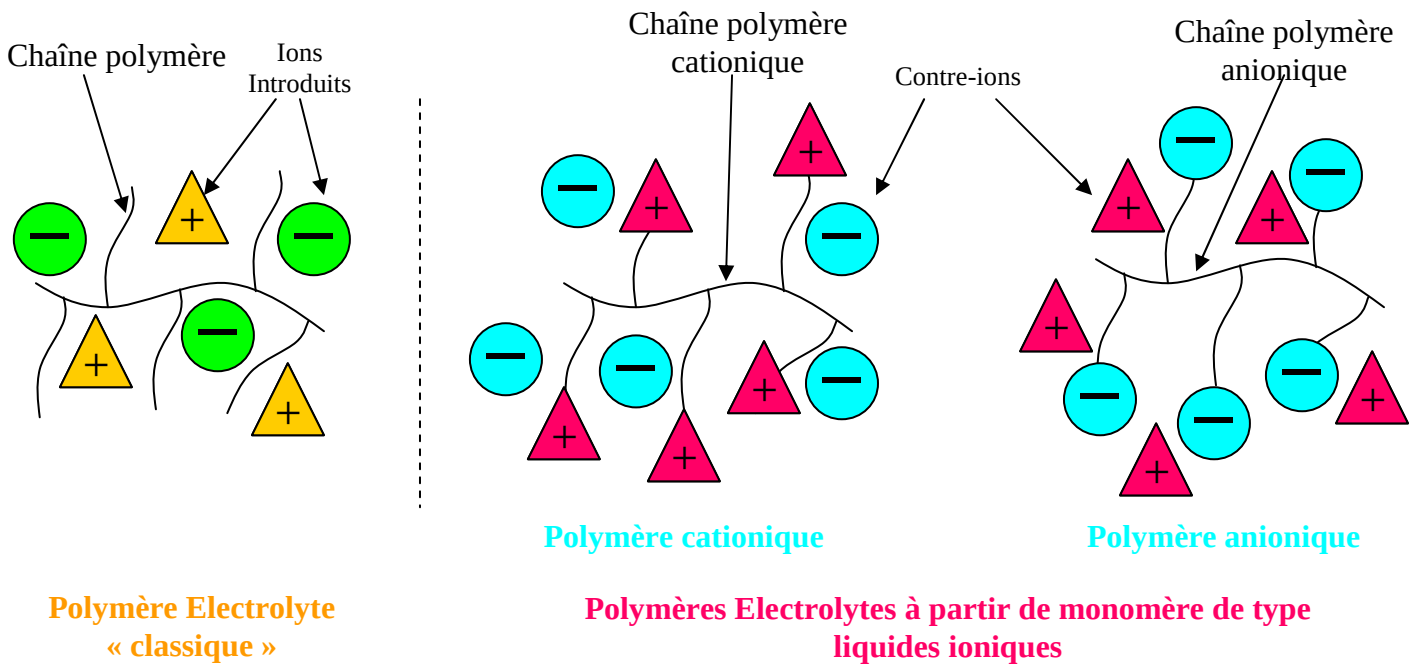


***Schéma I.47**: Représentation des polymères électrolytes connus ainsi que ceux visés par H.Ohno*[70]

Les monomères cationiques et anioniques décrits § II.B.5. ont donc été polymérisés (***Schéma I.48***).

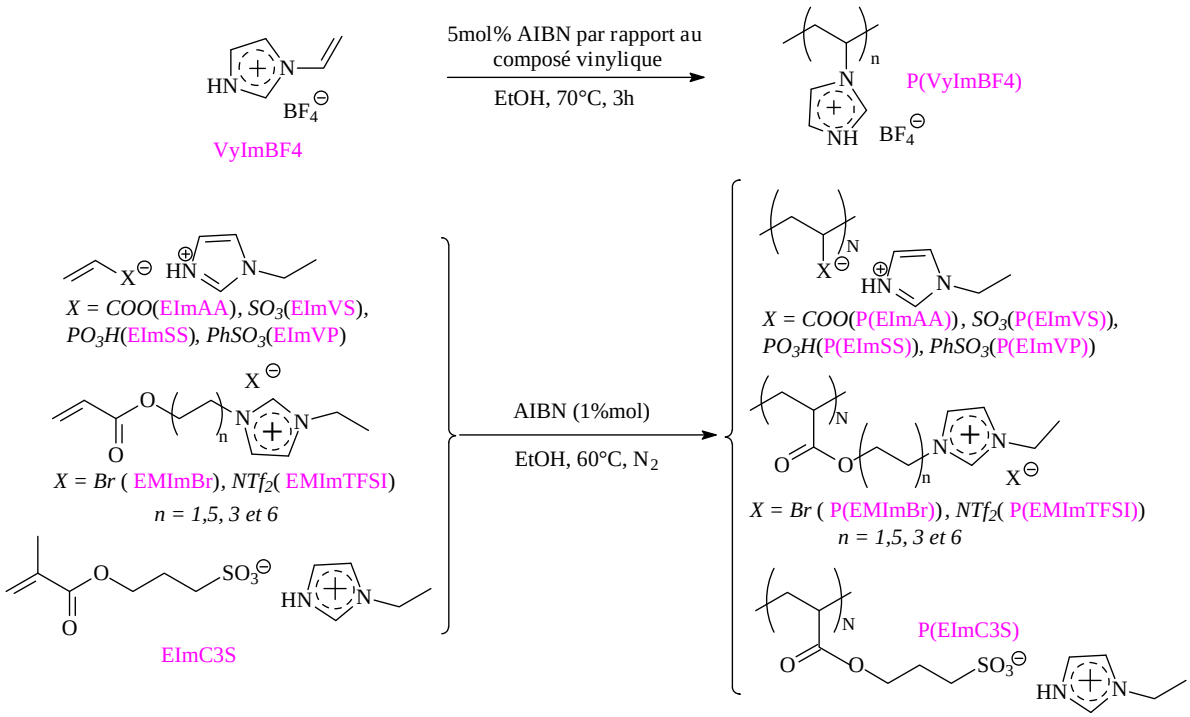


***Schéma I.48**: Polymérisation des monomères liquides ioniques*

Les polymères ioniques sont obtenus grâce à une polymérisation radicalaire en solution : l'AIBN (AzobisIsoButyroNitrile) est employé comme initiateur radicalaire de polymérisation dans l'éthanol [71-72]. Les quantités d'initiateur utilisées varient en fonction du monomère à polymériser : dans le cas du composé $VyImBF_4$, 5%mol sont introduits dans le réacteur alors que pour les autres composés seul 1%mol suffit.

Les masses moléculaires des polymères synthétisés n'ont pas été mesurées ; les auteurs indiquent seulement l'aspect collant et caoutchouteux des composés obtenus comme preuve du bon fonctionnement de la réaction [59,70]. Cependant il apparaît qu'obtenir de longs polymères ioniques est assez délicat car le degré de polymérisation va être limité par l'apparition de répulsions électrostatiques entre les charges de même signe.

Comme prévu lors de la polymérisation des monomères liquides ioniques, leur conductivité chute : la diminution représente de 1/5 à 1/3 de la conductivité de départ selon le composé concerné.

La polymérisation du monomère $VyImBF_4$ entraîne une baisse massive de la conductivité qui passe de 2.10^{-4} $S.cm^{-1}$ à 2.10^{-9} $S.cm^{-1}$. La conductivité obtenue après polymérisation est loin d'être satisfaisante. Un dopage avec 25%mol $LiBF_4$ est réalisé permettant de remonter la conductivité à $1,6.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$. Par contre pour le composé EImVS, qui présente en tant que monomère la meilleure conductivité ionique ($9.10^{-3}S.cm^{-1}$) même si lors de sa polymérisation lui aussi voit sa conductivité énormément chuter, cette dernière reste cependant très correcte ($1,1.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$). Par conséquent le composé polyvinylique anionique présente une bien meilleure conductivité ionique que le composé cationique.

$EImC_3S$ présente une conductivité 10 fois moins élevée que EImVS, cependant après polymérisation elle devient sensiblement égale (1.10^{-4} $S.cm^{-1}$). L'introduction d'un spacer plus long entre la double liaison et le groupement sulfonate n'a donc pas d'influence sur la conductivité du polymère, la flexibilité du cation imidazolium étant assurée dans le polymère par la présence du sulfonate.

Contrairement au monomère cationique vinylique $VyImBF_4$, le monomère cationique acrylique EMImTFSI a une diminution de la conductivité beaucoup plus faible après polymérisation : elle passe de $7,51.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ à $3,52.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$. Ce résultat indique donc que la longueur de chaîne entre la double liaison et le cation imidazolium doit avoir une influence sur la conductivité du polymère : si la chaîne est plus longue, la flexibilité est plus grande et par conséquent la conductivité plus élevée. Par conséquent la longueur de la chaîne latérale a

plus d'influence sur la conductivité d'un polymère cationique que sur celle d'un polymère anionique.

Conclusion

Depuis plus d'une décennie, l'engouement pour les liquides ioniques ne cesse d'augmenter. Ceci est dû à leurs propriétés atypiques qui, au cours des années, leur ont permis de trouver des applications en tant qu'électrolytes en électrochimie mais surtout en tant que solvant et/ou catalyseur en chimie de synthèse. Dans ce domaine, outre le fait que les liquides ioniques permettent d'améliorer des réactions existantes ou de rendre possible celles qui ne l'étaient pas avec d'autres solvants et/ou catalyseurs, ils permettent surtout de développer une chimie plus respectueuse de l'environnement. Grâce à leur non-volatilité et à leur capacité à être recyclé assez facilement, ils sont une alternative très intéressante aux solvants organiques volatils qui ont de nombreux effets néfastes sur l'environnement et sur l'être humain.

Les liquides ioniques sont des sels, composés d'un cation organique et d'un anion organique ou minéral, qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Les cations et anions sont disponibles sous de nombreuses formes et leurs combinaisons mènent à un nombre infini de liquides ioniques différents.

Les liquides ioniques peuvent être classés en deux catégories:

- les **RTILs** (Room Temperature Ionic Liquids) : ce sont des liquides ioniques qui possèdent une forme assez simple et qui sont employés en tant que solvant ou électrolyte dans diverses manipulations et synthèses,
- les **TSILs** (Task Specific Ionic Liquids) : ces liquides ioniques sont plus complexes et présentent une fonction spécifique au niveau du cation et/ou de l'anion. Ils sont utilisés pour des applications plus ciblées et sont souvent créés dans le but de réaliser une tâche précise (catalyse, solubilisation d'un composé précis…).

La synthèse de liquides ioniques nécessite dans tous les cas le passage par deux étapes clé:

- la **quaternisation** (ou formation du cation) : la méthode la plus utilisée est la réaction entre une amine et un halogénoalcane, ce qui permet à la fois l'introduction d'une nouvelle chaîne latérale mais aussi d'un anion de type halogénure,
- la **métathèse du contre-ion** (ou échange de l'anion) : cette étape permet de remplacer l'anion présent dans le liquide ionique par un autre possédant des propriétés différentes

ou plus intéressantes. Pour cela on peut employer différents acides libres, des sels métalliques ou des sels d'ammonium.

CHAPITRE II : Synthèse de nouveaux liquides ioniques à partir d'un composé de type (méth)acrylique

Introduction

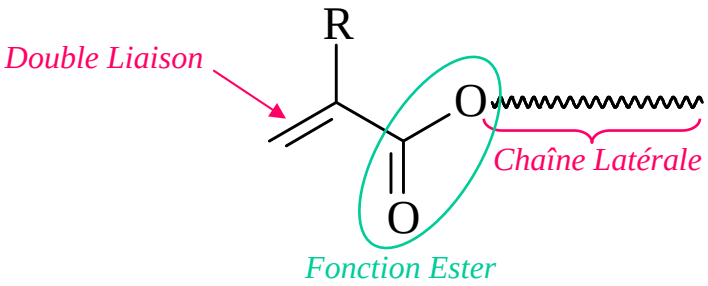
En tenant compte des différentes observations réalisées dans le chapitre précédent, nous nous sommes fixés deux objectifs :

- le premier est de réaliser la synthèse de nouveaux liquides ioniques possédant une double liaison et présentant une conductivité ionique élevée. Nous espérons ainsi obtenir, après polymérisation, des polymères électrolytes avec des propriétés électrochimiques améliorées,

- le second, de mettre au point une synthèse simple, rapide et efficace de liquides ioniques possédant des contre-ions fluorés ainsi qu'une fonction atypique dans la chaîne latérale (un acide carboxylique).

Dans les deux cas, nous avons choisi d'utiliser des composés de type (méth)acryliques pour préparer les différents liquides ioniques visés.
Ces composés présentent plusieurs aspects intéressants :

- ils sont très réactifs, en particulier par l'intermédiaire de la double liaison (***Schéma II.1***)
- ils ont, généralement, un coût assez faible permettant ainsi une synthèse à grande échelle,



Avec : R = H et CH_3

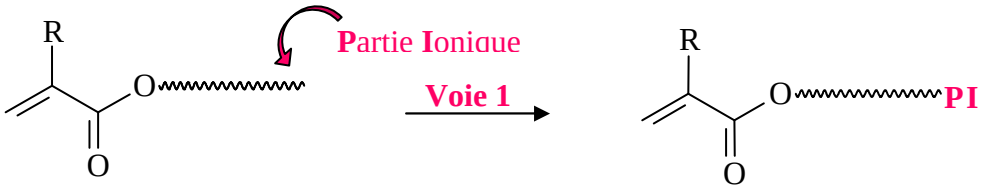
Schéma II.1 *: Représentation de la structure d'un composé (méth)acrylique*

Afin d'obtenir les différents liquides ioniques envisagés, nous avons élaboré une stratégie générale qui consiste à introduire une partie ionique au niveau des parties les plus réactives

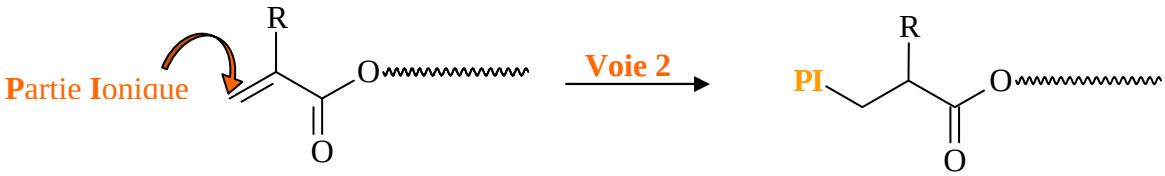
des composés (méth)acryliques (c'est-à-dire au niveau de la double liaison et de la chaîne latérale).

Il est donc possible d'envisager deux méthodes d'approche différentes permettant l'introduction d'une partie ionique sur ce composé :

- au bout de la chaîne latérale : **Voie 1**



- au niveau de la double liaison : **Voie 2**



La **Voie 1** consiste à introduire la partie ionique dans la chaîne latérale, permettant ainsi de conserver la double liaison de la molécule de départ.

Nous avons envisagé deux types de réaction selon la nature de la partie ionique à introduire :

- partie cationique : une substitution nucléophile d'un halogène,
- partie anionique : une réaction acido-basique.

Ces deux réactions peuvent se retrouver en compétition avec une addition de Michaël du fait de la présence d'une double liaison conjuguée. La température de réaction peut également devenir une contrainte de travail puisque les composés (méth)acryliques ont tendance à polymériser lorsque la température de réaction est trop élevée. Pour éviter ce problème, la présence d'un inhibiteur de polymérisation tel que l'EMHQ (Ether Monométhylique de l'HydroQuinone) est indispensable.

Les monomères liquides ioniques obtenus seront donc potentiellement les précurseurs de nouveaux polymères électrolytes.

A l'inverse, la **Voie 2** exploite la grande réactivité de la double liaison des composés (méth)acryliques pour introduire la partie ionique en réalisant une addition de Michaël. Cette réaction d'addition sera largement favorisée si un composé acrylique est utilisé comme produit de départ.

Le N-methylimidazole a été choisi comme partie ionique ; en effet après quaternisation par substitution nucléophile dans le cas de la **Voie 1** ou par addition de Michaël dans le cas de la **Voie 2**, on obtient un noyau de type imidazolium. Or comme nous avons déjà pu le démontrer précédemment dans la partie bibliographique, ce type de cation utilisé dans la préparation de liquides ioniques a une grande influence sur la stabilité ou encore les propriétés physico-chimiques du composé final. Les liquides ioniques de type imidazolium présentent une très bonne stabilité thermique et chimique ; de plus le N-methylimidazole a un coût plutôt faible permettant de réaliser des synthèses de l'ordre de la dizaine de grammes.

Le schéma suivant permet de résumer les objectifs de synthèse que nous nous sommes fixés (***Schéma II.2***).

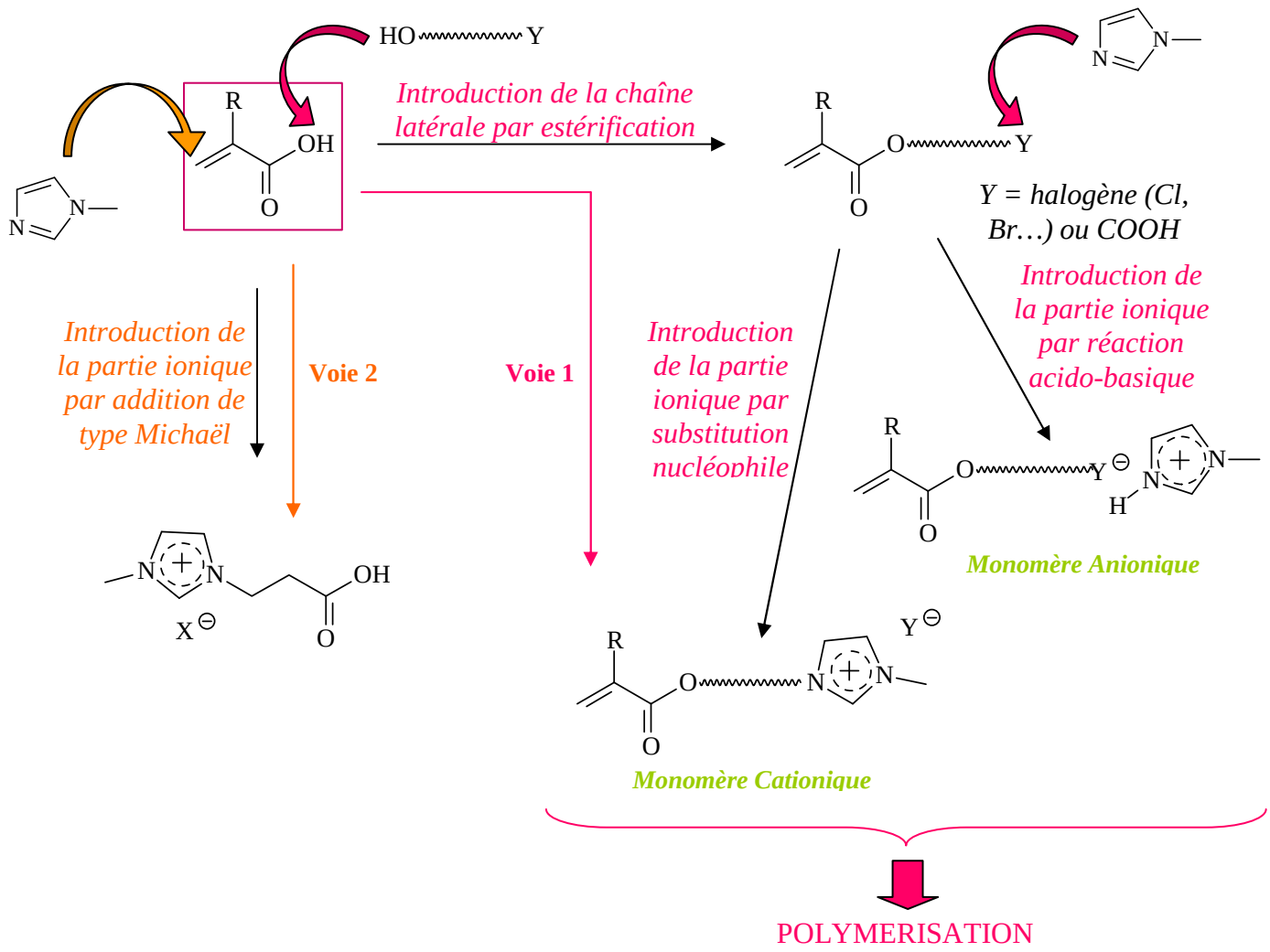


Schéma II.2 *: Schéma général des objectifs de synthèse des liquides ioniques à partir de l'acide (méth)acrylique*

Ce chapitre sera donc divisé en deux parties, décrivant chacune l'une des voies de synthèse de liquides ioniques que nous avons choisies de suivre.

I. Synthèse de Monomères Liquides Ioniques : VOIE 1

I.A. Monomères cationiques

NOTE

Nous utiliserons le terme de ***Monomère Cationique*** (***Schéma II.3a***) pour désigner les monomères possédant le cation du liquide ionique (dans notre cas le N-méthylimidazolium) dans la chaîne latérale du monomère. Ce terme est en opposition avec celui de ***Monomère Anionique*** (***Schéma II.3b***) qui lui, fait référence aux monomères présentant l'anion dans la chaîne estérifiante et le cation (N-methylimidazolium) à la place du contre-ion.

a ***b***

Schéma II.3 *: Représentations simplifiées d'un monomère (méth)acrylique cationique (**a**) et d'un monomère (méth)acrylique anionique (**b**).*

En faisant varier la longueur de chaîne du monomère, le substituant placé sur la double liaison, les fonctions présentes dans la chaîne latérale ainsi que le contre-ion, il est possible d'accéder à une très large palette de monomères potentiellement liquides ioniques (Rappel : est considéré comme liquide ionique tout sel organique dont le point de fusion est inférieur à 100°C). Nous avons choisi de nous concentrer sur des monomères avec une chaîne latérale de 3 ou 6 carbones possédant ou non un groupement méthyle sur la double liaison. Selon la nature du contre-ion présent dans le liquide ionique ce dernier sera classé dans une des catégories suivantes :

- **Monomères de 1ère Génération** : si l'anion est un atome d'halogène (chlorure ou bromure) ; ce type de monomère permettra d'accéder à la deuxième catégorie de monomère par métathèse du contre-ion,

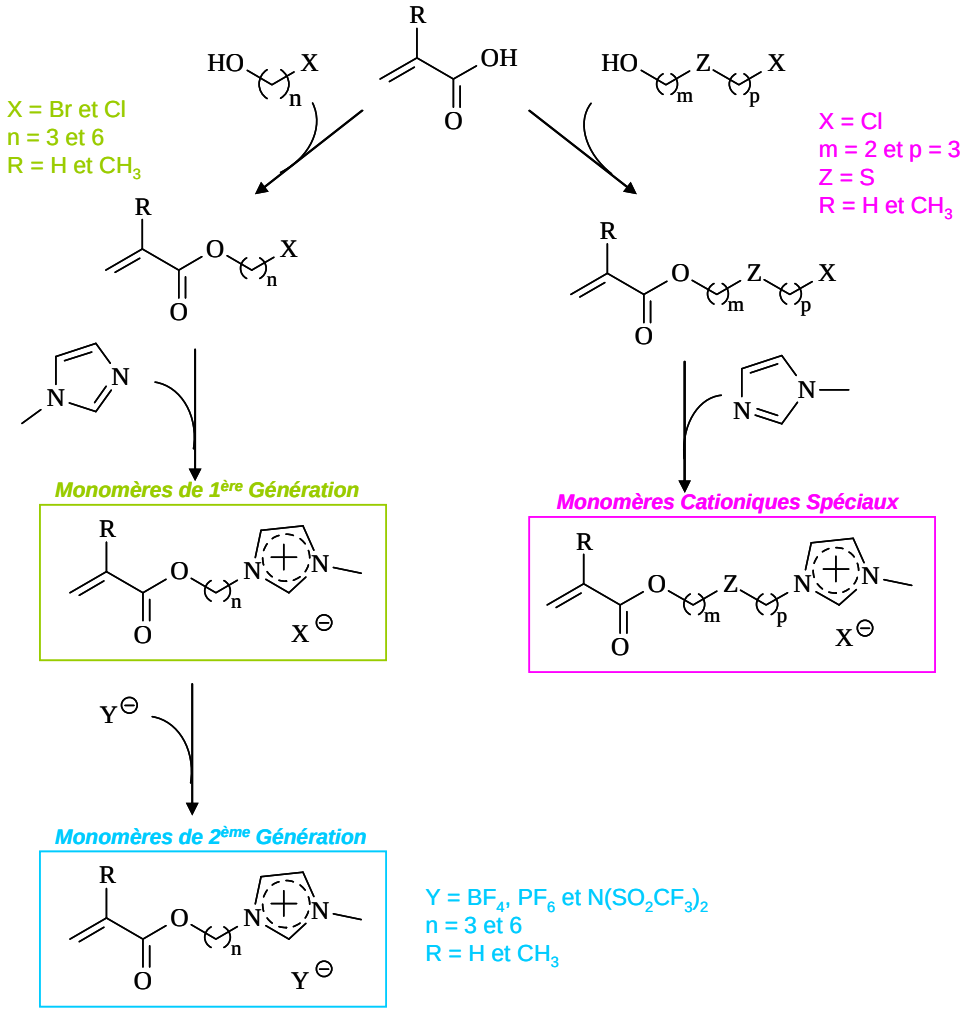
- **Monomères de 2ème Génération** : le contre-ion est plus complexe et contient du fluor. Notre choix s'est porté sur le tetrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-) et le bistrifluorométhanesulfonimidure ($^-N(SO_2CF_3)_2$).

La troisième catégorie de monomères cationiques qui sera décrite est celle des **Monomères cationiques spéciaux**. Elle regroupe les liquides ioniques possédant une fonction atypique dans la chaîne latérale du monomère cationique.

La préparation des monomères cationiques nécessite plusieurs étapes :

- il faut tout d'abord synthétiser, si besoin est, la chaîne latérale du monomère désirée,
- puis il faut la greffer au composé (méth)acrylique (par estérification),
- l'étape suivante est très importante: c'est la quaternisation du N-méthylimidazole. Elle permet d'obtenir les **Monomères de 1ère Génération** grâce à une substitution nucléophile.
- enfin la dernière étape est celle du changement de contre-ion par métathèse : on obtient alors les **Monomères de 2ème Génération**.

Le schéma suivant résume notre démarche:



I.A.1. Monomères de 1ère Génération

I.A.1.a. Etape préliminaire: Préparation de l'halogénoalcool

La préparation de cette famille de composés est très importante puisqu'ils sont à la base de la constitution de la chaîne latérale de nos futurs monomères. Ils sont composés d'une chaîne carbonée plus ou moins longue (2 à 6 carbones) possédant à une extrémité une fonction alcool et à l'autre un atome d'halogène (chlore ou brome).

Les halogénoalcools utilisés sont soit commerciaux (3-chloropropan-1-ol, le 3-bromopropan-1-ol et le 6-chlorohexan-1-ol), soit issus de la synthèse (6-bromohexan-1-ol).

En effet le 6-bromohexan-1-ol est onéreux et sa synthèse se justifie pour réduire le coût des liquides ioniques préparés à partir de cet halogénoalcool.

Nous avons choisi de synthétiser le 6-bromohexan-1-ol à partir du 1,6-hexanediol en utilisant le tribromure de phosphore comme agent de bromation (***Schéma II.4***).

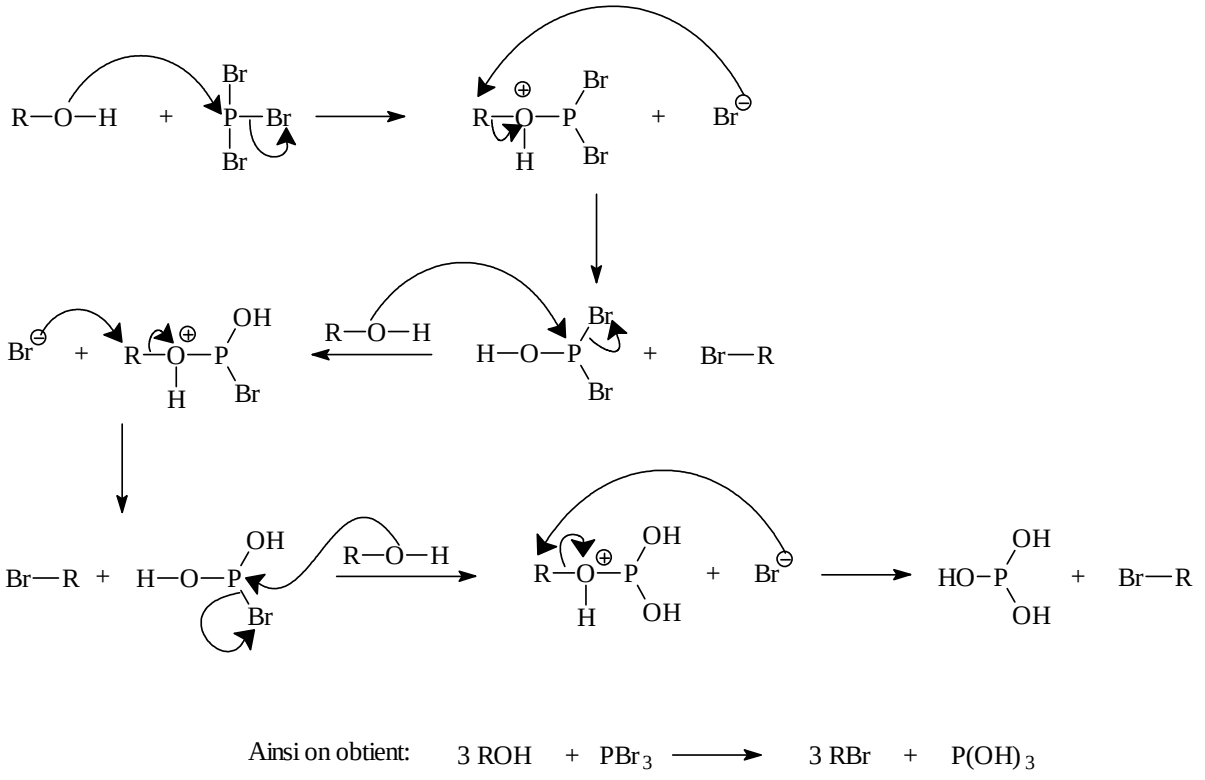


Schéma II.4 *: Mécanisme réactionnel de la bromation d'un alcool par PBr_3*

Nous souhaitons bromer une seule des deux fonctions alcool présentent dans le diol , par conséquent, comme l'indique la réaction-bilan de la Schéma II-4, nous travaillerons avec 1

équivalent de 1,6-hexanediol pour 0,33 équivalent de PBr_3 [76] (***Schéma II.5***) ; les résultats obtenus sont regroupés dans le ***Tableau II.1***.

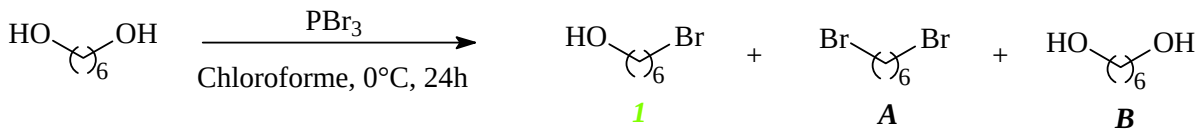


Schéma II.5 *: Réaction de bromation de l'hexanediol par PBr_3*

Essai	Nombre d'équivalents de chaque produit de départ (en éq.)		Pourcentage relatif de produits obtenus en fin de réaction après traitement (en%)			Rendement final en $Br(CH_2)_6OH$ (en %)
	$HO(CH_2)_6OH$	PBr_3	***1***	***A***	***B***	
1	1	0,33	65	35	0	***6,5***
2	1	0,16	81	0	19	***25***

Tableau II.1 *: Résultats obtenus lors de la bromation du 1,6-hexanediol en présence de PBr_3*

Malheureusement, même si on obtient le produit désiré (***1***), le rendement est très faible (6,5%). De plus il est nécessaire de procéder à une purification (par distillation : 6-bromohexan-1-ol, P = 0,5mmHg T = 65°C) car on observe également la présence de 1,6-dibromohexane (***A***).

Nous avons donc tenté la même réaction mais cette fois avec une quantité inférieure de PBr_3 (0,16 équivalents) pour éviter que la bromation n'intervienne sur les deux fonctions alcool de la molécule de départ, le 1,6-hexanediol. Le rendement en 6-bromohexan-1-ol (***1***) obtenu est meilleur (25%) cependant cette fois on observe la présence du 1,6-hexanediol (***B***), la conversion n'est donc pas totale.

Les résultats obtenus grâce à la méthode précédente n'étant pas vraiment concluants, nous avons cherché un nouveau protocole. Celui qui a retenu notre attention permet de monobromer un diol en utilisant l'acide bromhydrique (HBr) [77] (***Schéma II.6***).

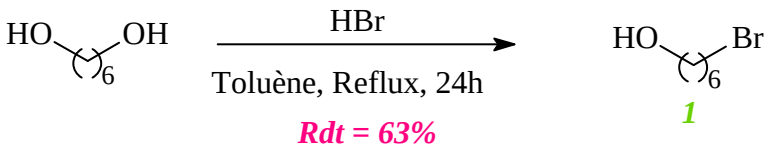
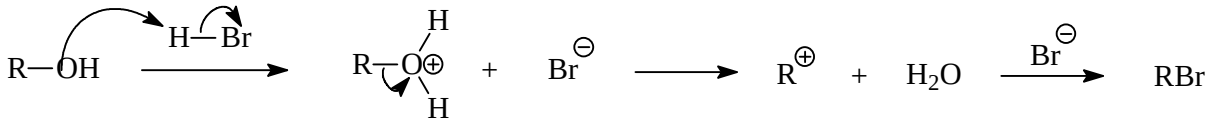


Schéma II.6 *: Synthèse du 6-bromohexan-1-ol en utilisant HBr*

La réaction est une substitution nucléophile de type SN2 dont le mécanisme est le suivant :

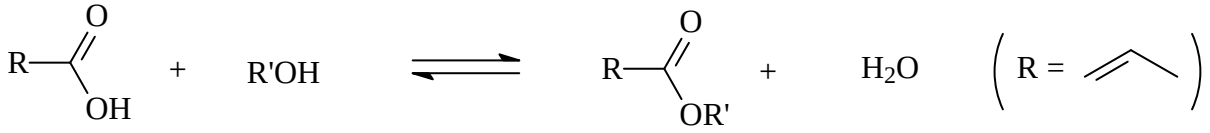


Même si le rendement de la réaction est moyen (63%), cette méthode donne la possibilité d'obtenir uniquement le produit visé. De plus seul le 6-bromohexan-1-ol est obtenu et l'absence d'impuretés ou de sous-produit permet d'éviter l'étape de purification.

I.A.1.b. <u>Etape 1</u> : Synthèse du (méth)acrylate d'halogénoalkyle

- **Estérification avec l'acide (méth)acrylique**

L'équation-bilan de la réaction d'estérification à partir d'un composé méthacrylique est la suivante:



Cette réaction est un équilibre, entre estérification et hydrolyse de l'ester, qu'il faut déplacer par entraînement azéotropique (à l'aide d'un appareil Dean-Starck qui élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation). Afin d'améliorer la vitesse de formation de l'ester, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur (comme l'APTS : Acide ParaToluèneSulfonique) et réaliser la réaction à chaud. (***Schéma II.7***).

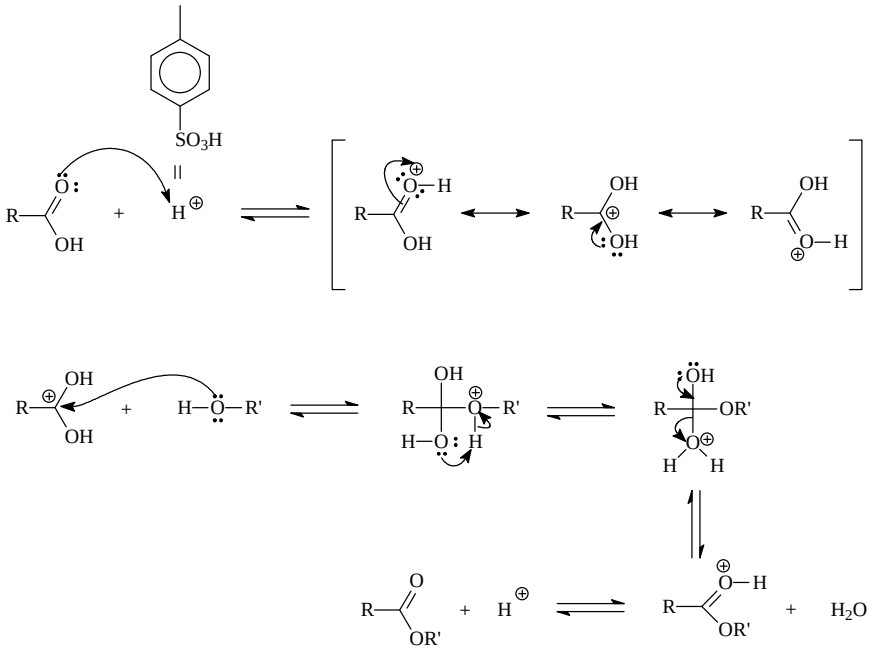
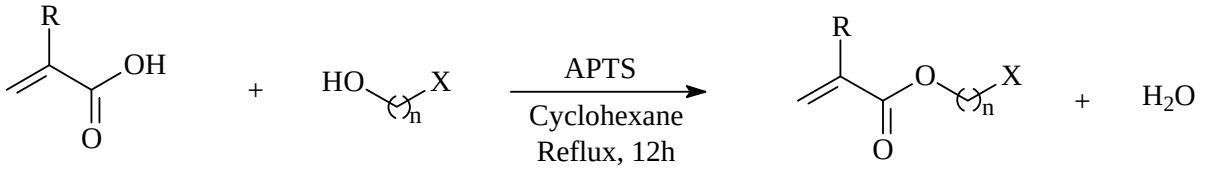


***Schéma II.7** : Mécanisme de la réaction d'estérification à partir d'un acide carboxylique en présence d'un catalyseur acide (APTS)*

Nous avons donc fait réagir 1 équivalent d'halogénoalcool avec 1,2 équivalents d'acide (méth)acrylique le tout en présence d'APTS (***Schéma II.8***).



2 à 10

R = H et CH_3 n = 2, 3 et 6 X = Br et Cl

***Schéma II.8** : Synthèse des (méth)acrylates d'halogénoalkyles*

Les rendements obtenus pour cette réaction d'estérification ne sont pas homogènes : ils varient de 49 à 91% (***Tableau II.2***). On remarque qu'ils sont meilleurs pour :

- les composés avec n=6 (en moyenne le rendement est de 83% contre 67% pour n=3)
- les composés de type acrylate en comparaison aux méthacrylates, quelle que soit la longueur de la chaîne latérale.

N° produit	N° essai	n	R	X	Rdt (%)
2	**1**	2	H	Br	*49*
3	**2**	3	H	Br	*81*
4	**3**	3	H	Cl	*58*
5	**4**	3	Me	Br	*70*
6	**5**	3	Me	Cl	*58*
7	**6**	6	H	Br	*86*
8	**7**	6	H	Cl	*91*
9	**8**	6	Me	Br	*65*
10	**9**	6	Me	Cl	*91*

Tableau II.2 *: Résultats de l'estérification réalisée à partir d'acide (méth)acrylique*

- **Estérification avec le chlorure de (méth)acryloyle**

Nous avions choisi de réaliser l'estérification des halogénoalcools à l'aide d'acide (méh)acrylique car cette méthode était plus facile à mettre en œuvre au laboratoire (l'acide se manipule plus facilement qu'un chlorure de (méth)acryloyle). Cependant au vu des résultats inhomogènes obtenus, nous avons également utilisé le chlorure de (méth)acryloyle qui est beaucoup plus réactif que l'acide. Bien que plus réactif, le chlorure de (méth)acryloyle est également beaucoup plus sensible à l'hydrolyse qui le transforme en acide (méth)acrylique (***Schéma II.9***).

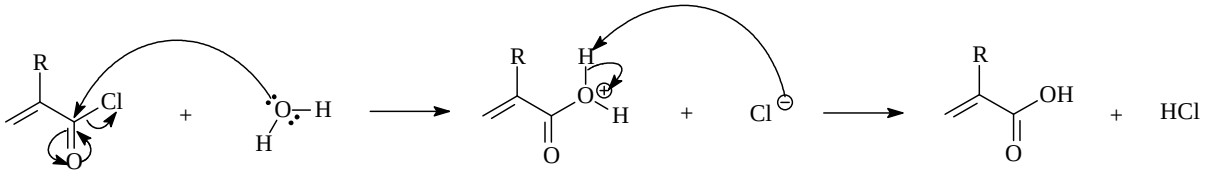


Schéma II.9*: Hydrolyse du chlorure de (méth)acryloyle*

La réaction d'estérification avec le chlorure de (méth)acryloyle doit donc s'effectuer en milieu totalement anhydre. De plus il a tendance à se dégrader avec le temps : il faut donc le distiller avant chaque utilisation.

De manière générale la synthèse d'esters à partir de chlorure d'acide est une réaction rapide et totale : c'est pour cela qu'elle ne nécessite pas forcément de catalyse. Elle est exothermique et il convient de l'effectuer à froid en prenant soin d'ajouter lentement le chlorure d'acide. De plus l'estérification est généralement réalisée en présence d'une amine tertiaire (pyridine,

triéthylamine…) qui permet de piéger le chlorure d'hydrogène, qui apparaît au fur et à mesure de la réaction, sous forme d'un chlorure d'ammonium (***Schéma II.10***).

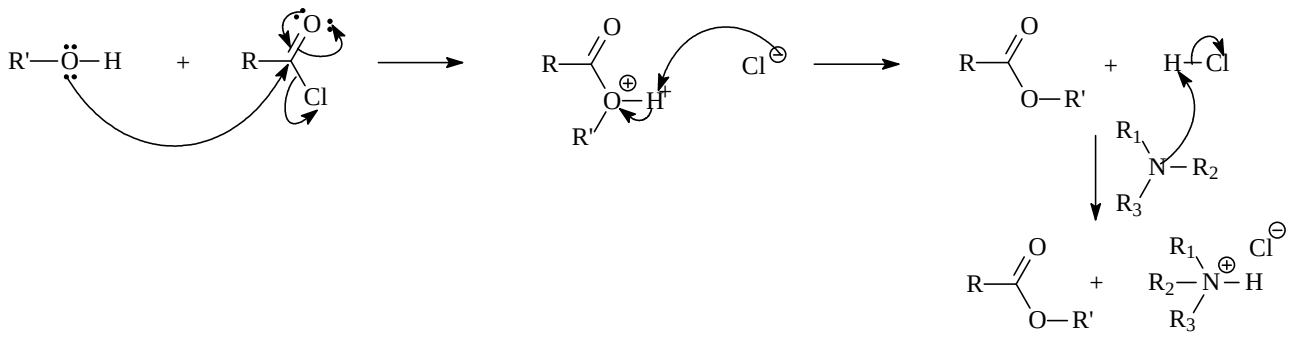


Schéma II.10 *: Mécanisme de la réaction d'estérification utilisant un chlorure d'acyle et piégeage du chlorure d'hydrogène par une amine*

Après distillation des différents réactifs (en particulier le chlorure de (méth)acryloyle), les divers halogénoalcools et la triéthylamine sont introduits en quantité équimolaire dans le réacteur, alors que le chlorure de (méth)acryloyle se trouve, lui, en léger excès.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont variables et sont regroupés dans le tableau suivant:

N° produit	N° essai	n	R	X	Estérification avec chlorure de (méth)acryloyle Rdt (%)
2	**10**	2	H	Br	*58*
3	**11**	3	H	Br	*58*
4	**12**	3	H	Cl	*62*
6	**13**	3	Me	Cl	*88*
7	**14**	6	H	Br	*90*
8	**15**	6	H	Cl	*93*
9	**16**	6	Me	Br	*79*
10	**17**	6	Me	Cl	*92*

Tableau II.3 *: Résultats de l'estérification réalisée à partir de chlorure d'acryloyle*

L'utilisation de chlorure de (méth)acryloyle permet d'améliorer le rendement de la synthèse des composés (méth)acrylates sauf dans le cas du composé ***3*** où le rendement chute et passe de 81%(***3*** – Essai 2) à 58% (***3*** – Essai 11).

On peut également noter que pour les composés qui avaient été obtenus avec de très bons résultats lors du 1er essai avec l'acide (méth)acrylique , l'amélioration du rendement n'est que de quelques pour cent.

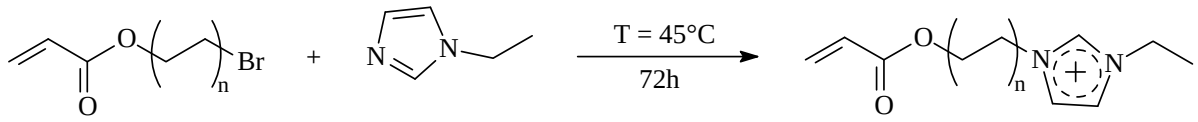
L'augmentation de rendement la plus importante a été observée pour le composé ***6*** qui passe de 58% (***6*** – Essai 5) à 88% (***6*** – Essai 13).

Pour conclure, le choix de la méthode de synthèse dépendra largement du composé que l'on souhaite synthétiser. Dans le cas des (méth)acrylates possédant une chaîne latérale de 6 carbones, les rendements observés avec la 1ère méthode étant déjà très bons et l'amélioration obtenue grâce à l'utilisation de chlorure de (méth)acryloyle n'étant que minime , on préfèrera employer l'acide (méth)acrylique, composé moins onéreux et nécessitant moins de préparation.

I.A.1.c. Etape 2 : Synthèse de l'halogénure de 1-(méth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium

- **Quaternisation par chauffage classique**

Pour réaliser cette étape de quaternarisation nous avons choisi de nous inspirer d'un protocole existant [72]. H. Ohno et son équipe ont réalisé la synthèse du bromure de N-acryloyloxyalkyl-N'-éthylimidazolium (***Schéma II.11***) en mélangeant 1 équivalent d'acrylate de bromoalkyle avec 2 équivalents de N-EthylImidazole à 45°C pendant 3 jours.



n = 1,5, 3 et 6

Schéma II.11 *: Synthèse de bromure de N-acryloyloxyalkyl-N'-éthylimidazolium* [72]

Dans un premier temps nous avons décidé de réaliser la synthèse du bromure de N-méthacryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium (***14***). Cependant au lieu d'introduire le N-méthylimidazole en excès, comme l'a fait H. Ohno, nous avons choisi de le mettre en quantité équimolaire par rapport au méthacrylate de 3-bromopropyle.

En effet, comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique, les traces de produits de départ sont très difficiles à éliminer du produit désiré, en particulier le N-méthylimidazole. Ainsi, si on introduit le N-méthylimidazole en quantité équimolaire, on diminue les risques de le retrouver dans le produit final.

Nous avons également ajouté quelques ppm d'inhibiteur de polymérisation (EMHQ : Ether Monométhylique de l'HydroQuinone) afin d'éviter qu'une réaction de polymérisation du méthacrylate de 3-bromopropyle ne se fasse au détriment de la réaction de substitution de l'atome de brome par le N-méthylimidazole.

Le méthacrylate de 3-bromopropyle, le N-méthylimidazole et les quelques grains d'EMHQ sont placés dans un réacteur et chauffés sous agitation constante à 50°C (***Schéma II.12***).

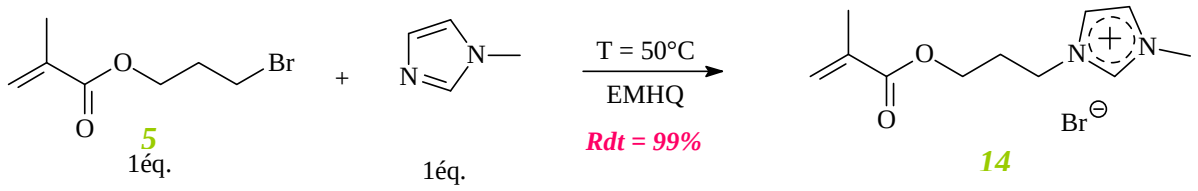


Schéma II.12 *: Synthèse du bromure de N-méthacryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium [MAPMIm][Br]* ***(14)***

Au bout de 24h, une petite quantité du milieu réactionnel est prélevée et analysée par RMN^{1}H.

Le spectre obtenu ne présente plus les pics caractéristiques du N-méthylimidazole (***Schéma II.13*** **A**) et on note l'apparition de ceux du composé quaternisé (***Schéma II.13*** **B**). Ceci nous indique donc que la réaction est terminée. Le rendement de cette réaction est quantitatif (99%).

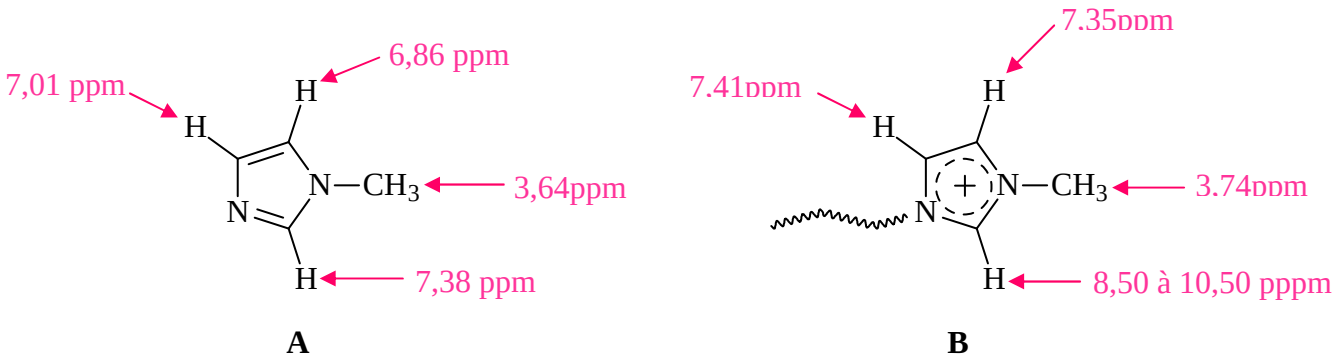


Schéma II.13 *: Déplacements chimiques caractéristiques en RMN 1H du N-méthylimidazole* ***(A)*** *et du N-méthylimidazolium* ***(B)***

Puisque ce protocole donne de bons résultats dans le cas du composé [MAPMIm][Br], nous avons souhaité l'appliquer à la synthèse des autres monomères ioniques à chaîne courte (n = 2 ou 3).

La réaction entre l'acrylate de 2-bromoéthyle (***2***) et le N-méthylimidazole, contrairement à ce qui est décrit par une équipe japonaise [73], ne donne pas du tout le résultat escompté.
Ce résultat était prévisible puisque différents travaux [74, 75,78] ont montré la non réactivité d'un carbone placé en position β d'une fonction ester dans un composé de type acrylate.
En effet on observe sur le spectre RMN^{1}H du produit final la disparition du massif de pics (5,82ppm-6,59ppm) représentant la double liaison : nous n'avons donc pas obtenu le bromure de 3-acryloyloxyéthyl-1-méthylimidazole (***Schéma II.14***).

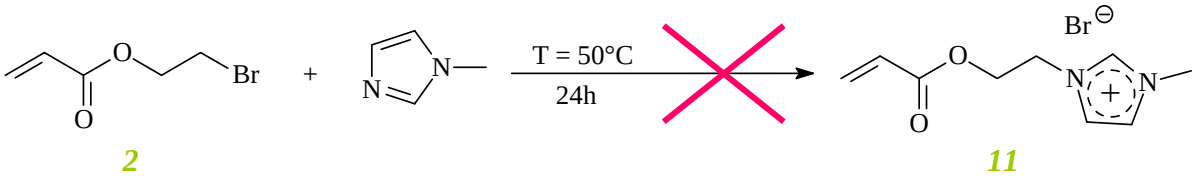


Schéma II.14*: Réaction entre l'acrylate de 2-bromoéthyle et le N-méthylimidazole*

En considérant les différents sites réactifs on peut envisager les différentes hypothèses suivantes :

- **Hypothèse 1** : Il y a bien eu substitution de l'atome de brome par le N-méthylimidazole pour former le composé ionique, mais le produit désiré a polymérisé malgré la présence d'EMHQ (***Schéma II.15***).

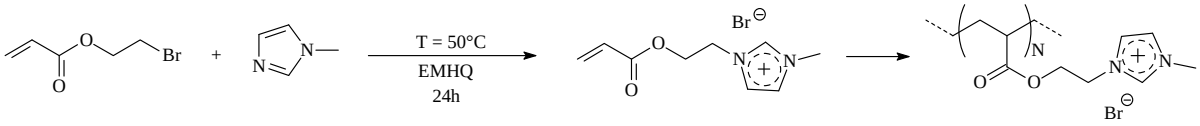


Schéma II.15 *: Hypothèse 1*

- **Hypothèse 2** : Il n'y a pas eu réaction entre les deux composés, seule la polymérisation de l'acrylate de 2-bromoéthyle a eu lieu malgré la présence d'EMHQ (inhibiteur de polymérisation) (***Schéma II.16***).

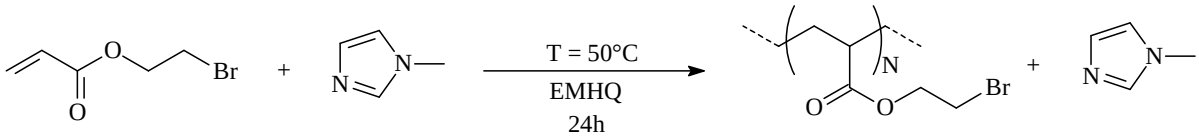


***Schéma II.16** : Hypothèse 2*

- **Hypothèse 3** : Le N-méthylimidazole, au lieu d'aller substituer l'atome de brome, va s'additionner sur la double liaison formant ainsi un nouveau composé (***Schéma II.17***).

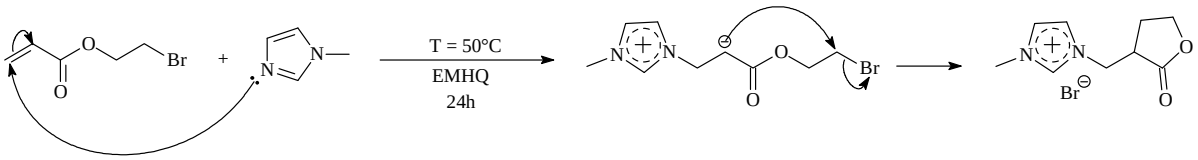


***Schéma II.17**: Hypothèse 3*

Cependant le spectre RMN^{1}H nous donne encore quelques indices quant à la réaction qui aurait pu se produire.

En effet sur le spectre obtenu on note l'absence du signal représentant le déplacement des hydrogènes du $–CH_2$ portant l'atome de brome (situé à 3,52ppm).La substitution de l'atome de brome est donc envisageable.

De plus les déplacements observés relatifs à l'imidazole sont ceux, plus déblindés, du composé quaternisé (***Schéma II.13 B***) : 7,28ppm, 7,35ppm et 8,26ppm. Ce qui nous indique que le composé formé serait donc de type N-méthylimidazolium.

L'**Hypothèse 1** peut être directement éliminée puisque comme nous l'avons démontré précédemment [74,75, 78], le carbone portant l'atome d'halogène n'est pas réactif.

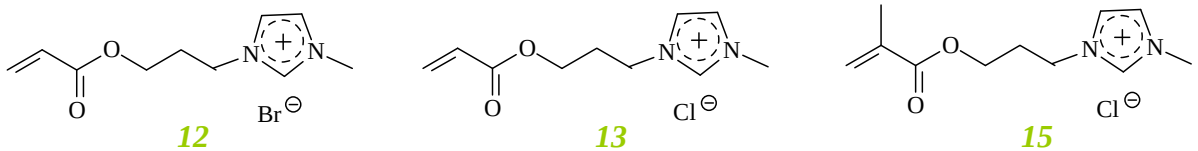
Par conséquent la substitution de l'atome d'halogène dans ce type de composé est impossible.

L'**Hypothèse 2** peut être également éliminée puisque nous avons vu sur le spectre RMN^{1}H les motifs d'un cycle imidazolium.

Seule l'**Hypothèse 3** reste en lice. Pour la valider nous avons réalisé une analyse infrarouge du composé obtenu qui a permis de mettre en évidence la présence d'une molécule de type γ-butyrolactone.

Comme pour la préparation du composé [MAPMIm][Br] (composé ***14***), celle du bromure de N-acryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium [APMIm][Br] (***12***) (***Schéma II.18* a**) n'a pas posé de problème (***Rdt = 95%***).

Le cas des chlorures de N-acryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium [APMIm][Cl] (***13***) (***Schéma II.18*** **b**) et de N-méthacrylotloxypropyl-N'-méthylimidazolium [MAPMIm][Cl] (***15***) (***Schéma II.18*** **c**) est différent.



12 **[APMIm][Br]** **a** | ***13*** **[APMIm][Cl]** **b** | ***15*** **[MAPMIm][Cl]** **c**

Schéma II.18 *: Représentation des monomères cationiques synthétisés*

En effet dans le cas du [MAPMIm][Cl] (***15***), pour obtenir un rendement comparable à celui du [MAPMIm][Br] (***14***), il a fallu prolonger le temps de réaction de 24h. Ceci nous a permis d'obtenir le composé chloré [MAPMIm][Cl] (***15***) avec un rendement de 82% au bout de 48h car à la fin des 24h théoriques le rendement atteignait seulement 52%. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le chlore est un moins bon groupe partant que le brome, et que, par conséquent, il faudra un temps de réaction plus long pour que la réaction soit totale.

Dans le cas de la réaction entre l'acrylate de 3-chloropropyle (***4***) et le N-méthylimidazole, le problème est différent. La substitution de l'atome de chlore par le N-méthylimidazole reste toujours aussi délicate, mais à cela vient s'ajouter le fait que la double liaison est très réactive (ce qui explique le rendement de 35%). En effet sur le spectre RMN^{1}H réalisé au bout de 24h de réaction, on observe la présence des déplacements chimiques caractéristiques à la fois du N-méthylimidazole (3,59ppm, 6,86ppm, 6,99ppm et 7,50ppm) ce qui indique que la réaction de substitution n'est pas terminée ; mais aussi ceux du N-méthylimidazolium (3,74ppm, 7,35ppm, 7,41ppm et 9,53ppm), ce qui démontre qu'il y a bien eu quaternisation. Cependant en comparant les intégrations d'un proton pour chacune des diverses parties de la molécule (la double liaison, la chaîne latérale et la partie imidazolium), on s'aperçoit que l'intégration d'un H de la chaîne latérale est identique à celle d'un H de la partie imidazolium, par contre celle d'un H de la double liaison est inférieure aux deux précédentes ; or les trois valeurs devraient être semblables puisqu'elles se réfèrent à trois protons de la même molécule. Ce résultat, ainsi que l'observation de pics à 1,05ppm et 1,99ppm, représentant la formation d'une chaîne alkyle type –CH_2-CH-, nous indiquent qu'une partie du produit désiré que nous avons synthétisé a polymérisé malgré la présence d'inhibiteur de polymérisation et la faible température de réaction.

Nous n'avons pas rencontré ce problème de polymérisation avec la préparation des autres monomères cationiques possédant une chaîne latérale plus longue (n = 6). Nous avons cependant rallongé le temps de réaction de 24h (passant ainsi de 24 à 48h à 50°C) car, à la fin des 24h initiales la réaction ne semblait pas terminée (***Schéma II.19***).

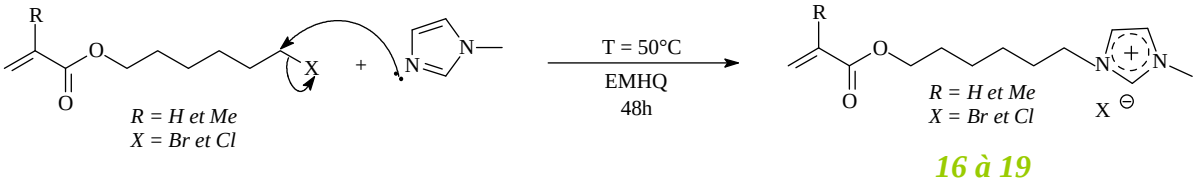
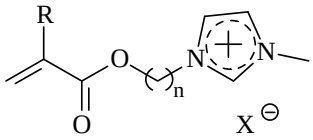


Schéma II.19 *: Préparation des monomères cationiques avec une chaîne latérale de 6 carbones*

Les résultats obtenus pour cette synthèse sont très bons quel que soit l'halogène présent en bout de chaîne. Après traitement du brut réactionnel (à l'aide de plusieurs lavages à l'éther, pour éliminer les traces éventuelles des produits de départ) on obtient les produits désirés avec des rendements allant de 72 à 96% (***Tableau II.4***).

Le tableau suivant regroupe les données relatives à la préparation des composés de type halogénure de N-(méth)acryloyloxyalkyl-N'-méthylimidazolium ainsi que leur aspect.



N° Produit	N° Essai	n	R	X	T (en h)	Rdt (en %)	Aspect
11	**1**	2	H	Br	48	*X*	X
12	**2**	3	H	Br	24	*95*	Liquide visqueux
13	**3**	3	H	Cl	24	*35*	Liquide visqueux
14	**4**	3	Me	Br	24	*99*	Poudre Tfus = 127°C
15	**5**	3	Me	Cl	24	*52*	Poudre Tfus = 122°C
15	**6**	3	Me	Cl	48	*82*	
16	**7**	6	H	Br	48	*98*	Liquide visqueux
17	**8**	6	H	Cl	48	*96*	Liquide visqueux
18	**9**	6	Me	Br	48	*97*	Liquide visqueux
19	**10**	6	Me	Cl	48	*72*	Liquide visqueux

Tableau II.4 *: Résultats de la synthèse des monomères cationiques de 1ère Génération*

Les monomères cationiques que nous avons synthétisés grâce à cette méthode sont tous des liquides plus ou moins visqueux à température ambiante, à part deux composés qui se présentent sous la forme d'une poudre dont les points de fusion sont situés légèrement au dessus de 100°C (composé ***14*** : T_{fus}=127°C et composé ***15***: T_{fus}=122°C) ; cependant ils peuvent tous être considérés comme étant des liquides ioniques. Il faut préciser aussi que tous les composés obtenus sont solubles dans l'eau.

Cette synthèse est très intéressante car elle se réalise sans solvant, le traitement est très aisé et les rendements obtenus sont dans la plupart des cas très élevés. Le seul inconvénient de ce protocole est le temps de réaction très long (1 à 2 jours). Il était donc intéressant de trouver

une méthode permettant de conserver les rendements atteints avec le chauffage classique mais en diminuant radicalement le temps de réaction.

- **Quaternisation via d'autres méthodes**

Il existe dans la littérature des exemples de préparation de liquides ioniques (étape de quaternisation) employant des méthodes non-conventionnelles, comme la sonochimie [79-82] ou les micro-ondes [81, 83], permettant à la fois de diminuer le temps de réaction et d'augmenter le rendement.

Nous avons donc décidé de tester l'influence de ces méthodes sur la préparation du [MAPMIm][Br] (***14***).

➢ **Sonochimie**

La présence d'ultrasons permet de créer des conditions de réactions tout à fait originales grâce au phénomène de cavitation. Les bulles de cavitation forment des microréacteurs, au sein même de la solution, où les températures et les pressions atteignent des valeurs très élevées (***Annexe 3***). Il a été démontré que la température de réaction a une grande influence sur la réaction de quaternisation [85] permettant d'obtenir un liquide ionique ; par conséquent l'emploi d'ultrasons devrait permettre d'améliorer les résultats obtenus avec un chauffage classique.

Le protocole de réaction est très simple: le méthacrylate de 3-bromopropyle et le N-méthylimidazole sont introduits en quantité équimolaire dans le réacteur (***Schéma II.20***) puis la sonde à ultrasons est plongée dans la solution en prenant garde qu'elle n'entre pas en contact avec le verre.

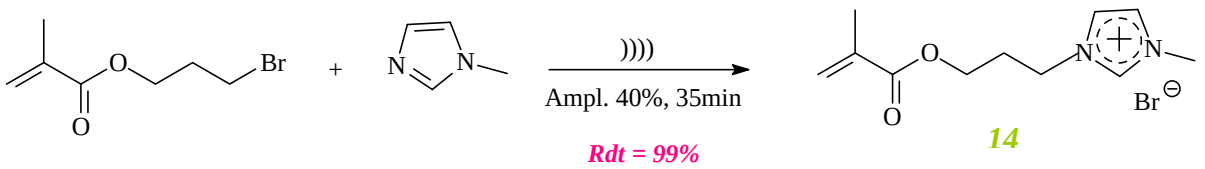


Schéma II.20 *: Préparation du [MAPMIm][Br] (**14**) à l'aide d'ultrasons*

L'amplitude des ondes délivrées par la sonde a une influence sur le phénomène de cavitation : si elle est trop faible le phénomène de cavitation n'apparaît pas, si elle est trop élevée on ne l'observe plus. Suite à différents essais préalablement réalisés, nous avons choisi des ondes

d'une amplitude de 40% (des 20KHz que peut délivrer l'appareil) car cette valeur nous paraissait la plus adéquate. Au bout de quelques minutes d'irradiation, on observe l'augmentation de la température du milieu ce qui indique que le phénomène de cavitation a bien lieu. La réaction est suivie par RMN du proton (un prélèvement est effectué toutes les 10 minutes) ce qui permet d'observer la formation du liquide ionique au fil du temps. Au bout de 35 minutes d'exposition aux ultrasons, on note la disparition totale des pics caractéristiques du N-méthylimidazole qui sont remplacés par ceux du composé quaternarisé : la conversion en liquide ionique est donc totale. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec une petite quantité d'éther, après filtration, on obtient une poudre blanche avec un rendement de 99%. Cet essai est très concluant : le temps de réaction a été largement diminué tout en conservant un rendement identique.

➢ Micro-ondes

L'irradiation par micro-ondes permet d'atteindre en quelques secondes, une température élevée du milieu réactionnel, accélérant ainsi la réaction (***Annexe 4***).
Comme pour les réactions précédentes les deux produits de départ sont introduits en quantité équimolaire dans le réacteur (***Schéma II.21***).

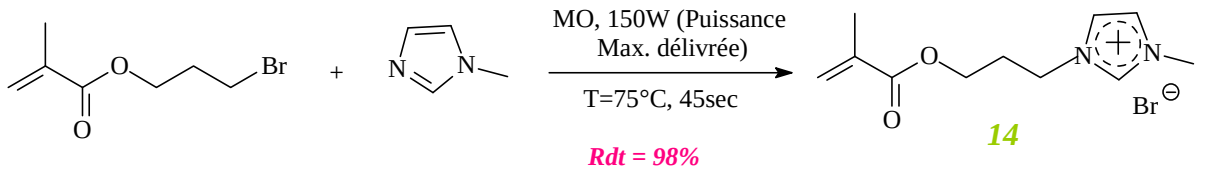


***Schéma II.21**: Préparation [MAPMIm][Br] (**14**) par irradiation aux micro-ondes*

L'appareil à micro-ondes que nous utilisons ne délivre pas une irradiation à puissance constante, mais il adapte la puissance de l'irradiation en fonction de la température de réaction souhaitée. Nous avons choisi de limiter la température du milieu réactionnel à 75°C, afin d'éviter la polymérisation du produit de départ ou du produit souhaité. Le chauffage s'effectue en deux étapes : tout d'abord l'appareil délivre une puissance importante pour atteindre la température souhaitée ; puis il maintient une légère irradiation pour conserver cette température. Il ne faut que 15 secondes au milieu réactionnel pour atteindre, sous irradiation, les 75°C désirés. Toutes les 10 secondes nous réalisons un prélèvement pour effectuer une analyse RMN^{1}H. La conversion du N-méthylimidazole en liquide ionique est

totale au bout de 30 secondes de chauffage, ce qui donne un temps de réaction total de 45 secondes. Le produit de réaction est lavé plusieurs fois à l'éther puis filtré sous vide, ce qui permet d'obtenir une poudre blanche avec un rendement de 98%.

L'utilisation des micro-ondes permet de réaliser en 45 secondes la substitution nucléophile de l'atome de brome par le N-méthylimidazole alors qu'en temps normal, par chauffage classique, il aurait fallu 24h pour atteindre le même rendement. Cette technique permet donc une réelle amélioration de la réaction.

Les essais réalisés avec les méthodes alternatives sont très concluants (***Tableau II.5***), les réactifs de départ ont très bien réagi aux irradiations par ultrasons et micro-ondes nous permettant ainsi d'obtenir, avec des temps de réaction très courts et des rendements très élevés, le liquide ionique désiré.

N° Produit	N° Essai	Méthode utilisée	Temps	Rendement (en %)
14	**4**	***Chauffage classique***	24h	*99*
	11	***Ultrasons***	35min	*99*
	12	***Micro-ondes***	45sec	*98*

Tableau II.5 *: Influence de la méthode de synthèse sur le temps de réaction de la formation du [MAPMIm][Br] (**14**)*

I.A.2. Monomères de 2ème Génération

La nature de l'anion présent dans le liquide ionique a une influence sur les propriétés physico-chimiques de ce dernier (point de fusion, solubilité…).

En effet, en changeant la taille de l'anion c'est l'organisation même du liquide ionique qui va être modifiée entraînant la diminution du point de fusion ou de la viscosité du produit obtenu par rapport au liquide ionique de départ [11] (***Schéma II.22***)

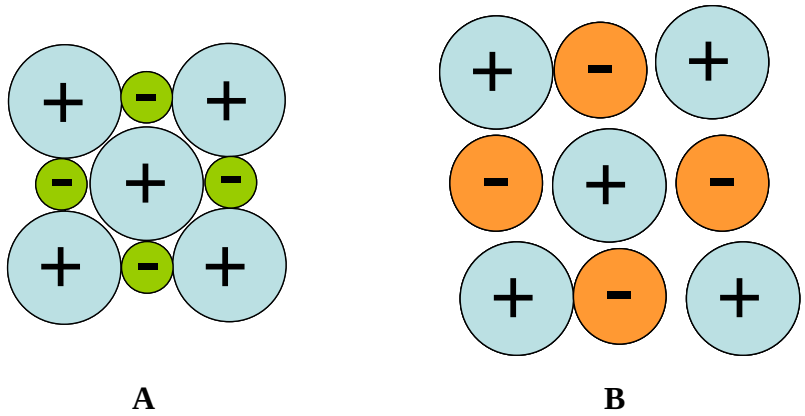


***Schéma II.22**: Représentation de la structure des ions d'un liquide ionique lorsque l'anion a un petit diamètre (**A**) et lorsque son diamètre est plus grand (**B**)*

Dans un liquide ionique avec un cation donné, lorsque le diamètre de l'anion est petit l'organisation des atomes de la molécule s'apparente à celle d'un sel "classique" comme par exemple le chlorure de sodium. Il a donc tendance à cristalliser car sa structure est bien organisée de façon périodique et symétrique (***Schéma II.22*A**).

En remplaçant l'anion par un plus volumineux, l'organisation des atomes est bouleversée (***Schéma II.22*B**). La structure du composé n'est plus aussi périodique et symétrique et l'aspect du liquide ionique est modifié : il s'apparente plus à un liquide.

Certains des liquides ioniques que nous avons synthétisés (**Monomères de 1ère Génération**) sont solides à température ambiante. En échangeant l'anion halogénure de ces derniers par un autre plus gros, nous espérons diminuer leur point de fusion.

De plus tous les monomères de 1ère génération sont solubles dans l'eau. L'introduction d'anions fluorés tels que BF_4^-, PF_6^- et NTf_2^- devrait permettre d'obtenir des liquides ioniques hydrophobes.

Grâce à la métathèse du contre-ion des monomères de 1ère génération nous pouvons envisager des liquides ioniques (**Monomères de 2ème Génération**) hydrophobes et possédant un point de fusion plus bas ou une viscosité plus faible.

I.A.2.a. Métathèse de l'anion en présence d'acides libres

Nous avons choisi de réaliser la métathèse du contre-ion en solution aqueuse et en présence d'un excès (2éq. d'acide pour 1éq. de monomère de 1ère génération) d'acides libres (HBF_4, HPF_6 et $HNTf_2$) (***Schéma II.23***). Le même mode opératoire a déjà été appliqué à la synthèse d'autres molécules [86].

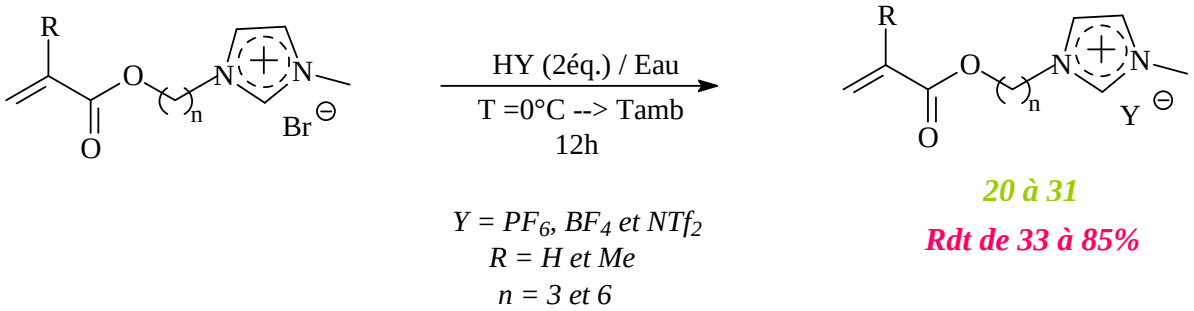


Schéma II.23 *: Synthèse des monomères de 2ème génération par métathèse du contre-ion en milieu aqueux à l'aide d'un acide libre*

Pour cette réaction, nous avons choisi d'utiliser uniquement des monomères de 1ère génération possédant un anion Br^-. La réaction est très exothermique quel que soit le monomère de 1ère génération et l'acide libre employés. L'addition d'acide doit donc se faire goutte à goutte sous vive agitation.

Au fur et à mesure que l'on ajoute l'acide, il se forme une deuxième phase non soluble dans l'eau. Dans le cas des monomères avec n=3 R=Me et Y=BF_4 et PF_6 (composés ***20*** (Rdt =83%) et ***21*** (Rdt = 33%)), c'est un précipité blanc qui apparaît. Dans la plupart des cas le traitement du produit de réaction est assez aisé :

- quand il s'agit d'une poudre, on réalise une filtration sur entonnoir fritté et on rince le composé obtenu à l'eau et enfin à l'éther,
- Dans le cas d'un liquide, on récupère la phase organique par décantation, puis on la dissout dans un peu d'acétate d'éthyle ; on élimine les particules d'eau restantes à l'aide de sulfate de magnésium, enfin on élimine le solvant sous pression réduite.

Ces opérations permettent d'obtenir des produits exempts d'impuretés et de traces d'eau. Dans la plupart des cas, les résultats obtenus avec cette réaction sont très bons (***Tableau II.6***).

N° Produit	N° Essai	n	R	Y	Rdt (en%)	Aspect	Solubilité dans l'eau
20	**1**	3	Me	PF_6	*83*	Poudre Blanche	Non
21	**2**	3	Me	BF_4	*33*	Poudre Blanche	Partielle
22	**3**	3	Me	NTf_2	*65*	Liquide	Non
23	**4**	3	H	PF_6	*60*	Liquide	Non
24	**5**	3	H	BF_4	*34*	Liquide	Partielle
25	**6**	3	H	NTf_2	*85*	Liquide	Non
26	**7**	6	Me	PF_6	*85*	Liquide	Non
27	**8**	6	Me	BF_4	*56*	Liquide	Partielle
28	**9**	6	Me	NTf_2	*78*	Liquide	Non
29	**10**	6	H	PF_6	*65*	Liquide	Non
30	**11**	6	H	BF_4	*51*	Liquide	Partielle
31	**12**	6	H	NTf_2	*38*	Liquide	Non

Tableau II.6 *: Synthèse des monomères de 2ème génération en solution aqueuse à l'aide d'acides libres*

On remarque que dans le cas des monomères possédant comme anion BF_4^-, les rendements sont plus faibles. Ces monomères sont partiellement solubles dans l'eau, par conséquent lors du traitement il y a sans aucun doute une perte du composé désiré dans la phase aqueuse. Pour améliorer le rendement de la synthèse des monomères de 2ème génération possédant comme contre-ion BF_4^-, il faut employer un autre solvant que l'eau ainsi qu'une autre source d'ions BF_4^- car l'acide tétrafluoroborique se trouve en solution aqueuse.

I.A.2.b. Métathèse de l'anion en présence de sel d'ammonium

Nous avons choisi d'utiliser NH_4BF_4 pour remplacer HBF_4. Tout comme l'acide, ce composé est disponible en quantité importante pour un coût relativement faible. Le choix du solvant de réaction est très important ; il faut qu'il solubilise le produit de réaction mais pas le sel résiduel formé (NH_4Br) et il doit être facile à éliminer après réaction.

L'acétone remplit toutes ces conditions : c'est donc ce solvant que nous avons utilisé pour réaliser les réactions d'échange de l'anion Br^- pour l'anion BF_4^- (***Schéma II.24***).

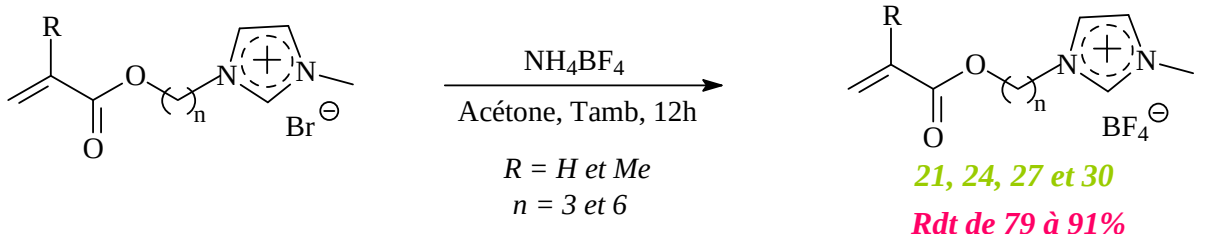


***Schéma II.24** : Préparation des monomères de 2ème génération possédant un anion BF_4^- dans l'acétone en présence du sel d'ammonium*

Cette fois le monomère de 1ère génération ainsi que le sel apportant l'ion BF_4^- sont présents en quantité égale. Lors de l'ajout, le sel se dissout dès qu'il se trouve au contact de l'acétone. Au bout de quelques minutes d'agitation à température ambiante, un précipité blanc apparaît : il s'agit du sel résiduel formé. L'agitation se poursuit encore pendant une douzaine d'heures. Le produit de réaction est filtré sur entonnoir fritté pour éliminer le sel résiduel et le filtrat récupéré. L'acétone est alors éliminée sous pression réduite pour obtenir le monomère de 2ème génération correspondant sous la forme d'une poudre quand n=3 et R=Me (composé ***21***) et un liquide dans les autres cas (composés ***24***, ***27*** et ***30***) (***Tableau II.7***).

N° Produit	N° Essai	n	R	Sel employé	Rdt (en%)	Aspect
21	**13**	3	Me	NH_4BF_4	*91*	Poudre Blanche
24	**14**	3	H	NH_4BF_4	*82*	Liquide
27	**15**	6	Me	NH_4BF_4	*87*	Liquide
30	**16**	6	H	NH_4BF_4	*79*	Liquide

***Tableau II.7** : Résultats de la synthèse des monomères de 2ème génération possédant un anion BF_4^- effectuée à l'aide du sel d'ammonium dans l'acétone*

L'emploi de l'acétone et du sel d'ammonium tétrafluoroborate à la place de l'eau et de l'acide fluoroborique permet d'augmenter considérablement le rendement de la réaction.

I.A.2.c. Métathèse de l'anion en présence de sel de lithium

Pour réaliser la synthèse des monomères de 2ème génération possédant un contre-ion NTf_2^-, nous avons employé l'acide libre $HNTf_2$: cette réaction donne de très bons résultats avec des rendements compris entre 38 et 85%. Cependant l'acide $HNTf_2$ n'est disponible qu'en petites

quantités et à un prix élevé. Par conséquent il est intéressant d'utiliser une autre source d'ions NTf_2^- moins onéreuse pour préparer ces monomères tout en essayant de conserver des rendements au moins équivalents. Nous avons réalisé l'échange de l'anion Br- par NTf_2^- à l'aide du sel de lithium $LiNTf_2$.

Encore une fois le choix du solvant de réaction est primordial : il doit solubiliser le monomère de 2ème génération mais pas le sel résiduel formé lors de la réaction (LiBr). En recherchant les propriétés chimiques de LiBr, on s'aperçoit que ce sel est totalement insoluble dans le chloroforme alors que le monomère que l'on souhaite synthétiser, lui, l'est.

Nous avons donc choisi le chloroforme afin d'effectuer la réaction de métathèse en présence d'une quantité équimolaire de monomère de 1ère génération et de sel de lithium (***Schéma II.25***).

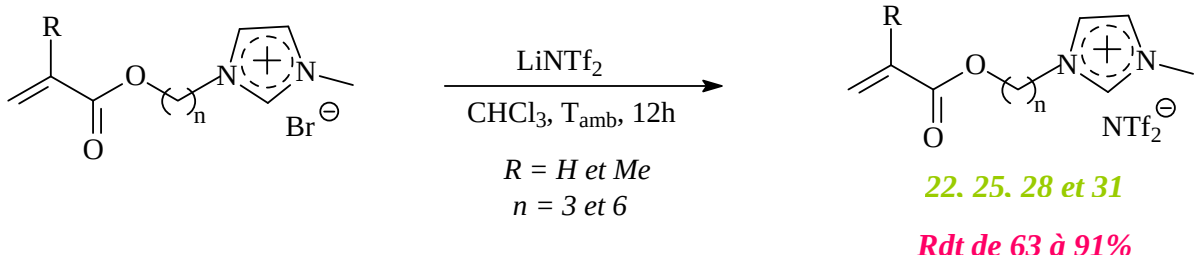


Schéma II.25 *: Préparation des monomères de 2ème génération avec un anion NTf_2^- à l'aide du sel de lithium dans le chloroforme*

LiBr est totalement soluble dans l'éther alors que notre composé final ne l'est pas du tout ; par conséquent, on réalise plusieurs lavages à l'éther pour éliminer un maximum de LiBr résiduel. La phase constituée du chloroforme et de notre monomère liquide ionique est concentrée sous pression réduite, ce qui nous permet de récupérer un liquide épais et transparent avec des rendements variant selon le type de monomère mis en jeu (***Tableau II.8***).

N° Produit	N° Essai	n	R	Sel employé	Rdt (en%)	Aspect
22	**17**	3	Me	$LiNTf_2$	*91*	Liquide
25	**18**	3	H	$LiNTf_2$	*68*	Liquide
28	**19**	6	Me	$LiNTf_2$	*89*	Liquide
31	**20**	6	H	$LiNTf_2$	*63*	Liquide

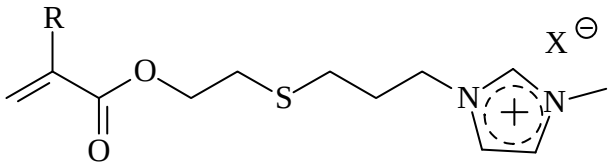
Tableau II.8 *: Résultats de la préparation des monomères possédant un anion NTf_2^-*

On constate que, grâce à cette deuxième méthode, les rendements de synthèse des monomères de 2ème génération possédant un anion NTf_2^- ont été améliorés.

Dans tous les cas, les métathèses mettant en jeu des sels métalliques ou d'ammonium à la place des acides libres sont très intéressantes. En effet elles permettent d'éviter l'emploi d'eau dans le mode opératoire, qui est souvent, au moment du traitement, difficile à éliminer ; de plus elles permettent dans la plupart des cas d'améliorer les rendements de réaction.

I.A.3. Monomères Spéciaux

A côté des monomères de 1ère et 2ème génération, nous avons souhaité préparer des monomères cationiques possédant une fonction thioéther dans la chaîne latérale.
Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique consacrée à la synthèse de monomères liquides ioniques, la flexibilité du cation a beaucoup d'influence sur la viscosité et sur la conductivité du monomère. Or l'introduction d'un atome de soufre dans une chaîne carbonée, lui apporte de la flexibilité. Par conséquent les monomères possédant une fonction thioéther dans leur bras espaceur devraient présenter une viscosité plus faible ainsi qu'une conductivité plus élevée que des monomères "classiques" comme les monomères de 1ère et 2ème génération. Notre molécule cible est la suivante (***Schéma II.26***) :



R =H → **[ATHMIm][X]**
(halogénure de N-(6-acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium)
R = Me → **[MATHMIm][X]**
(halogénure de N-(6-méthacryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium)

Schéma II.26 *: Monomères cationiques possédant une fonction thioéther dans leur chaîne latérale*

Pour préparer cette molécule nous avons dans un premier temps défini le schéma rétrosynthétique suivant (***Schéma II.27***) :

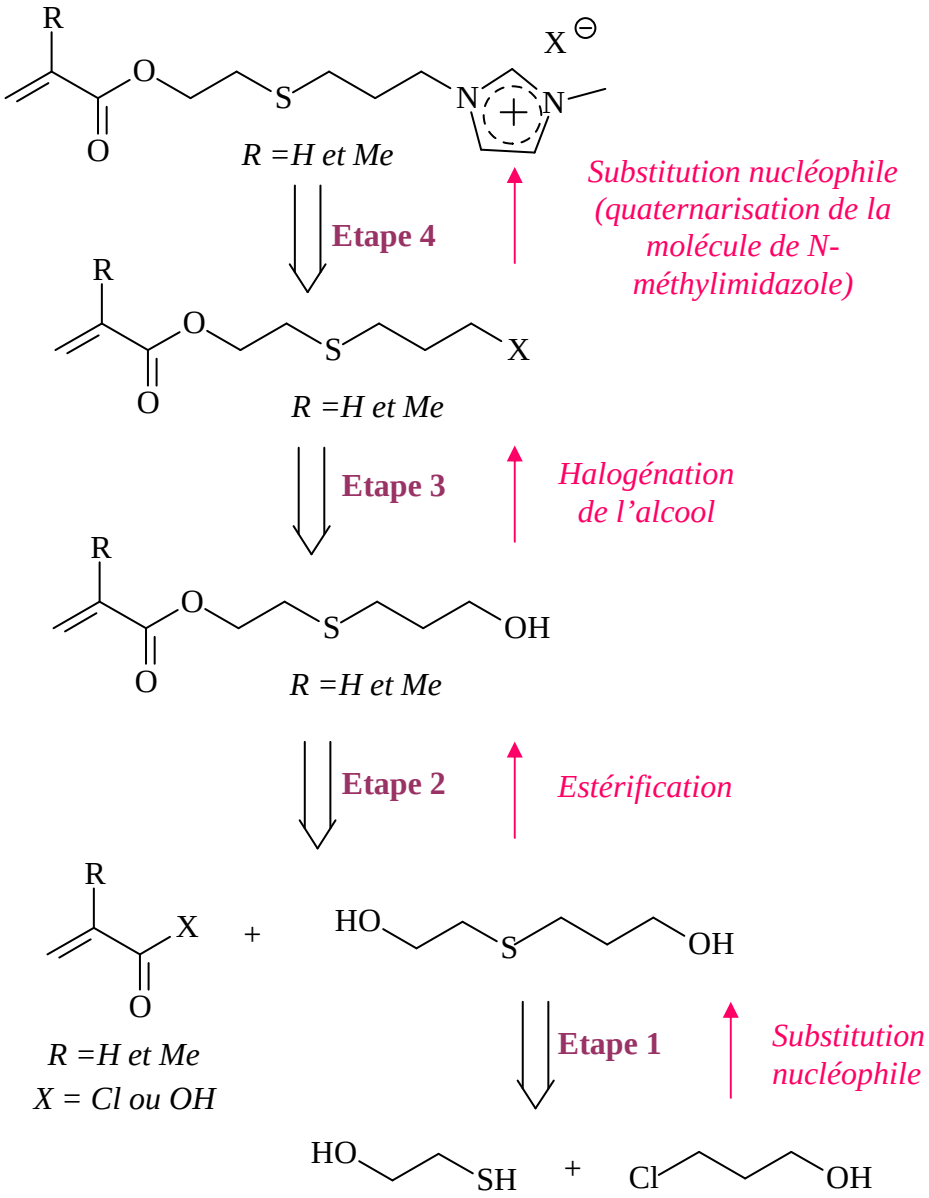


Schéma II.27 *: Schéma rétrosynthétique (représenté par les doubles flèches) et synthèse (flèches simples) des monomères cationiques possédant une fonction thioéther dans leur chaîne latérale*

I.A.3.a. Etape 1 : préparation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane

- **Méthode A : Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et le 3-bromo-1-propanol**

L'utilisation d'une base faible comme le carbonate de potassium sous atmosphère inerte (N_2) permet d'éviter la formation du composé disulfure qui résulte de l'oxydation du thiol par l'oxygène de l'air en présence d'une base forte [87].

Pour préparer notre produit nous avons donc fait réagir 1 équivalent de 2-mercaptoéthanol avec 1,4 équivalents de 3-chloro-1-propanol en présence de carbonate de potassium, sous atmosphère inerte (***Schéma II.28***).

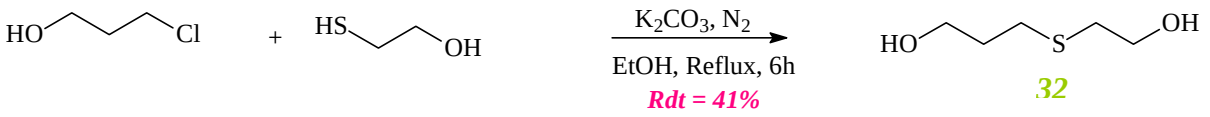


Schéma II.28 *: Préparation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane*

Le résultat obtenu pour cette substitution nucléophile est plutôt décevant puisque le rendement de la réaction atteint tout juste les 40%. Les conditions de réaction ne sont donc pas adaptées à la formation de notre produit et nous avons choisi une autre méthode pour obtenir le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane avec un meilleur rendement.

- **Méthode B : Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et l'alcool allylique**

Plusieurs publications rapportent la synthèse de ce composé à partir, cette fois, de l'alcool allylique et du 2-mercaptoéthanol sous atmosphère inerte à reflux [88,89] (***Schéma II.29***).

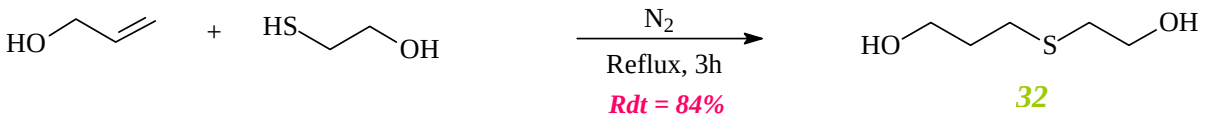


Schéma II.29 *: Préparation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane à partir de l'alcool allylique*

Cette synthèse a été réalisée avec un léger excès d'alcool allylique (1,1équivalent) ; au bout des 3 heures de réaction, on réalise une distillation pour éliminer les produits de départ n'ayant pas réagis. On obtient ainsi le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane (***32***) avec un rendement de 84% après distillation ($Eb_{2,5mmHg}$ = 144°C)

I.A.3.b. Etape 2 : préparation du méthacrylate de 6-hydroxy-3-thiahexyle

Pour préparer le composé méthacrylique, nous avons choisi de réaliser une estérification en milieu acide à partir d'acide méthacrylique et en présence d'APTS. L'utilisation d'un diol rend l'estérification plus délicate ; cependant nous sommes en présence d'un diol asymétrique et par conséquent l'estérification d'un des deux alcools doit être favorisée.
En effet, d'après l'expérience acquise au laboratoire [90], le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane devrait former, en milieu acide, un ion thiiranium favorisant l'estérification de la fonction hydroxyle la plus proche de l'atome de soufre (***Schéma II.30***).

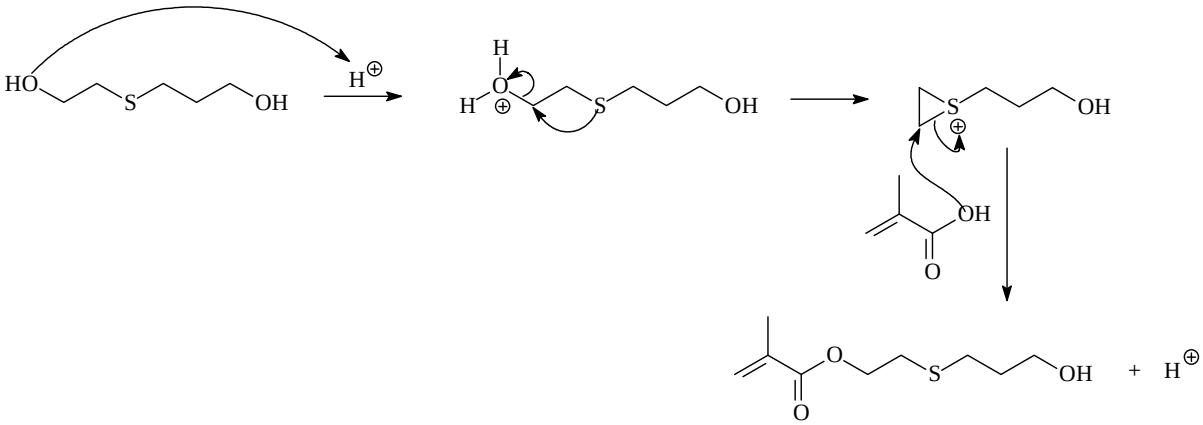


Schéma II.30 *: Estérification du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane – Formation d'un intermédiaire thiiranium*

La réaction est effectuée dans le toluène en présence d'APTS, de 1,6-dihydroxy-3-thiahexane et d'un excès d'acide méthacrylique, et nécessite 12h de chauffage à reflux. Après plusieurs lavages (NaOH 10% et eau distillée), le produit final est analysé en RMN^1H. En plus des déplacements chimiques du composé désiré (***33***), on observe sur le spectre obtenu ceux du composé résultant de l'estérification de l'autre alcool présent dans la molécule de départ (***34***) (***Schéma II.31***).

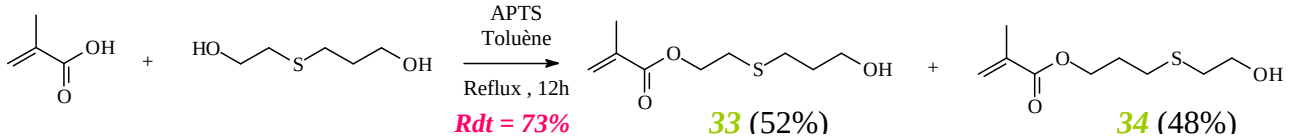


Schéma II.31 *: Estérification du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane avec l'acide méthacrylique*

Les résultats obtenus avec cette réaction ne sont pas satisfaisants pour notre objectif fixé. Pour tenter de les améliorer nous avons décidé de modifier les conditions opératoires. En effet il est possible que l'apparition du composé (***34***) soit due à la température de réaction élevée (110°C). En remplaçant le toluène par le cyclohexane, la température de réaction est diminuée d'environ 30°C (80°C). Cela devrait permettre d'empêcher la formation du produit (***34***). Mis à part le solvant, les produits et les quantités employés restent les mêmes (***Schéma II.32***).

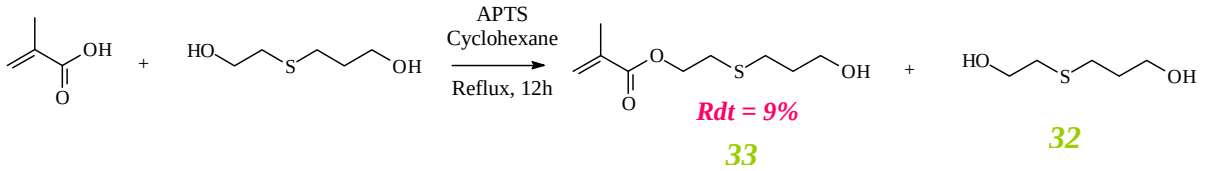


Schéma II.32 *: Estérification du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane avec l'acide méthacrylique dans le cyclohexane*

Notre hypothèse s'avère exacte puisqu'en diminuant la température de réaction, on ne note pas la présence du composé (***34***) sur le spectre RMN du produit final. Par contre la réaction n'est pas totale puisque l'on observe toujours les déplacements chimiques du composé de départ et que le rendement en composé (***33***) est très faible (9%).

L'estérification d'un diol, même asymétrique, semble donc poser des problèmes de sélectivité. Il serait par conséquent intéressant d'intervertir l'étape 2 et 3 précédemment décrites et de procéder directement à l'halogénation de l'alcool du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane que l'on ne souhaite pas estérifier (***Schéma II.33***).

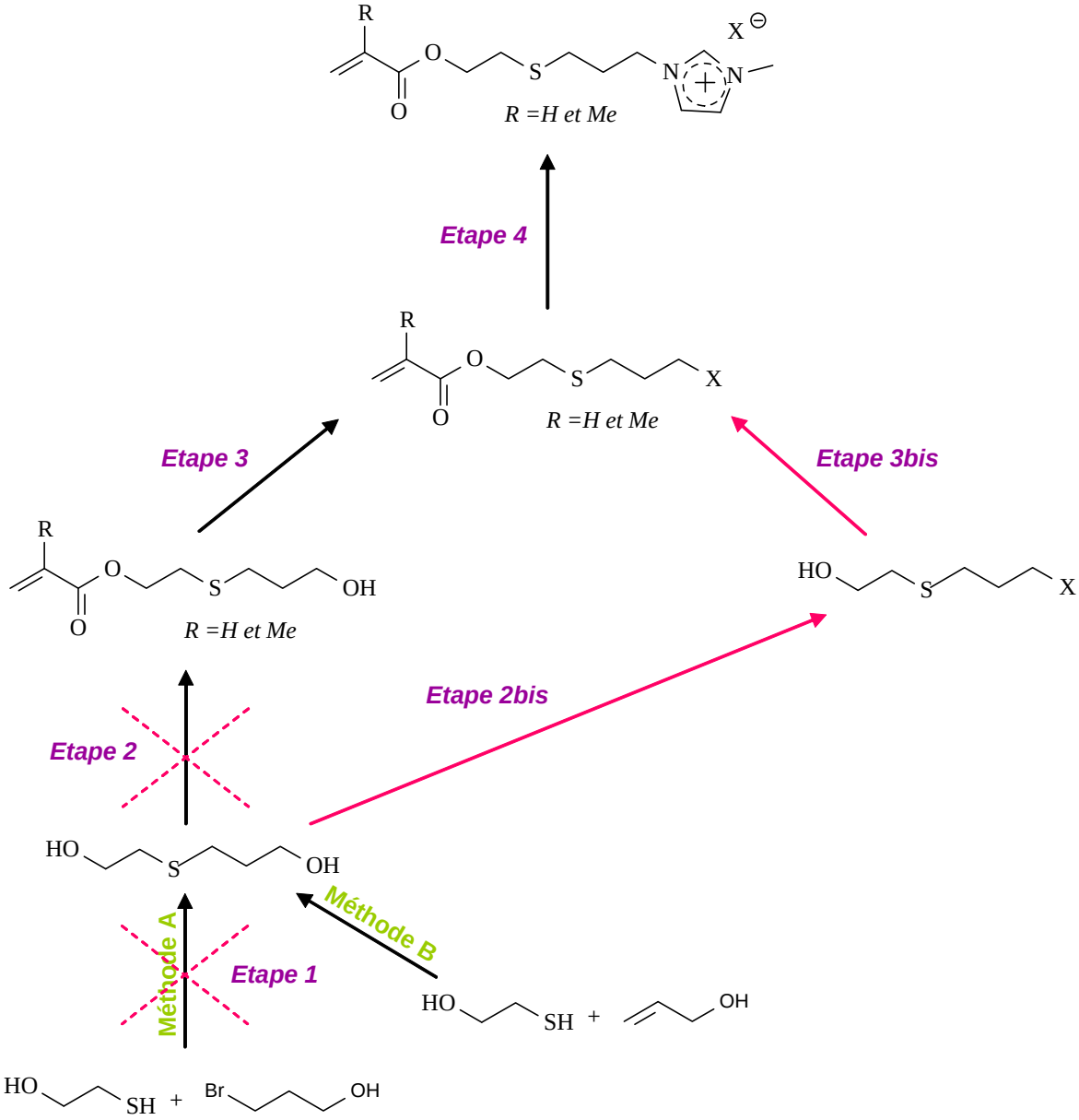


Schéma II.33 *: Nouvelle stratégie de synthèse des monomères cationiques liquides ioniques spéciaux*

La préparation d'un composé de type 6-halogéno-1-hydroxy-3-thiahexane permettrait de :

- faciliter l'étape d'estérification : s'il ne reste plus qu'un alcool sur la molécule, il n'y a plus compétition entre deux sites d'estérification,
- d'introduire directement le groupement nucléophile qui sera substitué lors de l'étape de quaternisation (*Etape 4*) menant à la formation du monomère cationique choisi.

I.A.3.c. Etape 2bis : monobromation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane

Nous avons utilisé HBr 48% et employé le même protocole que celui décrit pour la préparation du 6-bromo-1-hexanol (cf. I.A.1a. Etape 0 : préparation d'halogénoalcool).

Le diol est porté à ébullition dans du toluène, puis une quantité équimolaire d'HBr 48% est additionnée goutte à goutte dans le réacteur ; à la fin de l'addition le reflux est maintenu pendant encore 20h.

Malheureusement le produit obtenu après traitement du brut réactionnel n'est pas le composé désiré : 6-bromo-1-hydroxy-3-thiahexane (composé ***C***). En effet on obtient un mélange de 3-bromo-1-propanol (***35***) et de 1,4-dithiane (***36***) (***Schéma II.34***).

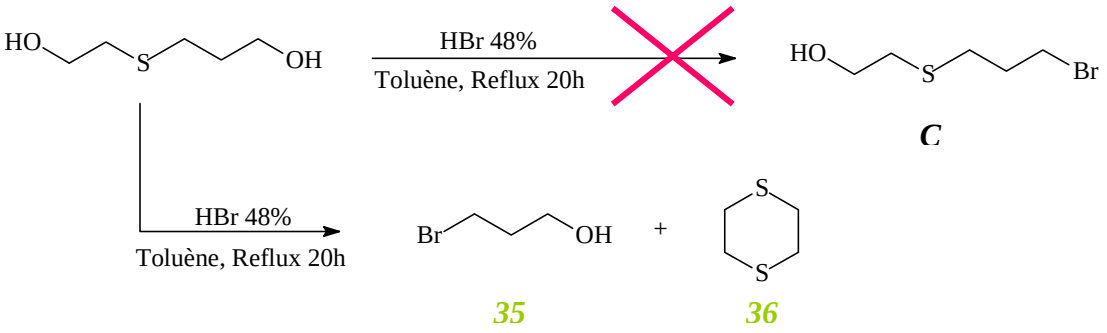


Schéma II.34 *: Résultat de la réaction entre le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane et HBr 48%*

Ce résultat s'explique par la formation d'un ion thiiranium, qui après attaque de Br^- conduit à la formation de 3-bromo-1-propanol et de thiirane. Ce composé ayant tendance à se dimériser on obtient le 1,4-dithiane (***Schéma II.35***).

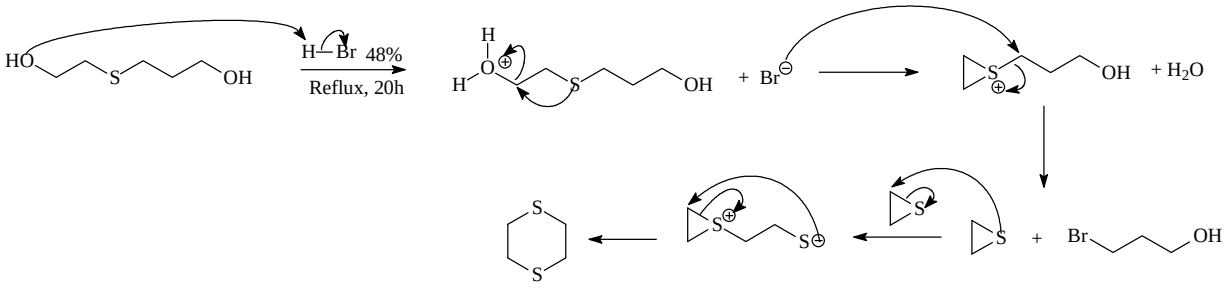


Schéma II.35*: Réaction entre le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane et HBr – Formation d'un intermédiaire thiiranium menant à la formation du 3-bromo-1-propanol et du 1,4-dithiane*

Cet échec nous a conduit à imaginer un nouveau schéma rétrosynthétique pour permettre la synthèse du produit désiré (***Schéma II.36***). Le 2-mercaptoéthanol reste un des produits de départ employé.

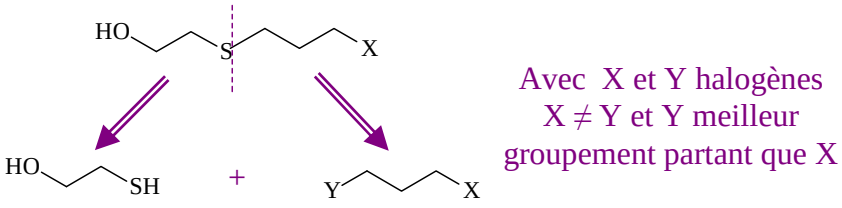


Schéma II.36*: recherche d'une méthode de préparation du 6-halogéno-1-hydroxy- 3-thiahexane*

Pour former la deuxième partie de la molécule, nous nous sommes intéressés à un composé possédant un halogène à chaque extrémité de sa chaîne carbonée : le premier étant substitué par l'atome de soufre pour former le composé désiré et le second utilisé, plus tard, lors de l'étape de quaternisation (*Etape 4*) menant au liquide ionique ciblé. Notre nouvelle stratégie de synthèse se découpe donc en trois parties (***Schéma II.37***) :

- préparation du 6-halogéno-1-hydroxy-3-thiahexane (*Etape 1bis*),
- estérification du composé obtenu (*Etape 3bis*),
- substitution de l'halogène par le N-méthylimidazole permettant d'obtenir le monomère cationique désiré (*Etape 4*).

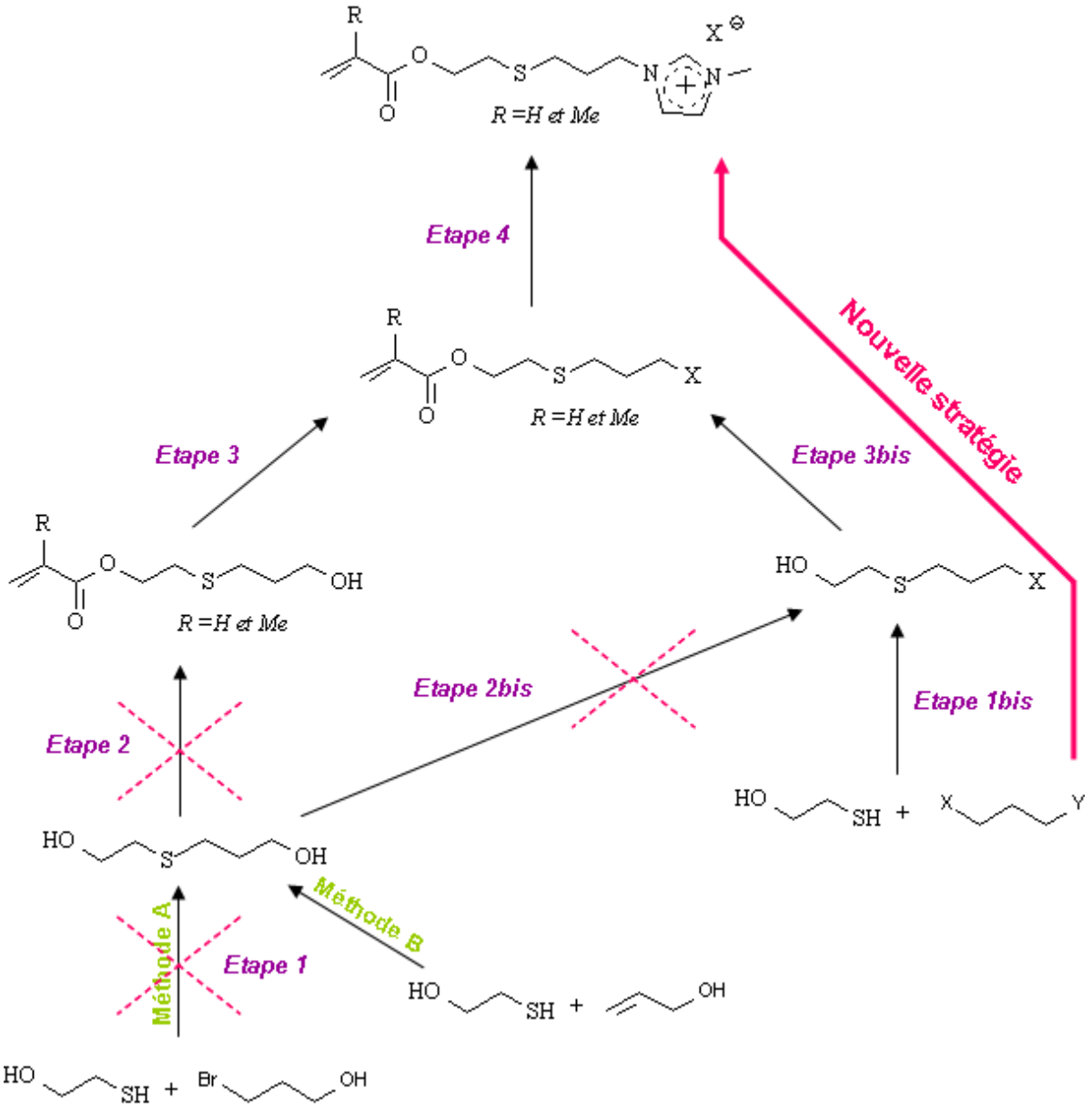


Schéma II.37 *: Nouvelle stratégie de synthèse des monomères cationiques spéciaux*

Néanmoins, les deux halogènes présents dans la molécule doivent être différents pour que la substitution de l'un d'eux soit prioritaire sur l'autre. Nous avons choisi le 1-Bromo-3-chloropropane qui est un produit disponible en quantité importante et qui répond aux critères choisis. L'atome de brome étant plus nucléofuge que celui de chlore, le soufre devrait le substituer en priorité et nous permettre d'obtenir le 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane analogue du composé C (***Schéma II.38***).

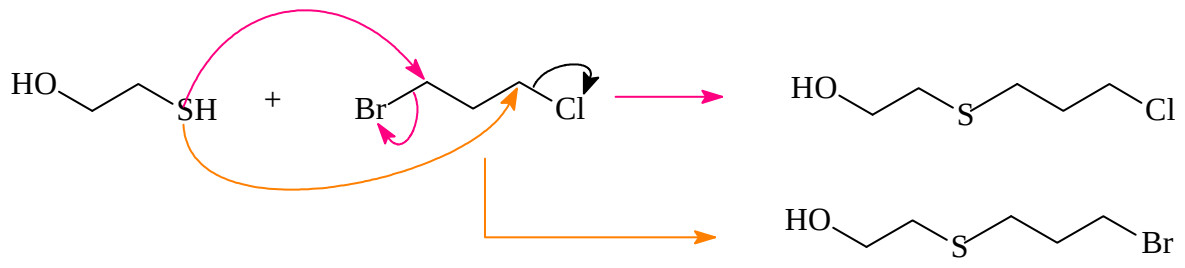


Schéma II.38 *: Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et le 1-Bromo-3-chloropropane*

I.A.3.d. <u>Etape 1bis</u> : Synthèse du 6-halogéno-1-hydroxy-3-thiahexane

Afin de définir les conditions expérimentales optimales pour obtenir le composé souhaité, nous avons réalisé une recherche bibliographique sur des synthèses mettant en jeu le 1-bromo-3-chloropropane.

Deux d'entre elles ont attiré notre attention :

- la première, permet la préparation du 1-(2-pyridyl)-5-chloro-2-thiapentane [91] à partir de 2-(2-pyridylméthyl)isothiourée, HCl et en passant par un intermédiaire de type mercaptan (***Schéma II.39***).

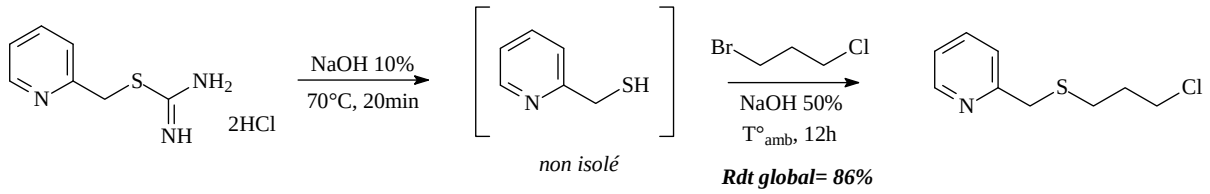
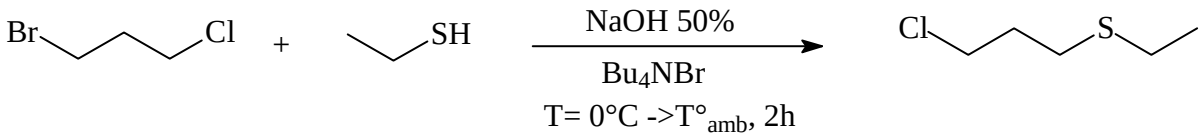


Schéma II.39 *: Préparation du 1-(2-pyridyl)-5-chloro-2-thiapentane*

- la seconde permet d'obtenir le 6-chloro-3-thiahexane [92] en utilisant le 1-bromo-3-chloropropane et l'éthanethiol comme produits de départ (***Schéma II.40***).



Rdt = 66%

Schéma II.40 *: Préparation du 6-chloro-3-thiahexane*

Dans les deux cas, la présence de NaOH 50% permet la formation d'un thiolate qui va favoriser la substitution nucléophile de l'atome de brome par le soufre (***Schéma II.41***).

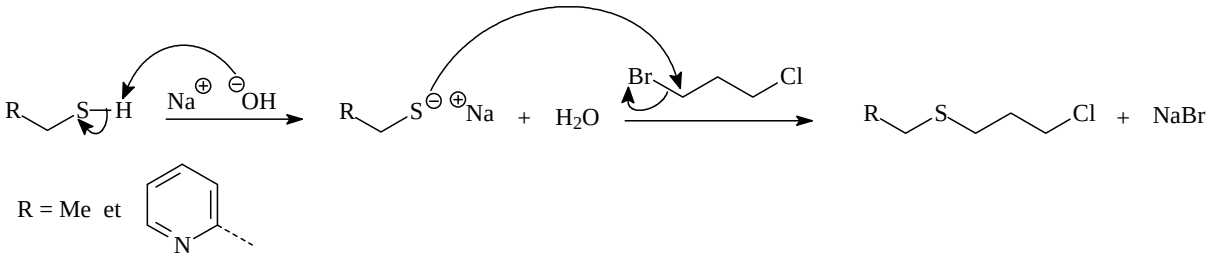
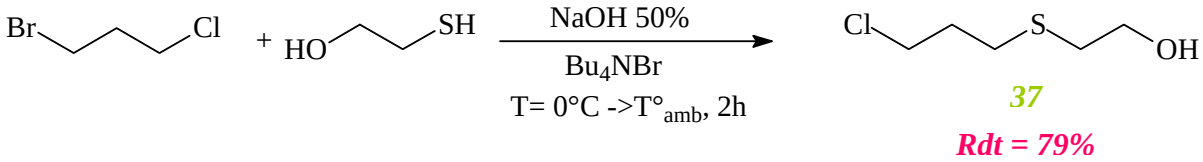


Schéma II.41 *: Mécanismes mis en jeu dans la réaction de substitution de l'atome de brome par le mercaptan*

Dans le deuxième exemple, en plus des produits de départ, du bromure de tetrabutylammonium est introduit dans le réacteur. C'est un agent de transfert de phase qui va permettre au thiolate formé in situ de réagir avec le 1-bromo-3-chloropropane à l'interface des liquides.

Pour des raisons pratiques, nous nous sommes donc inspirés du deuxième protocole cité et avons réalisé un essai entre le 1-bromo-3-chloropropane et le 2-mercaptoéthanol en présence de NaOH 50% et d'un agent de transfert le Bromure de tetrabutylammonium (Bu_4NBr) (***Schéma II.42***).



Rdt = 79%

Schéma II.42 *: Préparation du 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane*

L'ion tetra-N-butylammonium est à la fois soluble dans la phase aqueuse du fait de la charge nette sur l'atome d'azote et soluble en phase organique du fait des chaînes carbonées au caractère hydrophobe. En passant d'une phase à l'autre, l'électroneutralité de chaque phase impose que Bu_4N^+ entraîne avec lui un anion Br^-.(***Schéma II.43***)

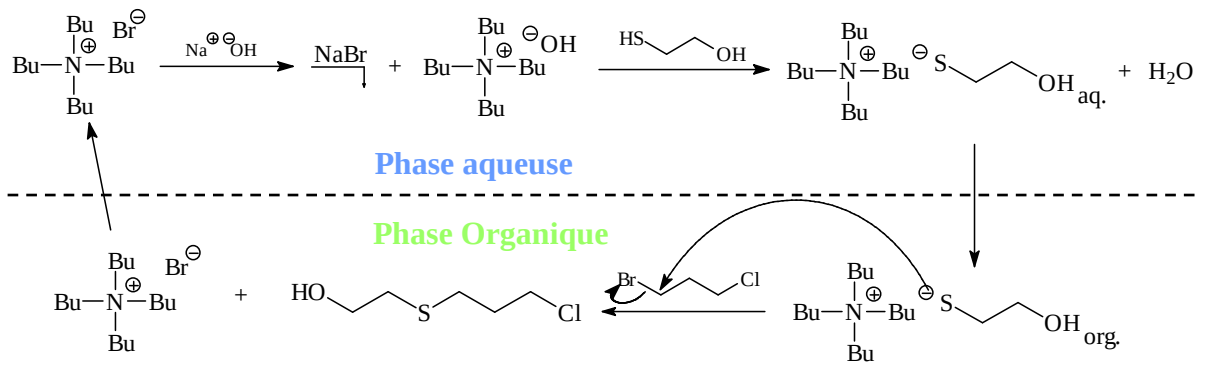


***Schéma II.43**: Schéma réactionnel de la catalyse par transfert de phase*

Après distillation, afin d'éliminer les éventuels produits de départ restants (notamment le 1-bromo-3-chloropropane , 35-40°C/ 10mmHg), nous avons obtenu le 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane (85-90°C/ 10mmHg) sous la forme d'une huile transparente avec un rendement total de 79%.

I.A.3.e. <u>Etape 3bis</u> : Préparation du (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle

Pour réaliser l'estérification du 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane, nous avons reproduit le protocole utilisé pour l'étape 3 : l'estérification du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane.
La réaction est effectuée en condition acide (acide (méth)acrylique / catalyseur acide (APTS)) et passe par la formation d'un intermédiaire thiiranium qui permet d'augmenter la cinétique de réaction (***Schéma II.44***).

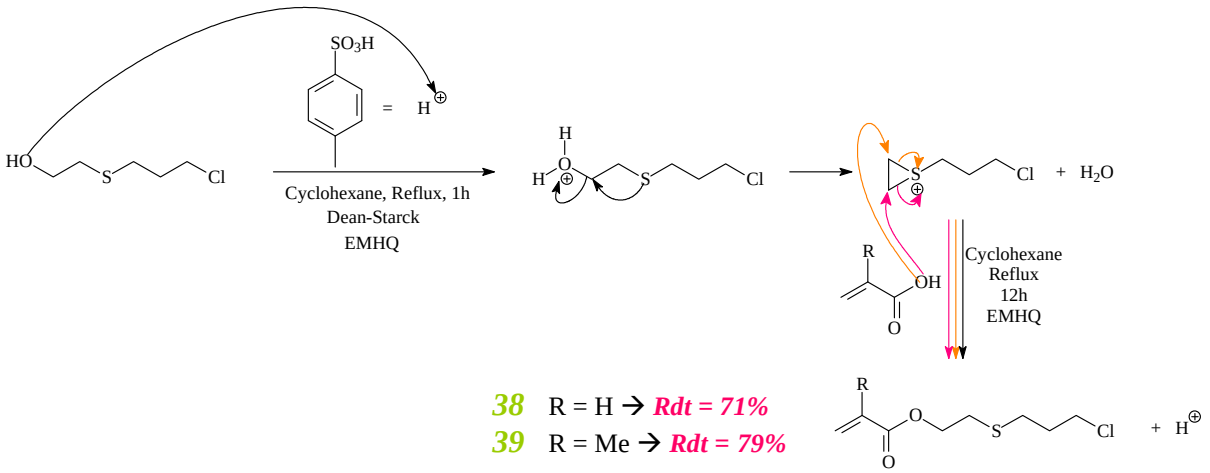
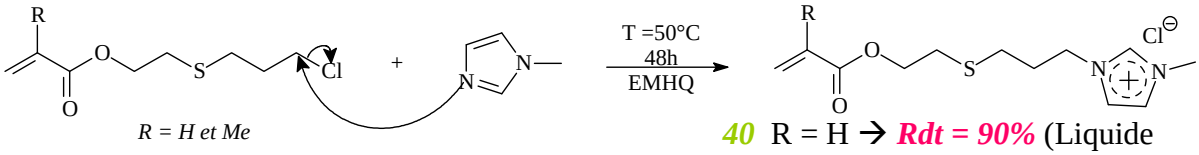


***Schéma II.44** : Préparation du (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle*

La réaction d'estérification est satisfaisante car les produits attendus sont obtenus avec des rendements honorables et aucun sous-produit n'est observable en RMN.

I.A.3.f. Etape 4 : Formation du chlorure de N-(6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium ([MATHMIm][Cl] et [ATHMIm][Cl])

Pour réaliser l'étape de quaternisation et ainsi obtenir les monomères cationiques spéciaux envisagés nous avons utilisé le même protocole que celui permettant d'obtenir les monomères cationiques de 1ère génération avec une chaîne latérale de 6 carbones. Ainsi, nous avons mélangé en quantité équimolaire le (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle et le N-méthylimidazole en présence de quelques ppm d'inhibiteur de polymérisation (EMHQ). Le tout est chauffé à 50°C sous vive agitation pendant 48h (***Schéma II.45***).



40 R = H → ***Rdt = 90%*** (Liquide visqueux)
41 R = Me → ***Rdt = 93%*** (Liquide

Schéma II.45 *: Préparation du [MATHMIm][Cl] (**41**) et [ATHMIm][Cl] (**40**)*

Après plusieurs lavages du brut réactionnel à l'éther pour éliminer les éventuels produits de départ qui n'auraient pas réagis, on obtient, aussi bien pour l'acrylate que pour le méthacrylate, un liquide transparent légèrement visqueux avec des rendements élevés .

Comme nous l'avons expliqué plus haut, l'introduction de l'atome de soufre dans la chaîne latérale du liquide ionique a pour objectif d'augmenter la flexibilité de la molécule, qui devrait entraîner une diminution de la viscosité du produit.
Une simple comparaison à l'œil nu entre les monomères spéciaux soufrés ([MATHMIm][Cl] et [ATHMIm][Cl]) et les monomères de 1ère Génération avec n= 6 et X= Cl ([MAHMIm][Cl] et [AHMIm][Cl]), nous permet de constater, qu'effectivement, les premiers sont plus fluides que les seconds. Ces observations ont été confirmées par les mesures de viscosité de ces composés (cf. Chapitre III).

En conclusion, après plusieurs essais, nous avons réussi à mettre au point une synthèse en trois étapes de nouveaux monomères cationiques spécifiques possédant un atome de soufre dans leur chaîne latérale (***Schéma II.46***). Le rendement global de cette synthèse en 3 étapes est de 50% pour (***40***) et 58% pour (***41***).

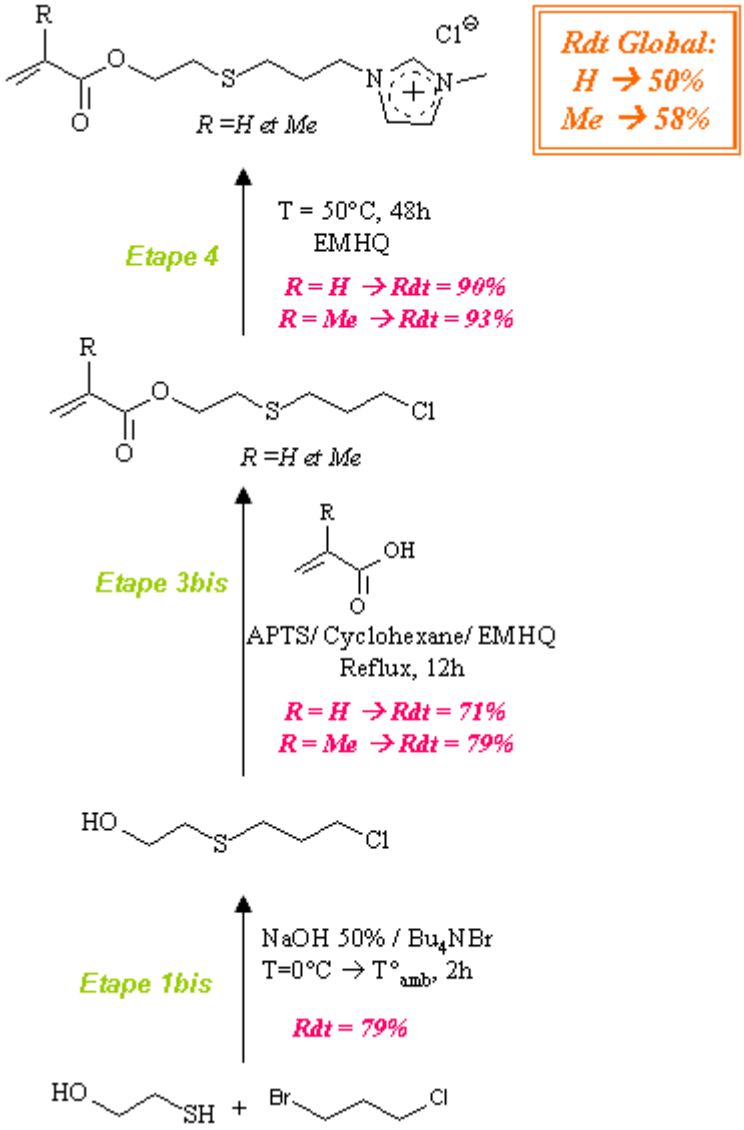


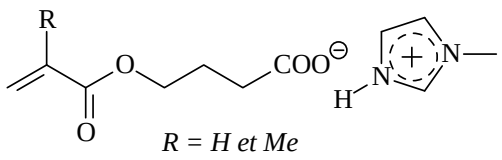
Schéma II.46 *: Schéma général de la synthèse des composés [MATHMIm][Cl] et [ATHMIm][Cl]*

I.B. Monomères anioniques

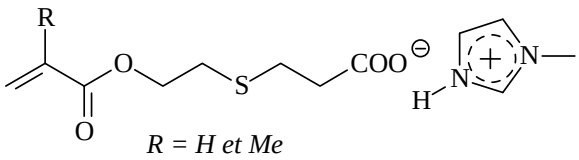
Comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique, l'expérience montre que les monomères anioniques présentent souvent une meilleure conductivité ainsi qu'une viscosité plus faible que les monomères cationiques : ceci est dû au fait que le cation est beaucoup plus mobile puisqu'il n'est plus lié à la chaîne monomérique, ainsi la molécule est plus flexible.
Notre objectif étant d'obtenir des liquides ioniques possédant les meilleures propriétés possibles, il semblait important d'étoffer notre palette de monomères liquides ioniques en synthétisant des monomères anioniques.

Nous avons souhaité préparer des monomères anioniques possédant le maximum de similitudes avec les monomères cationiques déjà obtenus (c'est-à-dire longueur du bras espaceur, partie monomérique…) afin de pouvoir comparer leurs propriétés.

Nous avons choisi deux molécules cibles présentant comme partie anionique un carboxylate et comme partie cationique N-méthylimidazolium ; de plus l'une possède un atome de soufre dans sa chaîne latérale (***Schéma II.47***).



[(M)AB][MIm]
4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium



[(M)ATH][MIm]
6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium

Schéma II.47 *: Représentation des monomères anioniques ciblés*

On peut faire une analogie entre la structure du composé [(M)AB][MIm] et celle des monomères cationiques de 1ère Génération possédant une chaîne latérale de trois carbones , ainsi qu'une entre [(M)ATH][MIm] et les monomères cationiques spéciaux [(M)ATHMIm][Cl] .

I.B.1. Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [(M)AB][MIm]

Nous avons mis au point une stratégie de synthèse en 3 étapes du monomère cationique [93] (***Schéma II.48***).

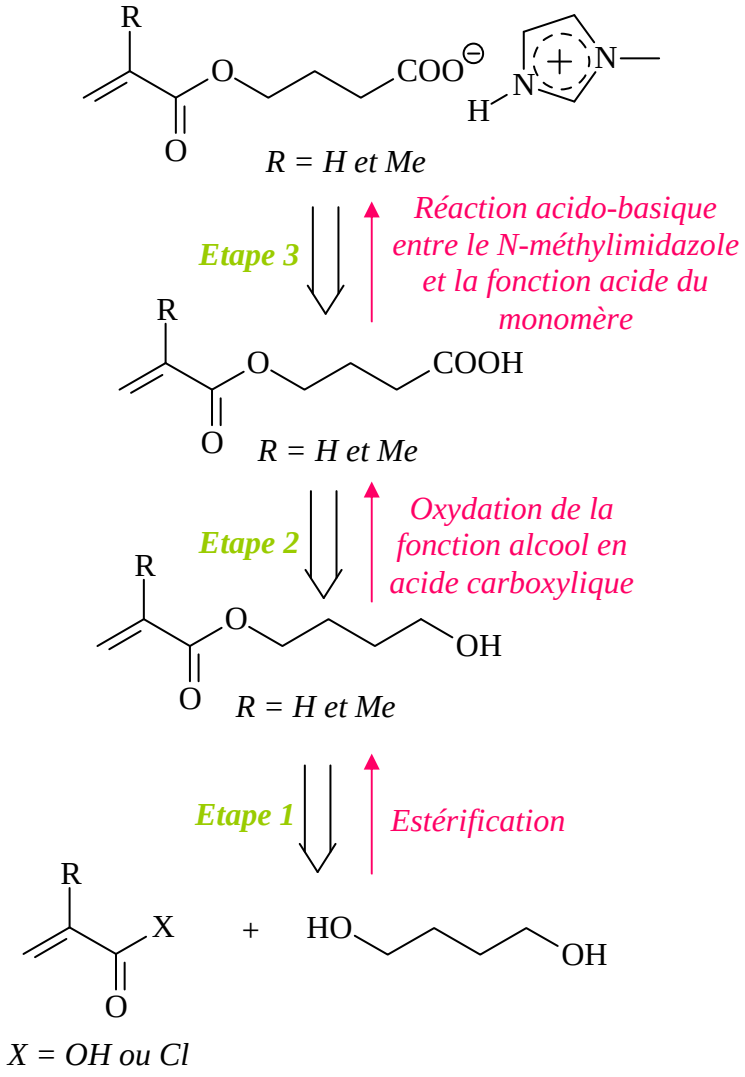


Schéma II.48 *: Stratégie de synthèse de [(M)AB][MIm]*

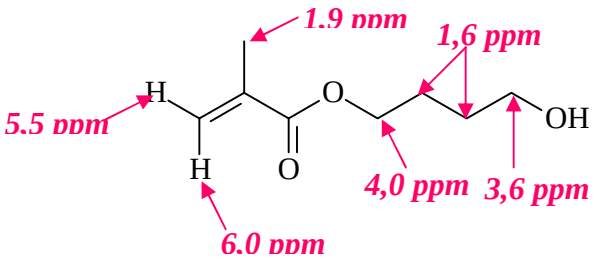
La 1ère étape est une réaction d'estérification un peu particulière puisque elle doit s'effectuer sur un seul des deux alcools d'une molécule symétrique ; une fois le monomère obtenu, l'alcool se trouvant en bout de chaîne estérifiante est oxydé en acide carboxylique à l'aide d'un oxydant de type réactif de Jones. Enfin, on procède à l'étape de quaternisation qui doit nous permettre d'obtenir le monomère anionique par simple réaction acido-basique entre le

N-méthylimidazole et la fonction acide carboxylique se trouvant au bout de la chaîne de l'ester.

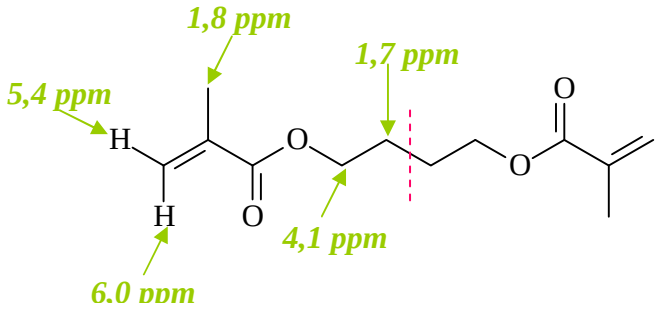
I.B.1.a. Etape 1 : formation du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle

Nous avons voulu dans un premier temps tester un protocole déjà éprouvé lors de nos précédentes synthèses, mettant en jeu l'acide méthacrylique et un catalyseur acide (APTS), où le diol et l'acide sont introduits en quantité équimolaire pour éviter que les deux alcools ne s'estérifient en même temps.

Cependant le produit obtenu après traitement du brut réactionnel, n'est pas du tout celui attendu : sur le spectre RMN du produit final on n'observe pas les déplacements caractéristiques du méthacrylate de 4-hydroxybutyle, mais ceux du composé difonctionnel : le 1,4-diméthacrylate de butyle (***Schéma II.49***).



Méthacrylate de 4-



1,4-diméthacrylate de butyle

Schéma II.49 *: Déplacements chimiques en RMN^{1}H du méthacrylate de 4-hydroxybutyle et du 1,4-diméthacrylate de butyle*

Il y a eu double estérification de la molécule de 1,4-butanediol (***Schéma II.50***).

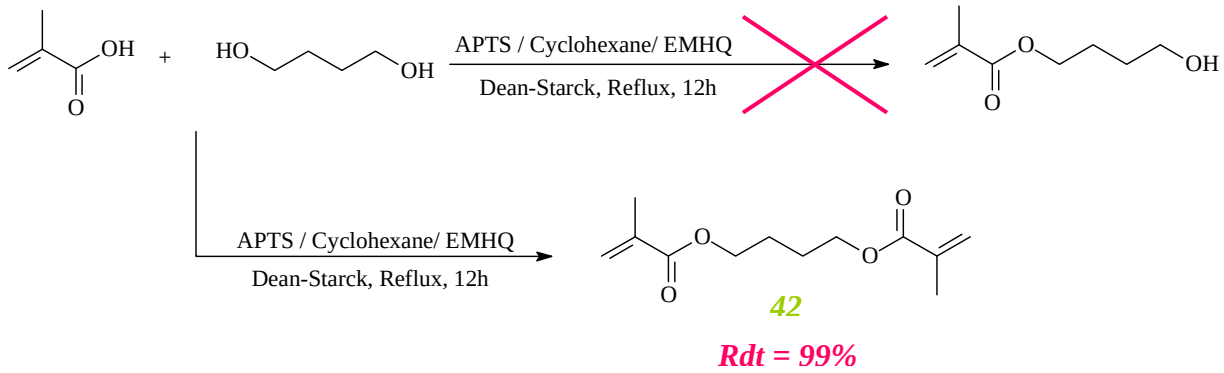


Schéma II.50 *: Estérification du 1,4-butanediol avec l'acide méthacrylique : obtention du 1,4-diméthacrylate de butyle*

La méthode choisie ne permettant pas d'obtenir le produit visé, nous avons testé une nouvelle méthode mettant en jeu le chlorure de (méth)acryloyle en présence de triéthylamine pour procéder à l'estérification du 1,4-butanediol. Le protocole d'origine [94] nécessite l'emploi d'un large excès de diol (3 équivalents) (***Schéma II.51***).

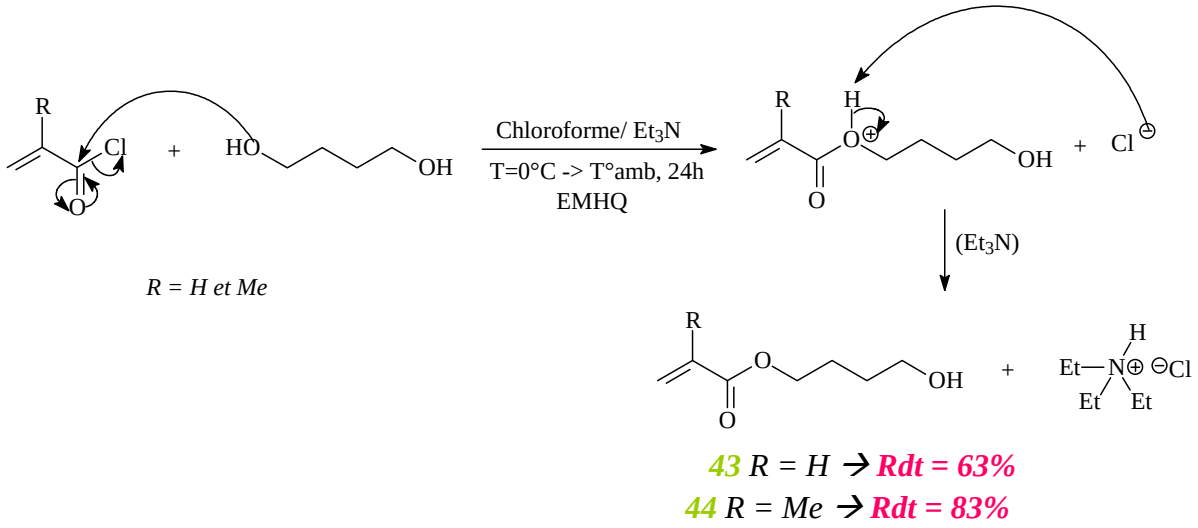


Schéma II.51 *: Mécanisme de la synthèse du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle*

Les deux dérivés (méth)acryliques sont obtenus sous la forme d'un liquide légèrement jaune translucide, avec de bons rendement (méthacrylate de 4-hydroxybutyle : 83% ; acrylate de 4-hydroxybutyle : 63%) sans nécessiter d'autre purification que le lavage du brut réactionnel.

I.B.1.b. Etape 2 : Préparation de l'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque

Pour procéder à l'oxydation en acide carboxylique de la fonction alcool du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle nous avons choisi d'utiliser le réactif de Jones. Des précédents travaux [93] montrent que l'emploi de 3 équivalents de Réactif de Jones pour 1 équivalent d'alcool à oxyder, permettent une conversion totale de l'alcool en acide (***Schéma II.52***).

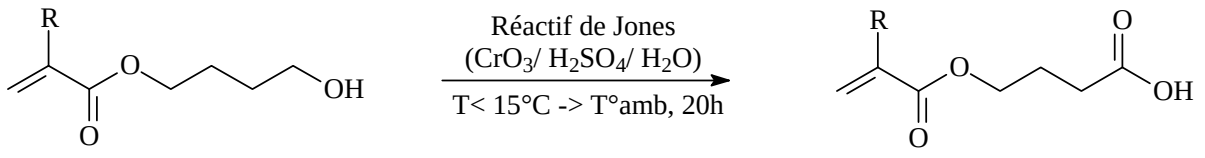


Schéma II.52 *: Préparation de l'acide 4-(méth)acryloyloxybutanoïque*

La réaction est conduite en milieu hétérogène, l'oxyde de chrome (VI) est dissout dans l'acide sulfurique concentré tandis que l'alcool (méth)acrylé est dilué dans l'acétone. Au cours de cette réaction, il se forme en deux étapes (une lente et l'autre rapide) un aldéhyde, qui est par la suite hydraté en diol puis estérifié et oxydé (***Schéma II.53***).

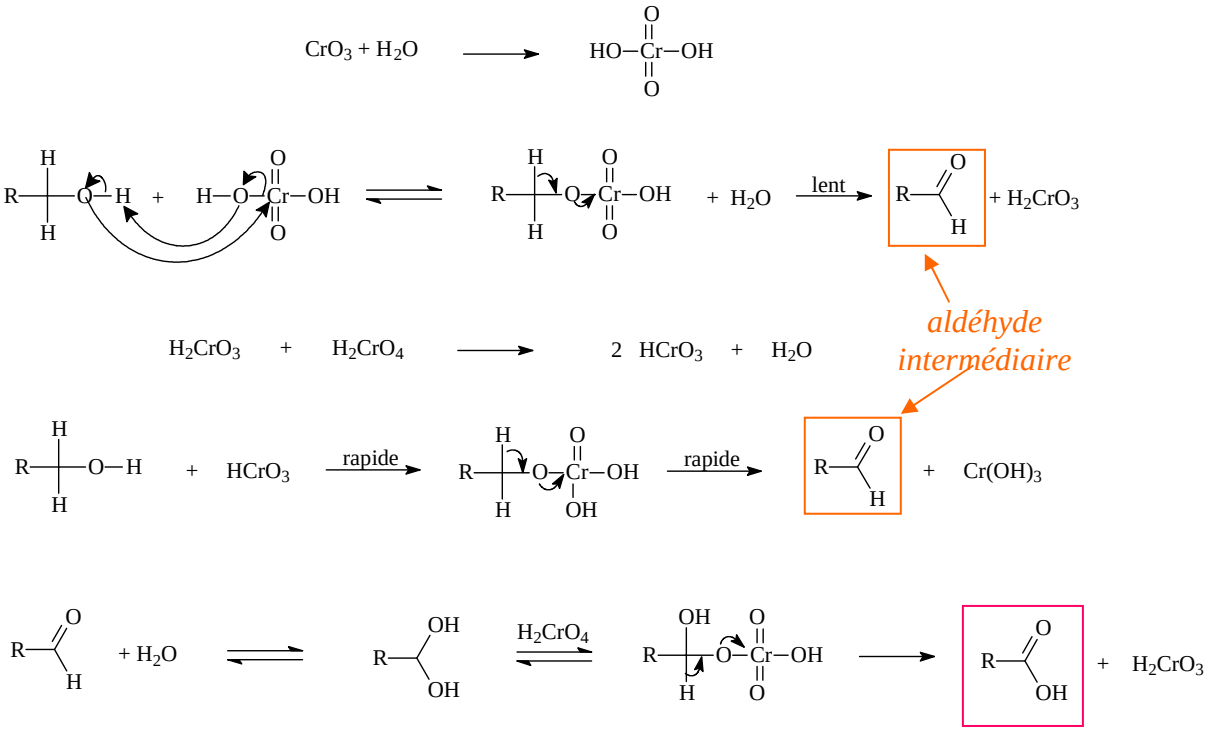


Schéma II.53 *: Mécanisme de la réaction d'oxydation de Jones*

Le milieu réactionnel est refroidi à l'aide d'un bain de glace car l'ajout du réactif de Jones provoque une vive montée en température du réacteur. Il se forme au fur et à mesure de l'ajout un précipité vert compact de chrome (IV). A la fin des 20h d'agitation à température ambiante, le substrat est récupéré et le précipité lavé plusieurs fois à l'éther pour extraire un maximum de produit final. La solution alors obtenue présente une couleur orange très soutenue, certainement due à la présence résiduelle de chrome (VI). Il est donc nécessaire de procéder à plusieurs filtrations sur gel de silice pour éliminer les réactifs indésirables et atténuer la couleur de la solution. Après trois passages sur le gel, la solution est devenue presque incolore, et après évaporation sous pression réduite du solvant, on obtient une huile jaune avec des rendements relativement bons quel que soit la nature du groupement présent sur la double liaison (acide 4-méthacryloyloxybutanoïque (***46***) : Rdt = 69% ; acide 4-acryloyloxybutanoïque (***45***) : Rdt = 78%).

Comme nous l'avons précisé auparavant, la présence d'impuretés dans un liquide ionique peut influer de façon importante sur les propriétés de ce dernier. Ils sont en général extrêmement difficiles à purifier ; aussi il est préférable que les produits intermédiaires soient très purs. Nous avons donc souhaité améliorer la purification des produits (***45***) et (***46***), afin d'éliminer toute trace de chrome qui pourrait altérer les propriétés du composé final. Une purification par extraction basique a donc été réalisée : un lavage à l'éther permet de supprimer le reste du chrome.

Ce traitement permet d'obtenir une huile totalement incolore dont le spectre RMN correspond bien au produit recherché, cependant on note une légère diminution de rendement probablement due à la perte de produit lors de l'étape de purification supplémentaire (***Tableau II.9***).

N° produit	R	Méthode de traitement	Rdt (en %)	Aspect
45	H	1	*78*	Liquide jaune translucide
45	H	2	*69*	Liquide incolore
46	Me	1	*70*	Liquide jaune translucide
46	Me	2	*65*	Liquide incolore

NB : ▪**Méthode de traitement 1** : filtration de la phase organique sur gel de silice

▪**Méthode de traitement 2** : extraction acido-basique de l'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque

***Tableau II.9** : Résultats de l'oxydation du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle par le Réactif de Jones*

Lorsque l'acide 4-(méth)acryloyloxybutanoïque est obtenu, il ne reste plus qu'à procéder à l'étape de quaternisation pour obtenir le monomère anionique.

I.B.1.c. Etape 3 : Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium: [MAB][MIm] (*48*) et [AB][MIm] (*50*)

Dans un premier temps nous avons envisagé d'utiliser un protocole identique à celui de la quaternisation des monomères de 1ère génération (par substitution nucléophile) c'est-à-dire chauffer à 50°C l'acide 4-méthacryloyloxybutanoïque et le N-méthylimidazole (***46***), en quantité équimolaire pendant 48h.

L'aspect et la couleur du produit évolue tout au long du chauffage : au bout de quelques heures le milieu qui était incolore devient de plus en plus foncé jusqu'à atteindre un brun foncé. Or la présence d'une couleur si intense trahit la présence d'impuretés ou de sous-produits ; c'est ce que confirme l'analyse RMN ^{1}H réalisée en fin de réaction. En plus du produit désiré (***48***), il s'est formé au cours de la réaction un produit secondaire résultant de

l'addition de Michaël du N-méthylimidazole sur la double liaison du méthacrylate (***47***) (***Schéma II.54***)

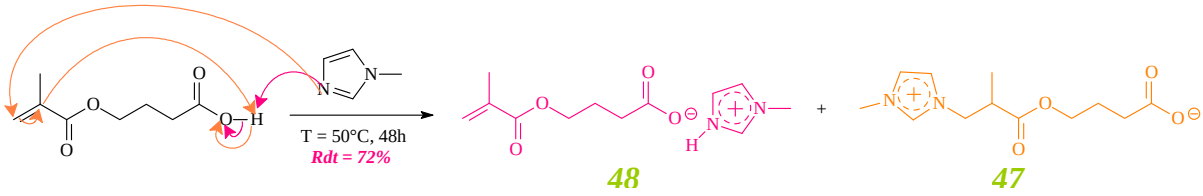


Schéma II.54*: Réaction entre l'acide 4-méthacryloyloxybutanoïque et le N-méthylimidazole*

Un suivi cinétique de cette même réaction nous montre que la totalité du produit (***48***) est formé au bout de 3h et que si le chauffage se poursuit plus longtemps, le produit (***47***) apparaît (ainsi que la coloration indésirable). Par conséquent pour éviter l'apparition du produit secondaire, il faut que le temps de chauffage soit assez court et au moins inférieur à 3h.

Dans l'objectif d'améliorer cette réaction, et notamment de diminuer au maximum le temps de réaction pour éviter la formation du produit secondaire, nous avons choisi d'effectuer un essai en utilisant les ultrasons (US) comme méthode d'activation à la place du chauffage classique.

Comme pour les deux essais précédents, nous avons mis en contact une quantité équimolaire d'acide 4-méthacryloyloxybutanoïque (***46***) et de N-méthylimidazole que nous avons soumis à des ondes ultrasoniques d'une amplitude de 40% pendant des temps plus ou moins longs (***Tableau II.10***).

N° Essai	Conditions opératoires	Conversion totale en [MAB][MIm]
1	T=50°C, 3h	oui
2	US, 1min	non
3	US, 5min	non
4	US, 10min	non
5	US, 20min	non
6	US, 40min	oui

Tableau II.10 *: Résultats des essais de préparation du [MAB][MIm] (**48**), avec et sans ultrasons*

La formation du [MAB][MIm] (***48***) en présence d'ultrasons est suivie par RMN^{1}H (***Schéma II.55***).

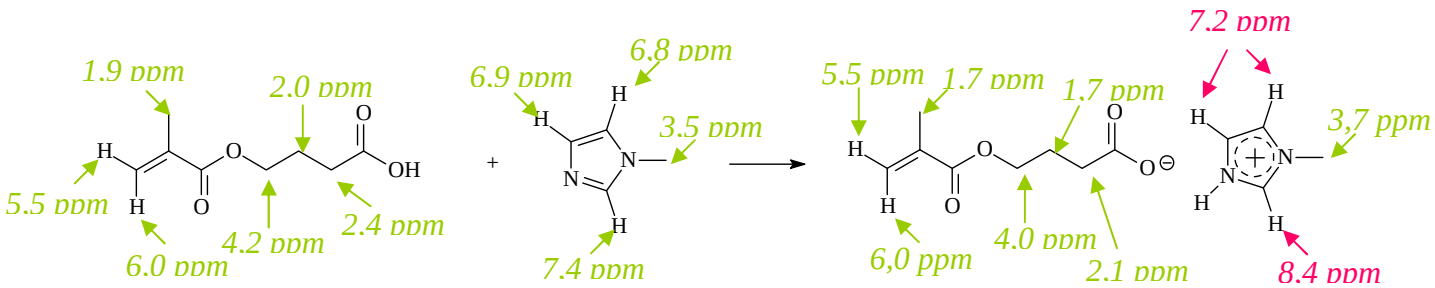


***Schéma II.55**: Déplacements chimiques en RMN ^{1}H des réactifs et du [MAB][Mim](**48**)*

Lors de la quaternisation de la molécule, on observe la modification des déplacements chimiques des atomes d'hydrogène situés sur la partie imidazole et en particulier celui situé entre les deux atomes d'azote qui passe de 7,4 à 8,4ppm. De plus les déplacements des deux hydrogènes placés sur la double liaison se superposent et passent de 6,8-6,9 à 7,2ppm. On considère que la conversion en [MAB][MIm] est complète lorsque l'on n'observe plus la présence de N-méthylimidazole sur le spectre RMN^{1}H.

Les résultats sont très concluants puisque grâce aux ultrasons il est possible de diminuer le temps de cette réaction par quatre (il passe de 3h avec un chauffage classique à 40 min grâce aux ultrasons) et d'obtenir le [MAB][MIm] sous la forme d'un liquide visqueux incolore avec un rendement quasi quantitatif (95%).

Nous avons donc mis au point deux méthodes nous permettant d'obtenir le [MAB][MIm] sous la forme d'un liquide visqueux incolore avec de très bons rendements :

- le chauffage classique à 50°C pendant 3h,
- l'activation sous ultrasons pendant 40min.

Nous avons appliqué ces deux protocoles pour tenter de préparer [AB][MIm] (***50***). A l'inverse du composé précédent (***48***), ces méthodes ne permettent pas d'obtenir uniquement le composé (***50***). Sur le spectre RMN du produit final, en plus du produit visé, on note la présence de celui résultant de l'addition du N-méthylimidazole sur la double liaison (***49***) (***Schéma II.56***).

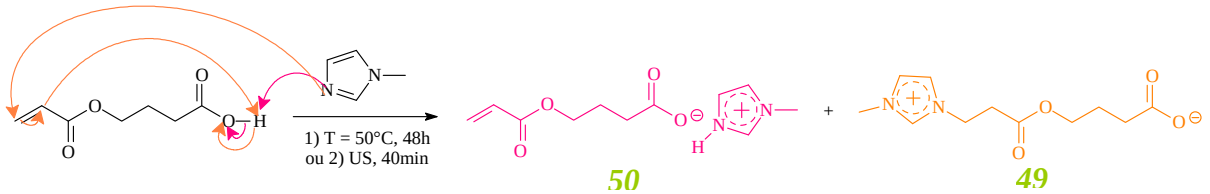


***Schéma II.56**: Réaction entre l'acide 4-méthacryloyloxybutanoïque et le N-méthylimidazole*

Il semble que les conditions opératoires soient trop sévères pour permettre la formation du liquide ionique souhaité : température trop élevée ou temps de réaction trop long. Nous avons alors décidé de réaliser cette même réaction mais à température ambiante avec un suivi par RMN pour détecter la disparition du N-méthylimidazole: un prélèvement est effectué toutes les 5 minutes et analysé en RMN ^{1}H (***Tableau II.11***).

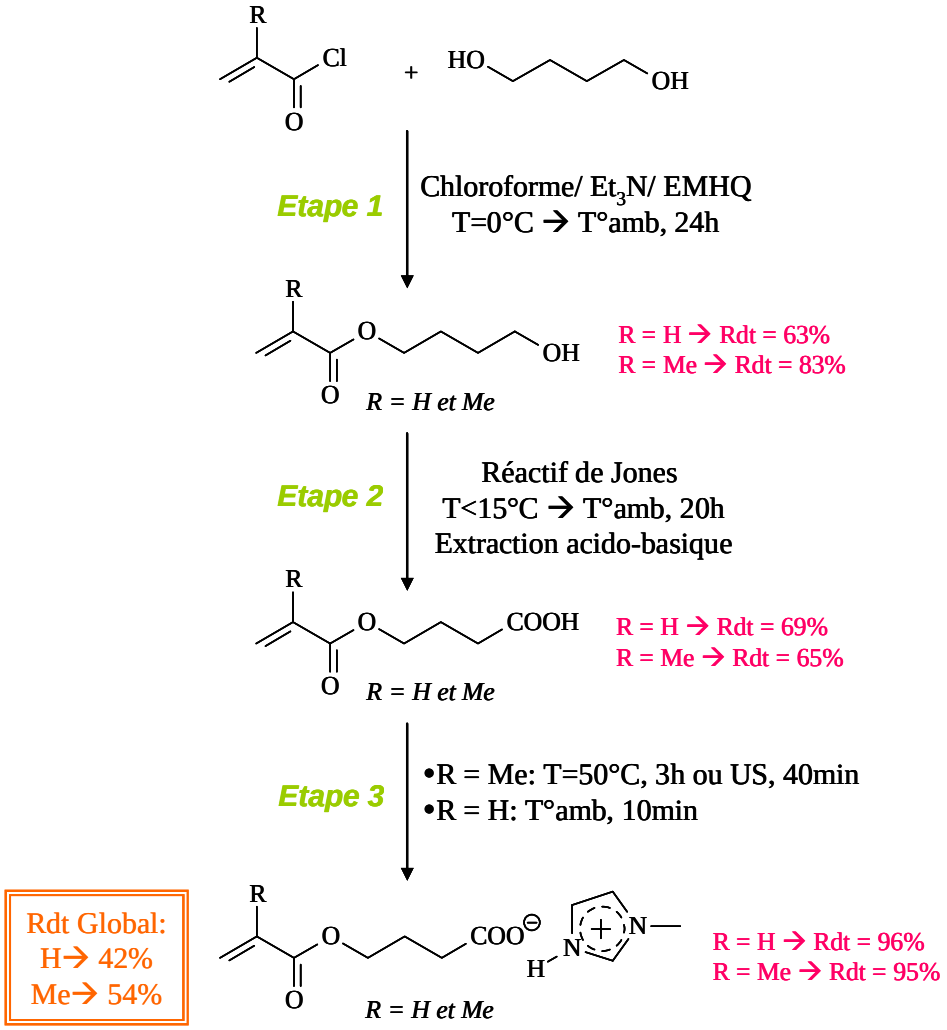
N° Prélèvement	Temps d'agitation (en min)	Conversion totale en [AB][Mim]	Aspect
1	5	non	Liquide visqueux incolore
2	10	oui	liquide visqueux incolore

***Tableau II.11** : Suivi de la formation du 4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium au cours du temps*

Au bout de 10 minutes d'agitation à température ambiante, le N-méthylimidazole introduit en début de réaction a totalement quaternisé pour donner [AB][MIm] (***50***) (sa structure est confirmée par RMN ^{1}H) qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux totalement incolore.

Des conditions de réaction plus douces sont donc plus adaptées à la formation de ce composé, ce qui est logique puisque la fonction acrylique est beaucoup plus sensible à l'addition de Michaël que la fonction méthacrylique. Par conséquent à température et temps de réaction identiques il y a beaucoup plus de risques de former des produits secondaires lorsque l'on emploie la fonction acrylique.

Nous avons réussi à préparer deux nouveaux liquides ioniques de type monomères anioniques avec un rendement global en 3 étapes de 42% pour le monomère de type acrylate [AB][MIm] (***50***) et de 54% dans le cas du monomère méthacrylate [MAB][MIm] (***48***):



I.B.2. Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium : [MATH][MIm] et [ATH][MIm]

Nous pouvons découper la synthèse de l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque en 3 étapes[93] (***Schéma II.57***) .

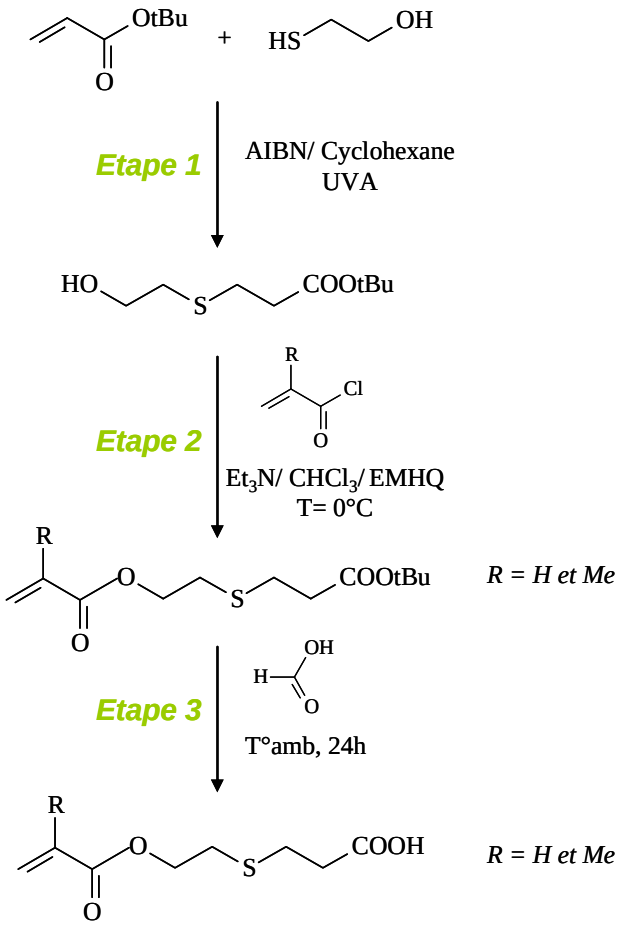


Schéma II.57 *: Préparation de l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque*

La quaternisation de la molécule d'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque à l'aide du N-méthylimidazole, devrait nous permettre d'obtenir [(M)ATH][MIm] de manière assez aisée (***Schéma II.58***).

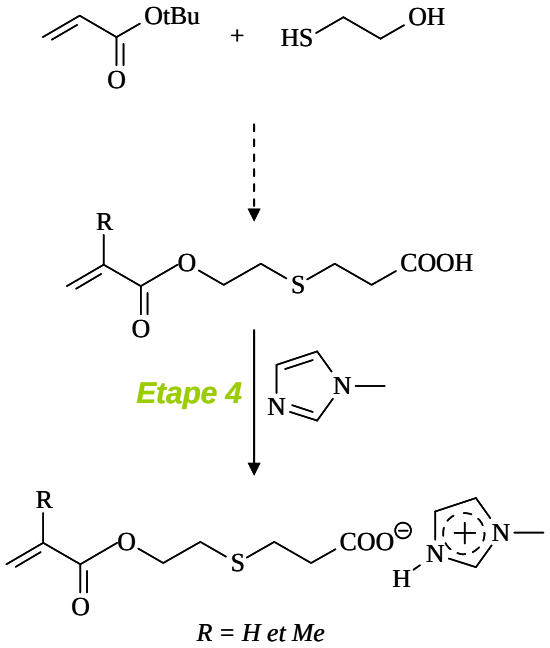


***Schéma II.58** : Etape de quaternisation permettant d'obtenir les monomères anioniques spécifiques [MATH][MIm] et [ATH][MIm]*

I.B.2.a. <u>Etape 1</u> : Préparation du 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle

Nous avons choisi de réaliser cette synthèse en modifiant le protocole initial : en effet, l'addition du 2-mercaptoéthanol sur l'acrylate de ter-butyle est une réaction radicalaire catalysée par l'AIBN (***Schéma II.59***).

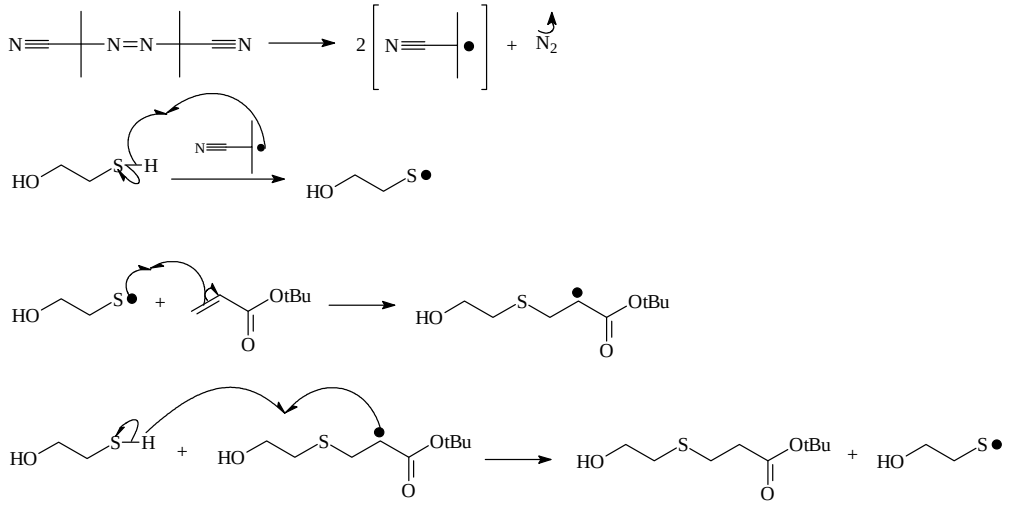


***Schéma II.59** : Mécanisme de l'addition radicalaire du 2-mercaptoéthanol sur l'acrylate de ter-butyle*

Nous avons choisi de réaliser cette réaction par chauffage classique bien qu'il soit également possible de l'effectuer sous UV [93].

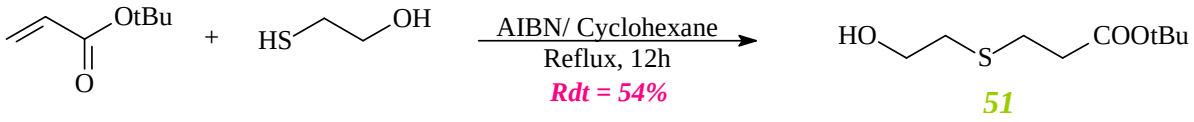


Schéma II.60 *: Préparation du 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle par addition radicalaire de 2-mercaptoéthanol sur l'acrylate de ter-butyle*

Bien que cette réaction permette d'obtenir uniquement le 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle, le rendement reste assez moyen (54%). L'addition radicalaire ne semble donc pas la meilleure solution pour obtenir ce composé.

Nous avons essayé d'augmenter le rendement en réalisant une addition de Michaël, en présence de triton B (hydroxyde de N-benzyltriméthyl ammonium) [95,96] avec les mêmes produits de départ que ceux utilisés lors du précédent essai (***Schéma II.61***).

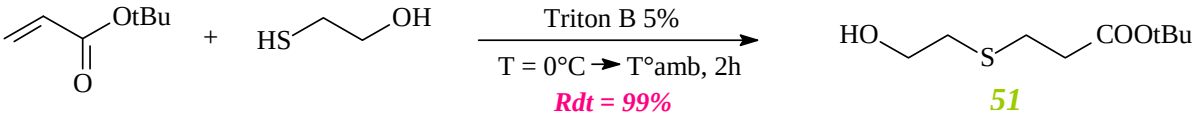
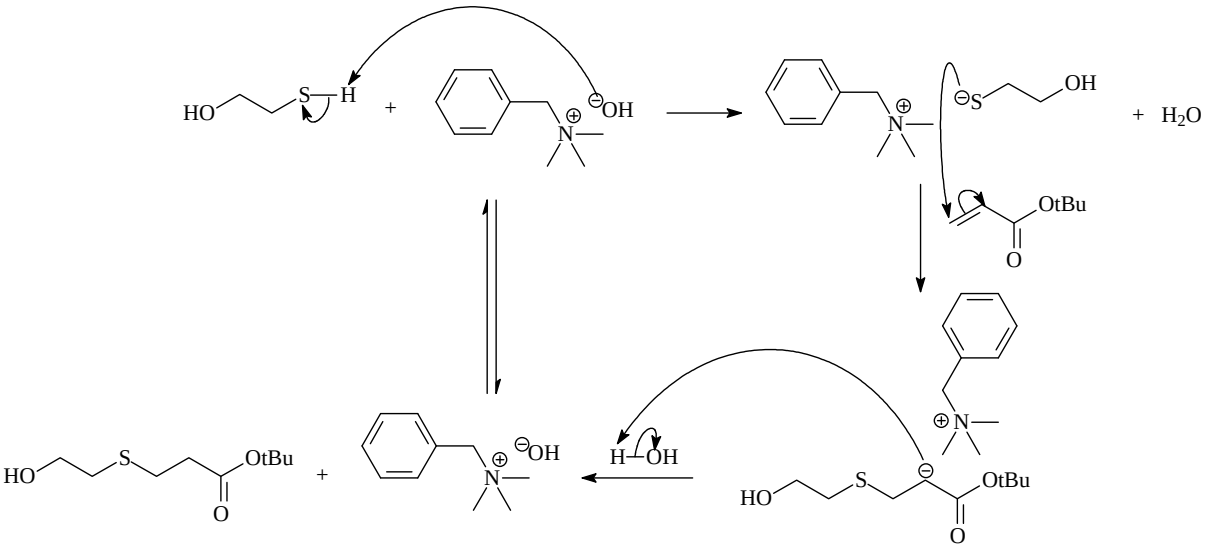


Schéma II.61 *: Addition de Michaël du 2-mercaptoéthanol sur l'acrylate de ter-butyle*

Cette réaction met en jeu le mécanisme suivant :



Ce protocole permet de synthétiser le 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle (***51***) avec un rendement quantitatif (99%). De plus, le produit obtenu après traitement ne présente aucune impureté et par conséquent ne nécessite pas de purification supplémentaire.

I.B.2.b. Etape 2 : Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-butyle

L'estérification du composé ***51*** est effectuée grâce au chlorure de (méth)acryloyle en présence de triéthylamine (***Schéma II.62***).

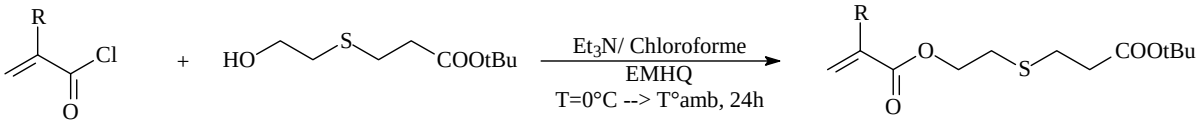


Schéma II.62 *: Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-butyle*

Le brut réactionnel est analysé par RMN ^{1}H et la présence du composé attendu est confirmée. Le produit de réaction est alors traité à l'aide d'une solution d'acide sulfurique concentrée (H_2SO_4, 6N) puis une extraction est effectuée à l'éther ; la phase organique est alors lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium pour neutraliser la solution. Le spectre RMN ^{1}H du produit final ne correspond plus à celui du produit souhaité : on obtient l'acide 6-hydroxy-4-thiahexanoïque (***Schéma II.63***).

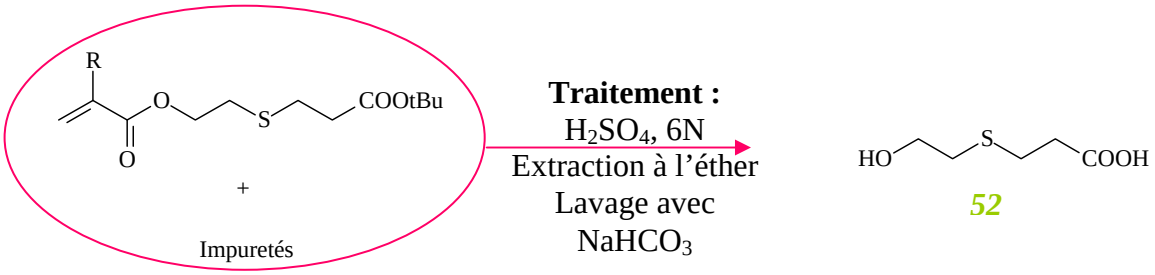


Schéma II.63 *: Traitement du brut réactionnel à l'acide sulfurique : formation de l'acide 6-hydroxy-4-thiahexanoïque (**52**)*

L'acidification du brut réactionnel à l'aide d' H_2SO_4 (6N) a entraîné l'hydrolyse des deux esters présents dans la molécule formée, donnant ainsi l'acide 6-hydroxy-4-thiahexanoïque (***52***). Par conséquent il faut éviter l'emploi d'un acide aussi fort lors du traitement du brut réactionnel pour ne plus faire face à ce genre de problème : pour notre deuxième essai nous avons choisi d'utiliser l'acide chlorhydrique dilué (HCl, 10%).

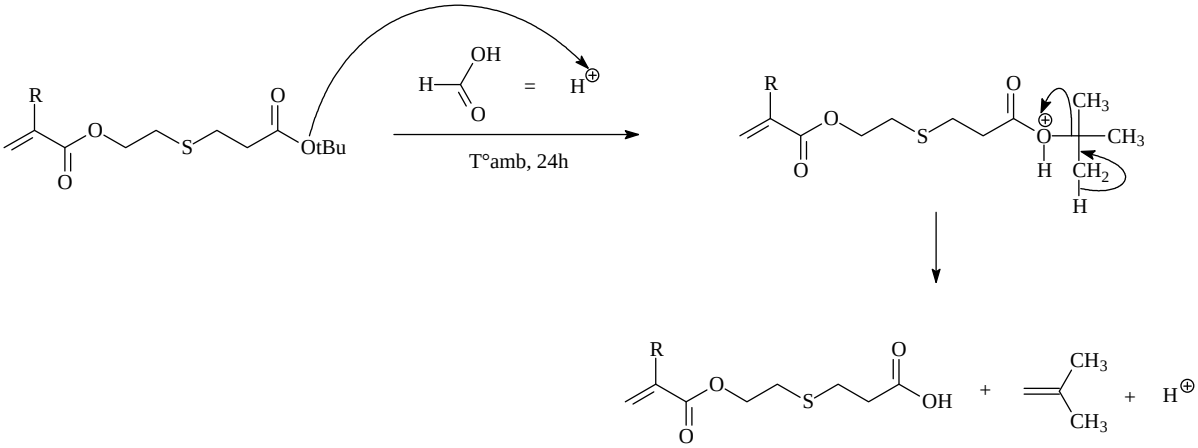
Ce choix s'avère concluant puisque après traitement du brut réactionnel et distillation du produit final pour éliminer les dernières traces de 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle qui n'avaient pas réagies, nous obtenons des rendements voisins de 70%, aussi bien pour le composé de type acrylique (***53***) que méthacrylique (***54***) (***Tableau II.12***).

N° Produit	R	Rdt (en %)	T°eb (en °C) / P (en mmHg)
53	H	*69*	96 / 2
54	Me	*76*	108 / 2

Tableau II.12 *: Résultats de l'estérification du 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle*

I.B.2.c. <u>Etape 3</u> : Préparation de l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque

L'hydrolyse des deux esters ter-butyliques obtenus à l'étape précédente a été réalisée par action de l'acide formique à 98%, sans solvant et sous agitation à température pendant 24h [87] (***Schéma II.64***).

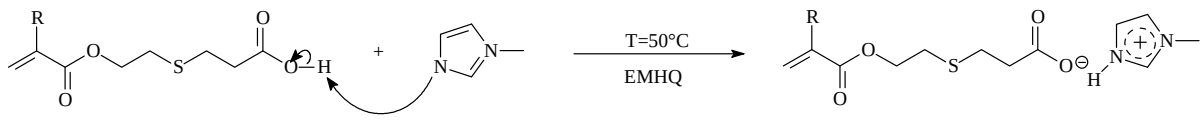


55 → *R = H* → ***Rdt = 49%***
56 → *R = Me* → ***Rdt = 52%***

Schéma II.64*: Mécanisme de déprotection des esters ter-butyliques*

I.B.2.d. Etape 4 : Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium

Pour réaliser la réaction acido-basique entre l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque et le N-méthylimidazole nous nous sommes inspirés des protocoles utilisés pour préparer le 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium et nous avons choisi des conditions de réaction relativement douces (***Schéma II.65***).

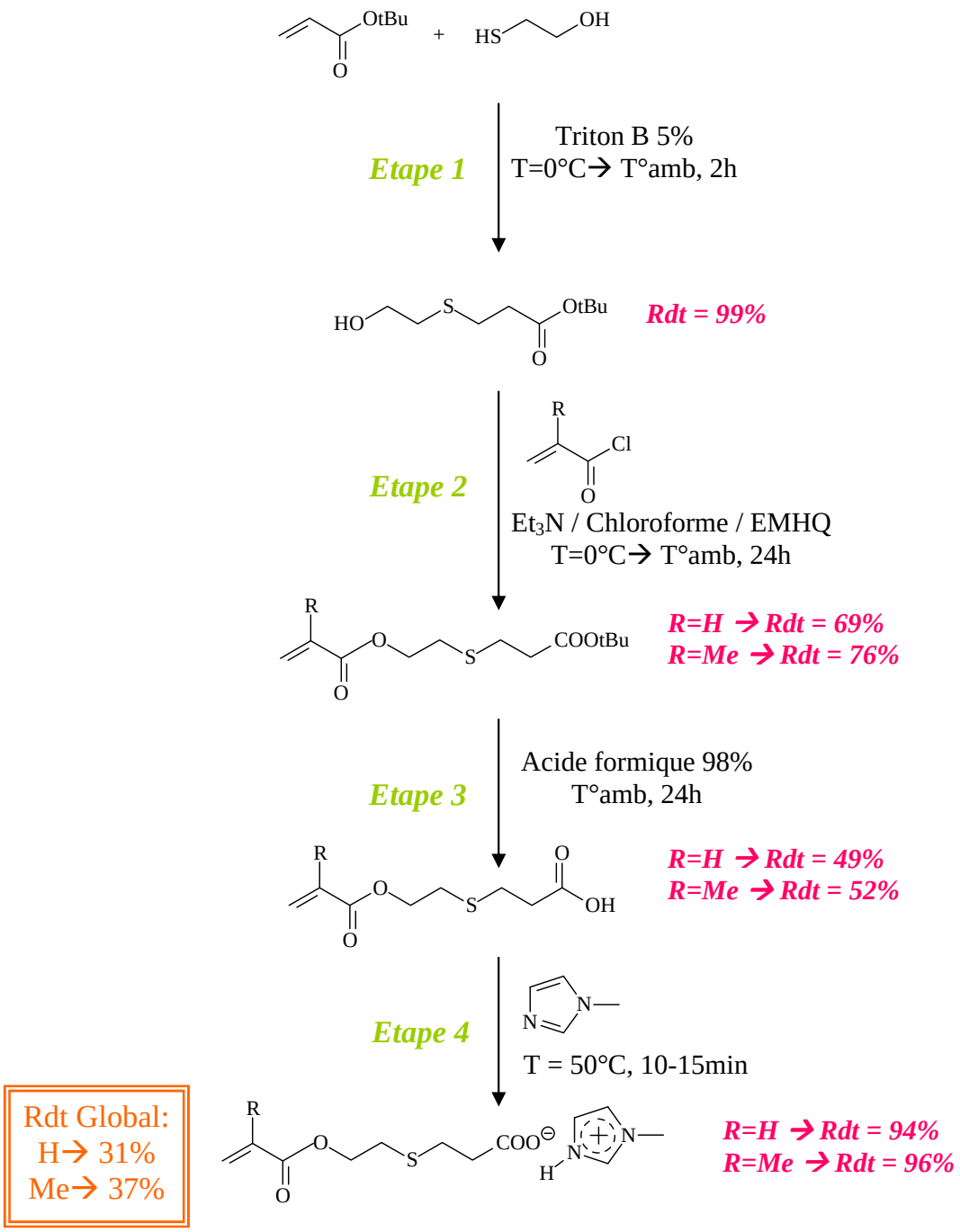


57 → *R=H* → ***Rdt = 94%***
58 → *R=Me* → ***Rdt = 96%***

Schéma II.65 *: Réaction acido-basique entre le N-méthylimidazole et l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque*

Le temps de réaction varie sensiblement selon le composé que l'on souhaite préparer. En effet un suivi par RMN^{1}H de la réaction nous a permis de déterminer que dans le cas du composé acrylique la réaction est totale au bout de 10 minutes de chauffage. Par contre pour obtenir une conversion totale des réactifs en liquide ionique de type méthacrylate, il faut 15 minutes d'agitation à 50°C. Après lavage du brut réactionnel, on obtient les composés ***57*** et ***58*** avec de bons rendements.

Nous sommes donc parvenus à mettre au point la synthèse de deux nouveaux monomères anioniques de type liquides ioniques possédant dans leur chaîne latérale un atome de soufre. Leur synthèse nécessite 4 étapes et présente un rendement total de 31% pour l'acrylate (***57***) et de 37% pour le méthacrylate (***58***) :


OtBu
O
+
HS
OH
Etape 1
Triton B 5%
T=0°C→ T°amb, 2h
HO
S
OtBu
O
Rdt = 99%
R
Cl
O
Etape 2
Et3N / Chloroforme / EMHQ
T=0°C→ T°amb, 24h
R
O
S
COOtBu
O
R=H → Rdt = 69%
R=Me → Rdt = 76%
Etape 3
Acide formique 98%
T°amb, 24h
R
O
S
O
OH
O
R=H → Rdt = 49%
R=Me → Rdt = 52%
Etape 4
N
N
T = 50°C, 10-15min
R
O
S
COO⊖
N
N
H
O
R=H → Rdt = 94%
R=Me → Rdt = 96%
Rdt Global:
H→ 31%
Me→ 37%

II. Synthèse de liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium à partir d'acide acrylique : VOIE 2

Parallèlement à la préparation de monomères liquides ioniques précurseurs de polymères électrolytes, nous nous sommes également intéressés à la synthèse de liquides ioniques plus classiques, en utilisant l'acide acrylique comme composé de départ.
L'objectif principal de ces travaux de recherche est de mettre au point un protocole de synthèse permettant d'obtenir de manière simple et rapide de nouveaux liquides ioniques.

II.A. Synthèse "one-pot" en deux étapes : utilisation d'acides fluorés

II.A.1. Méthode 1: Réaction à 50°C

Dans la littérature, il est maintes fois reporté le coût élevé de la préparation de liquides ioniques. Ceci est notamment dû aux synthèses multi étapes ainsi qu'à l'introduction de contre-ions spéciaux (type $^-NTf_2$, $^-OSO_2CF_3$,…).
Afin de remédier à ce problème, nous avons imaginé une réaction de type "one-pot" mettant en jeu l'acide acrylique, le N-méthylimidazole ainsi qu'un acide fluoré (HBF_4, HPF_6 ou $HNTf_2$).
Ce protocole doit permettre de réaliser les deux étapes nécessaires à la formation d'un liquide ionique (quaternisation et introduction/métathèse du contre-ion) dans un seul réacteur sans effectuer de traitement entre les deux réactions.
L'addition du N-méthylimidazole sur l'acide acrylique (réaction de Michaël) doit conduire à la formation d'un zwitterion possédant un cation imidazolium et un anion carboxylate.

Zwitterion [97]: n.m.
Composé neutre possédant en nombre égal des charges électriques formelles d'une unité et de signes opposés.
De l'allemand *zwitter* qui signifie "hermaphrodite" ; l'expression "ion hermaphrodite" a d'ailleurs été anciennement utilisée pour désigner ce type de composé.
L'usage de ce terme est généralement restreint aux composés portant des charges sur des atomes qui ne sont pas adjacents.

Enfin l'ajout d'acide fluoré devrait permettre la transformation du carboxylate en acide carboxylique ainsi que l'introduction d'un contre-ion atypique (BF_4^-, PF_6^- ou $^-NTf_2$) (***Schéma II.66***).

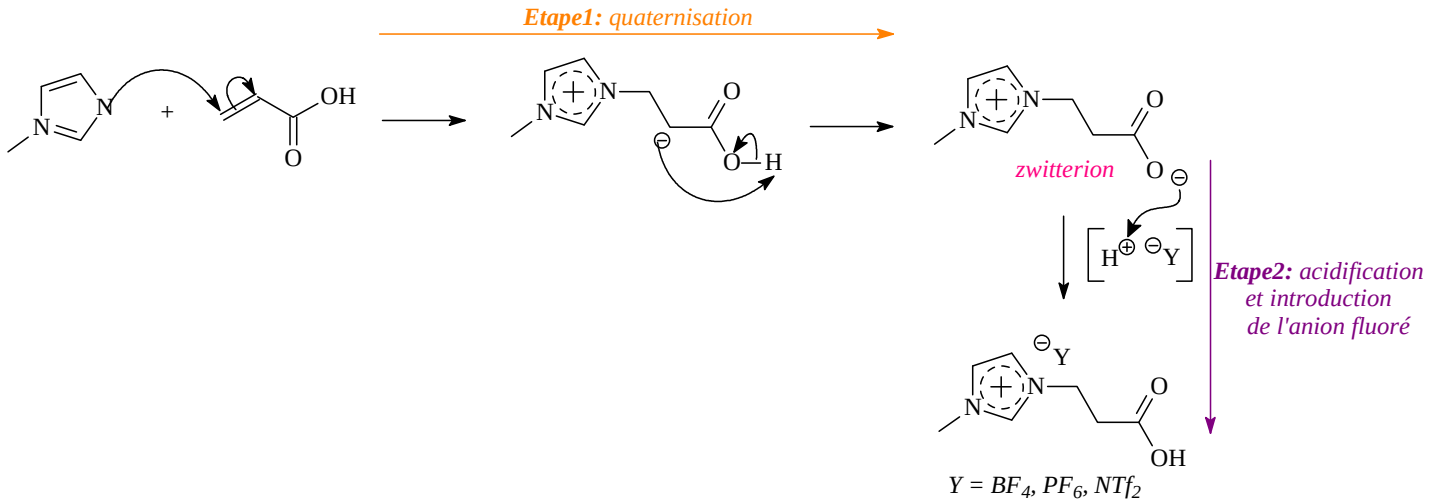


Schéma II.66 *: Réaction et mécanisme proposés permettant d'obtenir de nouveaux liquides ioniques*

Nous avons donc tenté la réaction décrite en introduisant dans le réacteur dans l'ordre suivant (***Schéma II.67***) :

- le N-méthylimidazole,
- l'acide acrylique,
- l'acide fluoré (HBF_4 48% dans l'eau, HPF_6 60% dans l'eau et $HN(SO_2CF_3)_2$ >99%).

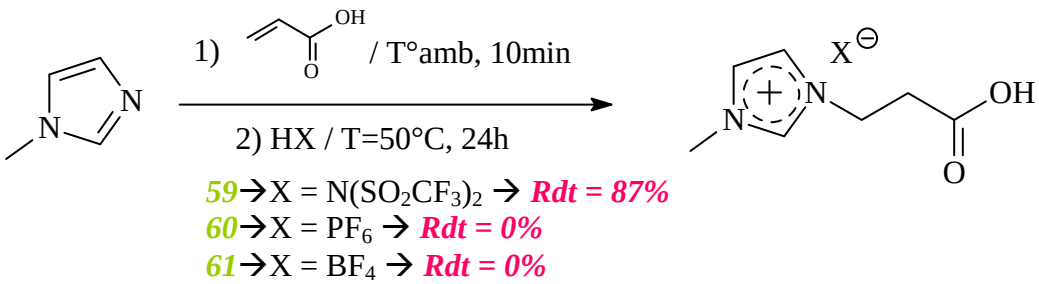


Schéma II.67 *: Résultats de la réaction entre le Nméthylimidazole, l'acide acrylique et un acide libre fluoré*

Les résultats obtenus diffèrent selon l'acide fluoré utilisé.

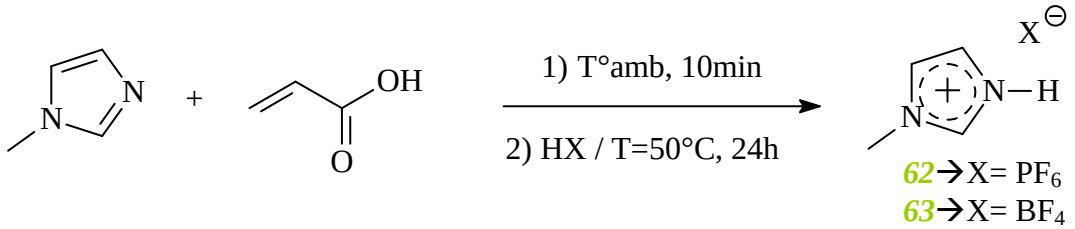
Dans le cas de $HN(SO_2CF_3)_2$ on parvient à synthétiser le liquide ionique correspondant ; la structure du composé obtenu est confirmée par l'analyse RMN^{1}H :

- disparition du motif acrylique situé aux alentours de 6ppm,
- apparition de deux triplés à 4,35ppm et 2,81ppm correspondants à la création d'une chaîne carbonée composée de deux $-CH_2-$,
- modification des déplacements chimiques correspondants à la partie imidazole (7,23ppm , 7,35ppm et 8,58ppm au lieu de 6,92ppm , 6,96ppm et 7,62ppm) démontrant la formation de l'entité imidazolium,
- enfin la présence d'un singulet à 10,35ppm sur le spectre indique que nous sommes toujours en présence d'un acide carboxylique.

Dans le cas de HBF_4 et de HPF_6, les liquides ioniques visés ne sont pas obtenus, même en prolongeant le temps de réaction de 24h supplémentaires :

- le massif de pics représentant l'acide acrylique est toujours présent même au bout de 48h de réaction ainsi que le signal à 10,32ppm correspondant au proton de l'acide carboxylique,
- cependant on observe une modification des signaux correspondants à l'imidazole qui prouve qu'il y a quand même eu quaternisation du N-méthylimidazole en imidazolium.

De ces observations, on peut déduire que l'acide acrylique n'intervient pas comme prévu dans la réaction. Par contre le N-méthylimidazole et l'acide fluoré réagissent ensemble pour donner un composé de type imidazolium :



II.A.2. Etude de l'influence de l'ordre d'introduction des composés dans le réacteur

Pour connaître l'impact de l'ordre d'introduction des réactifs sur le résultat de la réaction, nous avons réalisé divers essais en faisant varier ce facteur :

- *Ordre 1* : N-méthylimidazole (MIM), acide acrylique (AA), acide fluoré (AF),
- *Ordre 2* : MIM, AF, AA

- *Ordre 3* : AA, AF, MIM

Dans chaque cas, on procède de la même façon :

- introduction des 2 premiers réactifs,
- agitation à température ambiante pendant 10min,
- ajout du 3ème réactif,
- agitation à T=50°C pendant 24h.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Essai N°	**Ordre**	**Acide fluoré employé**	**Formation du LI désiré**	**Rendement (en %)**
1	1	$HN(SO_2CF_3)_2$	oui	***87***
2	1	HBF_4	non	***X***
3	1	HPF_6	non	***X***
4	2	$HN(SO_2CF_3)_2$	oui	***88***
5	2	HBF_4	non	***X***
6	2	HPF_6	non	***X***
7	3	$HN(SO_2CF_3)_2$	oui	***85***
8	3	HBF_4	non	***X***
9	3	HPF_6	non	***X***

On peut donc constater que l'inversion de l'ordre d'introduction des réactifs dans la réaction n'a pas d'impact sur le résultat obtenu :

- l'utilisation du bis(trifluorométhanesulfone)imide permet dans tous les cas d'obtenir le liquide ionique désiré avec des rendements sensiblement égaux,
- pour HBF_4 et HPF_6, quel que soit l'ordre d'addition, on obtient un composé imidazolium possédant BF_4^- ou PF_6^- comme contre-ion.

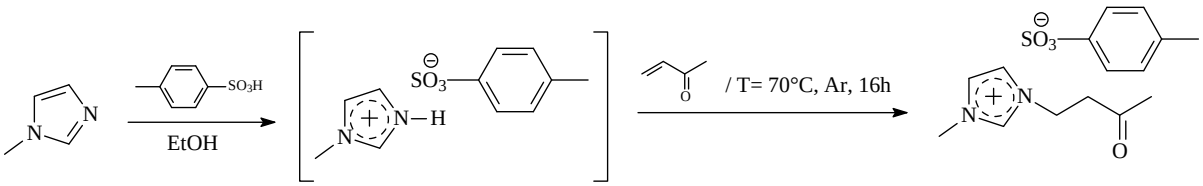
II.A.3. Méthode 2 : Réaction à 70°C

Une publication rapporte une réaction présentant quelques similitudes avec celle que nous tentons de réaliser [98]:

- c'est une réaction "one-pot" de type Michaël

- les réactifs : un composé aminé (pyridine, imidazole…), un composé α,β-insaturé (méthylvinylcétone) et un acide fort (acide paratoluènesulfonique)

Le protocole proposé pour cette réaction est différent de celui que nous avons utilisé :



Dans un premier temps les auteurs préparent le cation imidazolium en faisant réagir le N-méthylimidazole et l'acide fort, puis ils réalisent l'addition de Michaël en ajoutant dans le milieu la méthylvinylcétone et chauffent le tout à 70°C sous atmosphère inerte pendant 16h.

Les trois produits de départ de cette réaction ne sont pas employés en quantité équimolaire :

- le N-méthylimidazole est en excès par rapport à l'acide paratoluènesulfonique,
- la méthylvinylcétone est introduite en quantité plus élevée que les deux autres composés.

Bien qu'aucun mécanisme ne soit proposé pour cette réaction, nous pouvons supposer que :

- le produit résultant de la quaternisation du N-méthylimidazole à l'aide de l'acide ne réagit pas directement sur la méthylvinylcétone,
- le N-méthylimidazole en excès s'additionne sur la double liaison de la méthylvinylcétone pour former un composé zwitterionique,
- le zwitterion obtenu réagit avec le composé ionique obtenu lors de la première quaternisation, permettant ainsi d'obtenir le liquide ionique désiré (***Schéma II.68***)

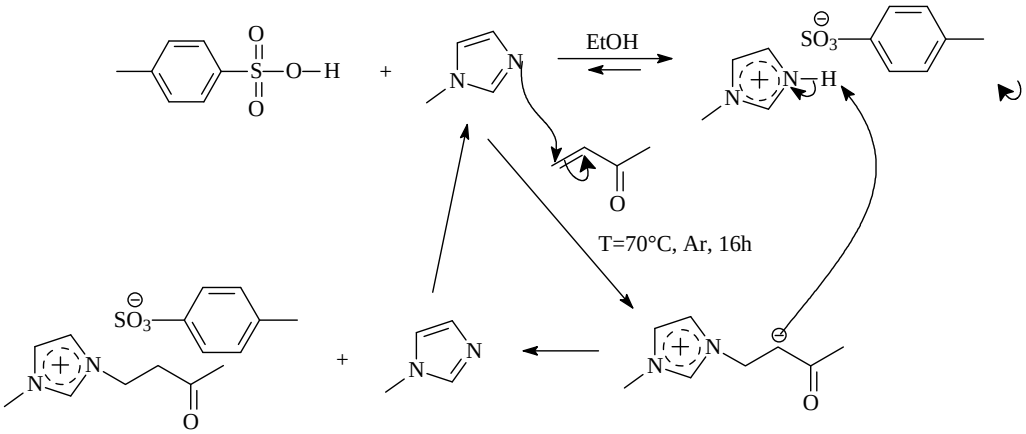
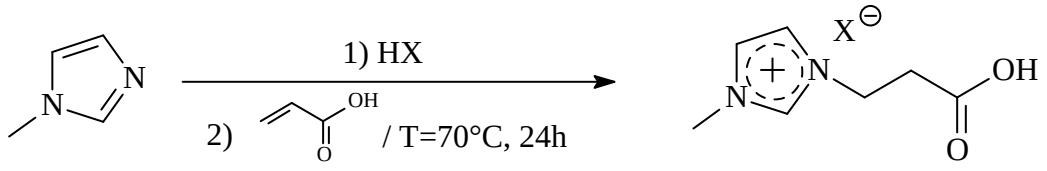


Schéma II.68*: Mécanisme de la réaction "one-pot" d'addition de Michaël*

II.A.3.a. Réaction en présence d'eau

Nous avons modifié le protocole précédent en tenant compte des données recueillies. La réaction est effectuée à 70°C et les réactifs sont introduits selon l'*ordre 2* défini plus haut (***Schéma II.69***).



60 → X=PF_6 → ***Rdt= 38%***
61 → X=BF_4 → ***Rdt= 33%***

Schéma II.69 *: Synthèse des liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium*

En augmentant la température de réaction et en modifiant légèrement les proportions des réactifs de départ nous sommes parvenus à synthétiser les deux liquides ioniques ciblés. Au bout de 24h de chauffage la réaction n'évolue plus mais n'est pas totale ce qui explique les rendements assez faibles obtenus.

Contrairement au bis(trifluorométhanesulfone)imide, HBF_4 et HPF_6 ne sont pas purs et sont dilués dans l'eau. Par conséquent la présence d'eau pourrait être le facteur limitant de la réaction.

Pour vérifier si c'est le cas, nous avons réalisé la même réaction mais en procédant à l'élimination de l'eau présente dans le milieu avant l'addition de l'acide acrylique.

II.A.3.b. Réaction en conditions anhydres

Il existe plusieurs façons d'éliminer l'eau présente dans un milieu (évaporation à pression réduite, séchage à l'aide d'un composé hygroscopique…) cependant nous avons préféré mettre au point une méthode originale utilisant les micro-ondes.

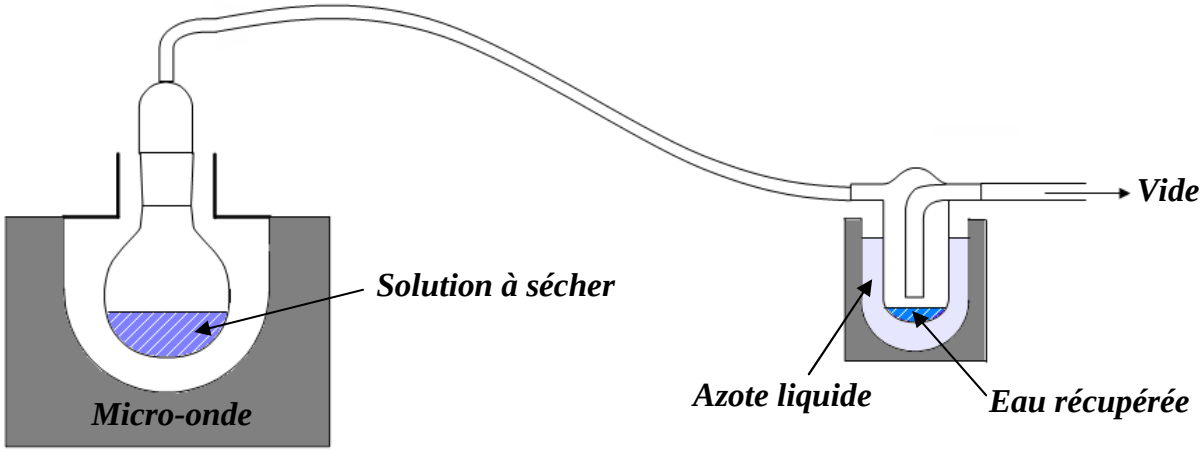
En effet les méthodes traditionnelles présentent dans notre cas des inconvénients majeurs :
- *temps de séchage très long* : même si l'évaporation à pression réduite permet de diminuer la température d'ébullition de l'eau, le temps de séchage peut être très long (de 8 à 48h)

- *traitement intermédiaire* : le séchage à l'aide d'un sulfate nécessite la dissolution du produit dans un solvant organique ainsi qu'une étape de filtration et d'élimination du solvant organique par pression réduite, qui ne correspond pas au concept de réaction "one-pot"

L'utilisation de micro-ondes permet d'éviter ces deux inconvénients :

- en effet le séchage peut s'effectuer directement dans le réacteur sans ajout de solvant organique ou bien de manipulations supplémentaires,
- les molécules d'eau étant très polaires elles sont très sensibles aux variations de champs des micro-ondes et vont donc atteindre leur point d'ébullition très rapidement

Nous avons mis au point le montage suivant :



Le réacteur contenant le produit à sécher est placé dans la cavité du micro-onde. Il est relié à un piège qui permet de récupérer l'eau évaporée en refroidissant les vapeurs à l'aide d'azote liquide. L'ensemble du montage est placé sous vide ce qui entraîne une diminution de la température d'ébullition de l'eau.

Ce procédé nous permet de sécher le produit désiré en seulement quelques minutes (le temps de séchage dépend de la quantité d'eau à éliminer).

La réaction entre le N-méthylimidazole et les acides fluorés est immédiate. Elle est très vive et ne nécessite aucun chauffage ou activation particulière. Au fur et à mesure de l'ajout on voit se former dans le milieu un précipité déliquescent.

Le produit est alors séché au micro-onde (5min, Pmax=150W, T=100°C) ce qui nous permet de récupérer uniquement la poudre déliquescente décrite plus haut.

L'acide acrylique est alors lentement ajouté dans le milieu et le tout est chauffé à 70°C pendant 24h (***Schéma II.70***).

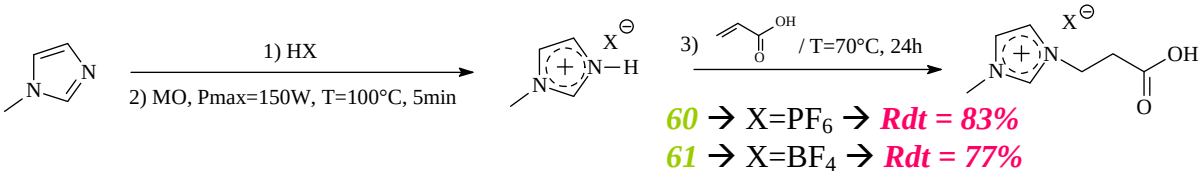


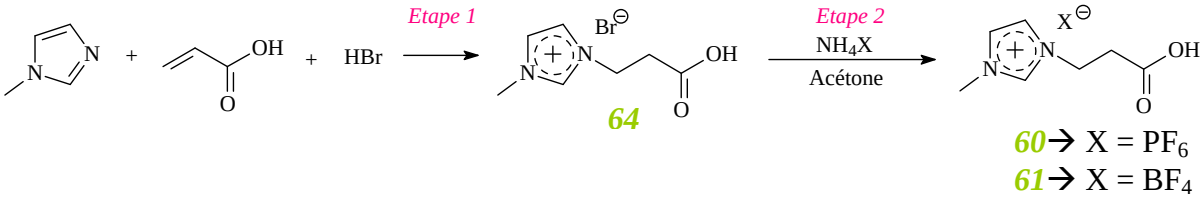
***Schéma II.70** : Synthèse des liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium*

Cette modification dans le protocole nous permet d'obtenir les liquides ioniques attendus avec de bons rendements. De plus cela valide notre hypothèse selon laquelle la présence d'eau dans le milieu est un facteur limitant de la réaction.

HPF_6 et HBF_4, même si ils sont très réactifs, présentent l'inconvénient d'être très corrosifs. Sous certaines conditions (chauffage à température élevée, en présence d'eau) ils se décomposent en HF qui est un produit particulièrement dangereux. Lors d'une manipulation, nous avons pu observer ce phénomène : les parois d'un réacteur en verre ont été attaquées par une petite quantité d'acide formé.

II.B. Synthèse en quatre étapes de type "one-pot" : utilisation d'acide bromhydrique et de sels d'ammonium

Pour éviter ce genre d'inconvénient, nous avons souhaité mettre au point une autre méthode de synthèse de ces liquides ioniques, qui ne nécessite pas l'emploi de HPF_6 ou HBF_4, représentée par le schéma ci-dessous :



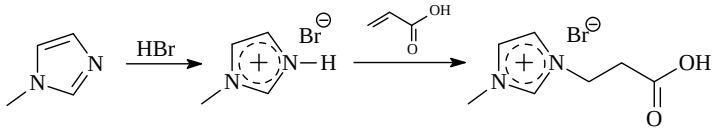
Cette synthèse nécessite une étape supplémentaire par rapport à la précédente méthode :

- **Etape 1** : préparation du liquide ionique possédant Br^- comme contre-ion (utilisation de HBr à la place d'un acide fluoré),
- **Etape 2** : métathèse du contre-ion dans l'acétone en employant un sel d'ammonium.

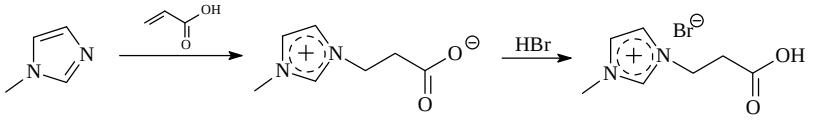
II.B.1. Etape 1: Préparation du bromure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium

Le composé ***64*** pourrait être obtenu de trois façons différentes :

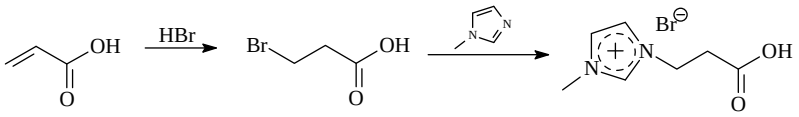
- *Méthode 1 :*



- *Méthode 2 :*



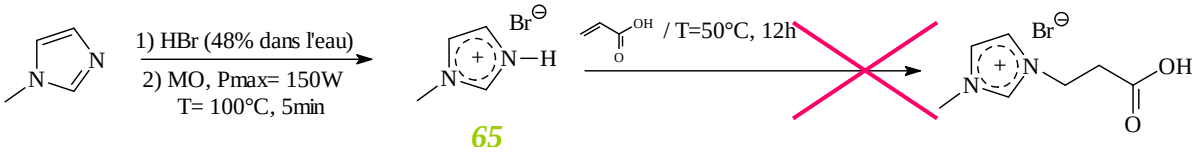
- *Méthode 3 :*



Nous avons testé ces trois méthodes en utilisant à chaque fois une quantité équimolaire de chaque réactif.

II.B.1.a. Méthode 1

On réalise la réaction multi-étapes suivante :



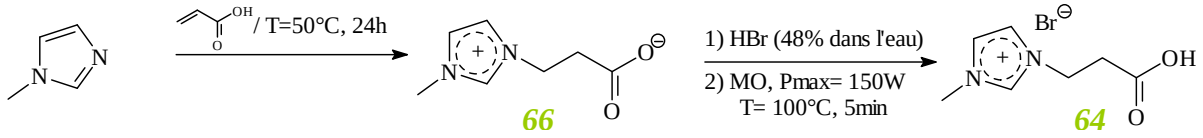
La formation du bromure de N-méthylimidazolium s'opère instantanément lors de l'ajout de HBr sur le N-méthylimidazole et est vérifiée par l'analyse du spectre RMN^{1}H :

- disparition des pics caractéristiques du N-méthylimidazole (7,38ppm/ 7,01ppm/ 6,86ppm/ 3,64ppm)
- apparition de ceux d'un composé de type imidazolium (8,74ppm/ 7,46ppm/ 7,46ppm/ 3,89ppm).

Une fois l'addition terminée, l'eau présente dans le milieu est évaporée au micro-onde puis l'acide acrylique est introduit dans le réacteur. Au cours des 24h d'agitation à 70°C on effectue plusieurs prélèvements à intervalles réguliers afin de suivre l'évolution de la réaction. Cependant on ne note aucun changement sur les divers spectres RMN^{1}H du produit brut effectués (on observe toujours la présence du massif de pics représentant le composé acrylique ainsi que ceux du composé intermédiaire : le bromure de N-méthylimidazolium).
Il semblerait donc que la réaction entre ces deux composés ne soit pas réellement favorisée. Ceci est sans doute dû au fait que le composé obtenu à la 1ère étape (le bromure de N-méthylimidazolium) est un composé très stable qui n'est pas un assez bon groupe partant pour réaliser une addition de type Michaël sur l'acide acrylique.

II.B.1.b. Méthode 2

Nous avons donc poursuivi nos essais en tentant une autre méthode de synthèse. Cette fois on fait d'abord réagir le N-méthylimidazole et l'acide acrylique pour former un zwitterion, puis on additionne l'acide bromhydrique :



La formation du composé intermédiaire (le zwitterion) est validée par le spectre RMN^{1}H effectué :

- les pics caractéristiques du N-méthylimidazole ont disparu et laissé place à ceux d'un composé de type imidazolium (9,38ppm/ 7,78ppm/ 7,69ppm/ 3,85ppm),
- on note la disparition du motif acrylique situé aux alentours de 6ppm au profit de deux triplés (à 4,27ppm et 2,59ppm) correspondant aux hydrogènes situés sur la chaîne latérale formée,
- le pic à 12-13ppm représentant l'atome d'hydrogène de l'acide carboxylique a également disparu.

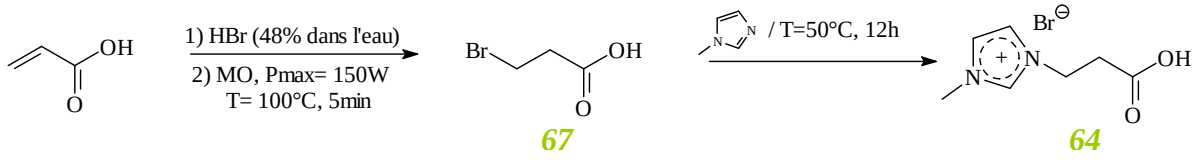
L'ajout d'HBr (48% dans l'eau) entraîne une augmentation de la température du milieu et le dégagement d'une fumée blanche (vapeur d'eau). La réaction est immédiate et la formation du liquide ionique bromé validée par le spectre RMN^{1}H. Le spectre est identique à celui du composé intermédiaire mises à part les deux observations suivantes :

- le pic à 12,1ppm correspondant à l'hydrogène de l'acide carboxylique est réapparu

- les déplacements du cation imidazolium ont changé (8,57ppm/ 7,30ppm/7,20ppm/3,69ppm) indiquant qu'il y a bien eu changement de contre-ion

II.B.1.c. Méthode 3

Cette dernière méthode est également très intéressante. Sa mise en œuvre est plutôt classique puisque dans un premier temps on prépare la chaîne latérale en introduisant un nucléofuge (Br) via une addition de Michaël sur la double liaison du composé acrylique. Par la suite le N-méthylimidazole ajouté dans le milieu va substituer Br et ainsi nous permettre d'obtenir le liquide ionique bromé requis :

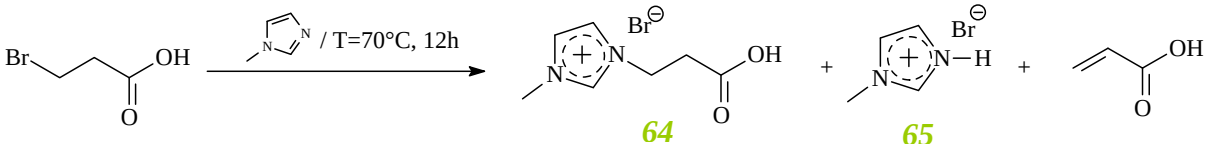


La formation de l'acide 3-bromopropionique s'effectue en additionnant HBr sur l'acide acrylique, en agitant le tout à température ambiante pendant quelques heures. L'eau présente dans le milieu est éliminée par séchage au micro-onde ce qui nous permet d'obtenir une poudre blanche. L'aspect du composé obtenu prouve qu'il y a bien eu réaction et la structure du composé désiré est validée par le spectre RMN^{1}H :

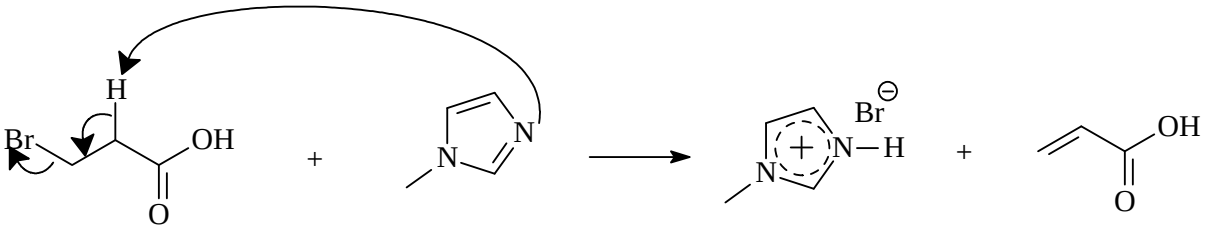
- disparition du motif acrylique aux alentours de 6ppm,
- apparition de deux triplés (à 3,58ppm et 2,99ppm) correspondants aux 4 protons de la chaîne carbonée formée.

L'addition du N-méthylimidazole à l'acide 3-bromopropionique (***67***) nous permet d'obtenir le bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium (***64***) après 12h d'agitation à 50°C.

Nous avons également tenté d'effectuer cette substitution nucléophile en chauffant le milieu à une température plus élevée (70°C), le résultat est différent de celui obtenu précédemment :



On observe la formation du bromure de N-méthylimidazolium ainsi que de l'acide acrylique. Ces deux composés proviennent d'une réaction parasite rendue possible grâce à la température plus élevée du milieu :



II.B.2. Etape 2 : Métathèse du contre-ion

Afin d'obtenir les liquides ioniques fluorés, nous procédons à un échange de contre-ion à l'aide d'un sel d'ammonium (NH_4PF_6 et NH_4BF_4) en présence d'acétone (***Schéma II.71***). Nous avons déjà employé une méthode similaire pour effectuer la métathèse du contre-ion des monomères liquides ioniques.

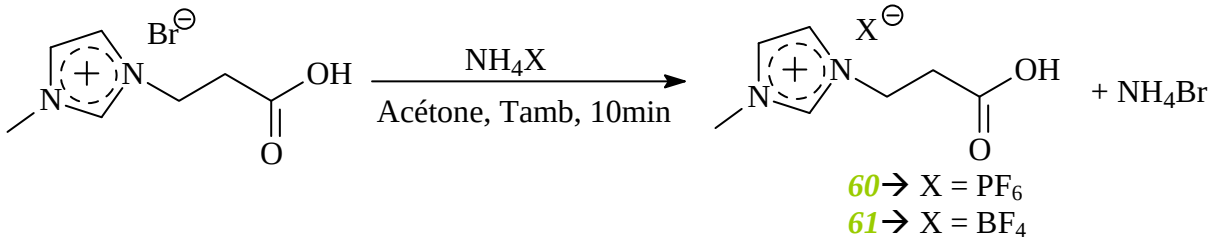
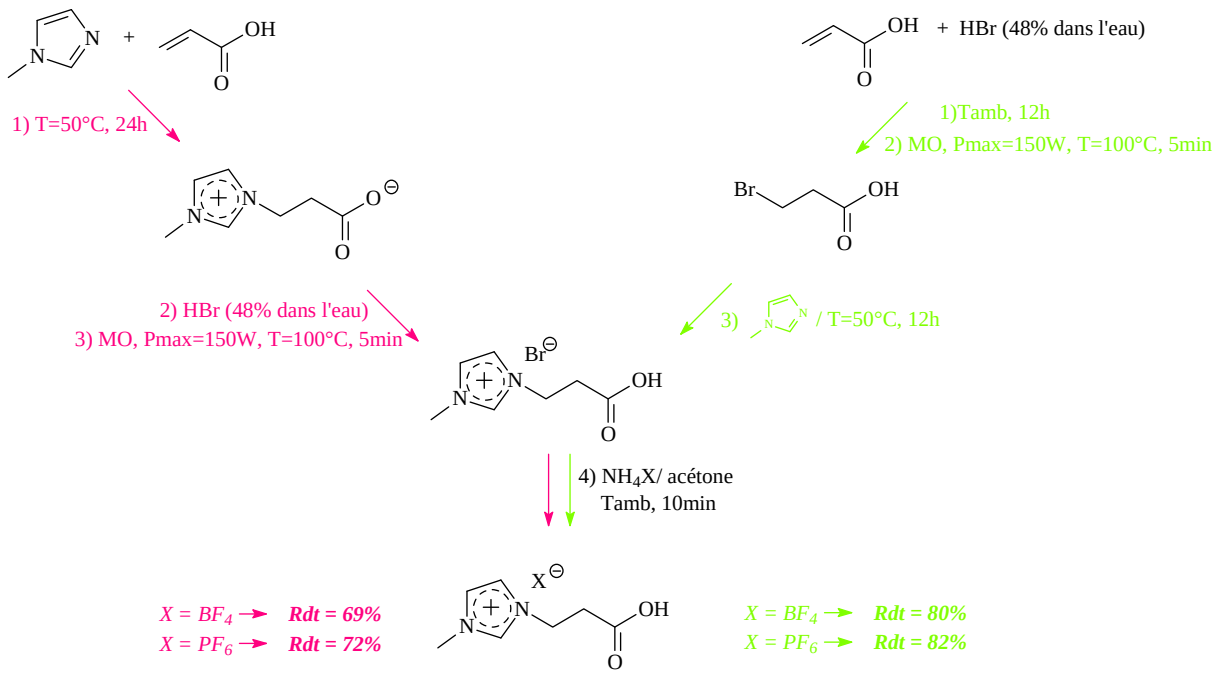


***Schéma II.71**: Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel d'ammonium*

La réaction est très rapide et très efficace : au bout de quelques minutes après l'ajout du sel d'ammonium un précipité blanc apparaît dans le réacteur. La poudre formée est en fait le bromure d'ammonium qui est totalement insoluble dans l'acétone. Ainsi il est possible de séparer le sous-produit formé (NH_4Br) de la solution contenant le liquide ionique, par simple filtration. L'acétone est ensuite évaporée pour nous permettre d'obtenir le liquide ionique fluoré correspondant.

Nous avons donc mis au point une alternative à la première méthode de synthèse nécessitant l'emploi d'acides fluorés. Cet enchaînement de réaction peut être effectué dans le même réacteur sans traitement ou purification entre chaque étape. Cependant comme précédemment, il faut procéder à une élimination de l'eau après l'emploi de l'acide bromhydrique.

Le schéma suivant récapitule les différentes étapes de synthèses pour les deux méthodes utilisées et donne également les différents rendements de réaction :

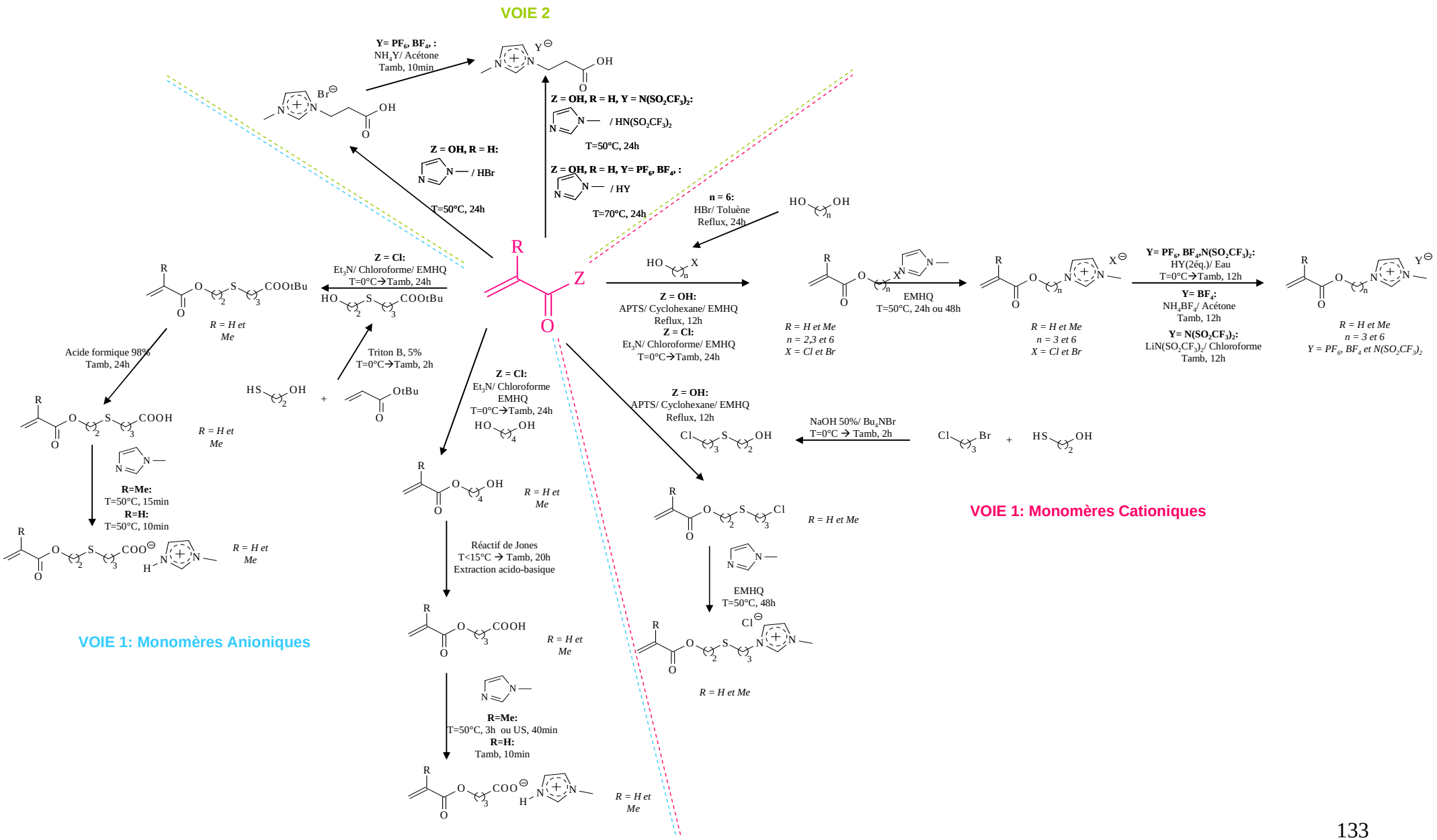


Conclusion

Nous sommes donc parvenus à synthétiser divers liquides ioniques à partir de composés (méth)acryliques :

- des monomères liquides ioniques, cationiques ou anioniques, possédant ou non un atome de soufre dans leur chaîne latérale (**Voie 1**),
- des liquides ioniques présentant une chaîne latérale terminée par une fonction acide carboxylique et possédant des contre-ions fluorés comme PF_6, BF_4 et $N(SO_2CF_3)_2$ ou halogénés (Br) (**Voie 2**).

Le schéma général suivant, regroupe l'ensemble des liquides ioniques synthétisés :


VOIE 2
Y= PF6, BF4, :
NH4Y/ Acétone
Tamb, 10min
Z = OH, R = H, Y = N(SO2CF3)2:
/ HN(SO2CF3)2
T=50°C, 24h
Z = OH, R = H:
/ HBr
T=50°C, 24h
Z = OH, R = H, Y= PF6, BF4, :
/ HY
T=70°C, 24h
n = 6:
HBr/ Toluène
Reflux, 24h
Z = Cl:
Et3N/ Chloroforme/ EMHQ
T=0°C→Tamb, 24h
Z = OH:
APTS/ Cyclohexane/ EMHQ
Reflux, 12h
Z = Cl:
Et3N/ Chloroforme/ EMHQ
T=0°C→Tamb, 24h
R = H et Me
n = 2,3 et 6
X = Cl et Br
EMHQ
T=50°C, 24h ou 48h
R = H et Me
n = 3 et 6
X = Cl et Br
Y= PF6, BF4,N(SO2CF3)2:
HY(2éq.)/ Eau
T=0°C→Tamb, 12h
Y= BF4:
NH4BF4/ Acétone
Tamb, 12h
Y= N(SO2CF3)2:
LiN(SO2CF3)2/ Chloroforme
Tamb, 12h
R = H et Me
n = 3 et 6
Y = PF6, BF4 et N(SO2CF3)2
Acide formique 98%
Tamb, 24h
Triton B, 5%
T=0°C→Tamb, 2h
Z = Cl:
Et3N/ Chloroforme
EMHQ
T=0°C→Tamb, 24h
Z = OH:
APTS/ Cyclohexane/ EMHQ
Reflux, 12h
NaOH 50%/ Bu4NBr
T=0°C → Tamb, 2h
R = H et Me
R=Me:
T=50°C, 15min
R=H:
T=50°C, 10min
Réactif de Jones
T<15°C → Tamb, 20h
Extraction acido-basique
EMHQ
T=50°C, 48h
R=Me:
T=50°C, 3h ou US, 40min
R=H:
Tamb, 10min
VOIE 1: Monomères Cationiques
VOIE 1: Monomères Anioniques

CHAPITRE III : Analyses et applications des monomères liquides ioniques synthétisés

Introduction

Les liquides ioniques, décrits dans le chapitre précédent, possèdent des groupements fonctionnels particuliers les différenciant des liquides ioniques "traditionnels": ces composés n'ayant jamais été étudiés, il n'existe aucune base de données les concernant.

Dans ce troisième chapitre nous présenterons différentes propriétés physico-chimiques de ces nouveaux liquides ioniques ainsi que des applications possibles.

Nous présenterons donc successivement :

- la viscosité et les points de fusion des différents monomères liquides ioniques synthétisés,
- les propriétés thermodynamiques des monomères liquides ioniques,
- l'activité catalytique des monomères liquides ioniques cationiques de 1ère et 2ème Génération,
- la préparation de (co)polymères à partir de monomères cationiques de 1ère Génération ainsi que de monomères anioniques, qui pourraient devenir de potentiels polymères électrolytes, et la détermination de leur masse molaire par HPLC.

I. Viscosité et point de fusion

Les différents monomères liquides ioniques que nous avons synthétisés se présentent sous deux formes : solide et liquide.

I.A. Cas des solides : détermination du point de fusion

Dans le cas des solides, nous avons déterminé leur point de fusion à l'aide d'un banc de Köfler ; ces derniers sont regroupés dans le tableau suivant (***Tableau III.1***) :

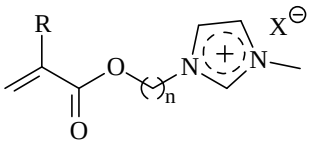
N° produit				Point de fusion (en °C)
	n	R	X	
15	3	Me	Cl	117
14	3	Me	Br	103
21	3	Me	BF4	73
20	3	Me	PF6	60

***Tableau III.1**: Points de fusion des monomères ioniques solides*

Les points de fusion des composés possédant un contre-ion de type halogène (Cl et Br) dépassent légèrement les 100°C. D'après la définition stricte du liquide ionique –un sel organique possédant un point de fusion inférieur à 100°C- ces derniers ne devraient pas faire partie de cette catégorie. Cependant comme l'écart est vraiment très faible nous les considèrerons tout de même comme des liquides ioniques.

I.B. Cas des liquides: détermination de la viscosité

Dans le cas des liquides, nous nous sommes intéressés à leur viscosité. Cette caractéristique a une importance particulière notamment lors de l'utilisation des liquides ioniques en tant que solvant. En effet une viscosité plus faible facilite l'utilisation du composé et permet une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel qui est indispensable pour les échanges de chaleur.

De plus, lorsque le liquide ionique est utilisé comme électrolyte, il existe d'après la littérature une corrélation entre sa viscosité et sa conductivité ionique: de manière générale la conductivité du liquide augmente lorsque sa viscosité diminue.

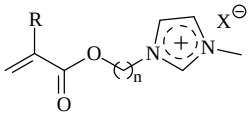
Par conséquent connaître la viscosité de nos monomères liquides ioniques nous permettrait de mieux appréhender leur possible conductivité ionique.

Pour réaliser ces mesures il existe différents viscosimètres et microviscosimètres de Ubbelohde disponibles et qui doivent être sélectionnés en fonction :

- de la quantité de liquide ionique disponible (les mesures effectuées avec un viscosimètre nécessitent environ 15ml de liquide, contre 2ml avec un microviscosimètre)
- de l'aspect du liquide ionique mesuré (plus le liquide à tester est visqueux plus le (micro)viscosimètre devra avoir un diamètre élevé)

Afin d'utiliser le moins possible de liquide ionique pour effectuer ces mesures, nous avons choisi d'employer uniquement des microviscosimètres de Ubbelohde dont nous décrivons le principe de fonctionnement en ***Annexe 5***.

Nous avons choisi de mesurer la viscosité cinématique **ν** de nos produits à température ambiante (T=25°C). Pour cela nous avons placé les microviscosimètres dans un bain thermostaté qui assure le maintien de la température du milieu à 25°C± 0,5°C.
Les résultats obtenus pour les différents monomères ioniques sont regroupés dans le tableau suivant :

N° produit				ν (mm²/s)
	n	R	X	
13	3	H	Cl	422
12	3	H	Br	389
24	3	H	BF_4	184
23	3	H	PF_6	122
25	3	H	NTf_2	45,9
22	3	Me	NTf_2	51,6
17	6	H	Cl	287
16	6	H	Br	275
30	6	H	BF_4	176
29	6	H	PF_6	78
31	6	H	NTf_2	35,4
19	6	Me	Cl	405
18	6	Me	Br	364
27	6	Me	BF_4	186
26	6	Me	PF_6	76
28	6	Me	NTf_2	36,3

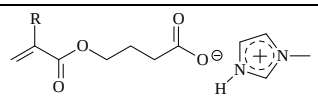
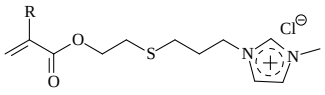
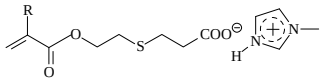
N° produit		ν (mm²/s)
	R	
48	Me	23,1
		
	R	
41	Me	22,2
		
	R	
58	Me	15,6

Tableau III.2*: Viscosité cinématique des monomères liquides ioniques liquides à température ambiante*

Les monomères liquides ioniques que nous avons synthétisés présentent des viscosités très variées qui s'étalent de 15 à 422 cSt (ou mm²/s).

Cependant il est possible de dégager quelques tendances de ces résultats :

- ***la viscosité des monomères diminue lorsque la taille de l'anion augmente***: ν (Cl)> ν (Br)> ν (BF_4)> ν (PF_6)> ν (NTf_2)> ν (monomère anionique) ; ces données sont en adéquation avec celles recueillies dans la littérature**,**
- ***la viscosité des monomères diminue lorsque la molécule est plus flexible*** : c'est-à-dire lorsque que la chaîne latérale est plus longue (n=6) ou lorsqu'elle possède un atome de soufre.

Ces observations sont en accord avec les hypothèses émises avant la synthèse des différents monomères ainsi qu'avec les différentes informations disponibles dans la littérature sur d'autres composés [27,99-102].

En effet, comme prévu, on note que les monomères spéciaux présentent les plus faibles viscosités et devraient donc théoriquement posséder de bonnes propriétés conductrices.

Le composé ayant la plus faible viscosité (15 cSt) est le monomère anionique qui possède un atome de soufre dans sa chaîne latérale (composé ***58***). L'introduction d'un atome de soufre et de l'anion dans la chaîne latérale du composé a permis de rendre ce dernier plus flexible et par conséquent plus fluide.

II. Etude des propriétés thermodynamiques des monomères liquides ioniques

Les différents liquides ioniques dont nous avons décrit la synthèse dans le chapitre précédent n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiés. Par conséquent il n'existe aucune donnée thermodynamique les concernant.

Ces données sont nécessaires pour mieux comprendre les interactions qui ont lieu entre les liquides ioniques et d'autres molécules organiques ainsi que pour déterminer leurs possibles applications.

Nous avons choisi de décrire deux types de données :

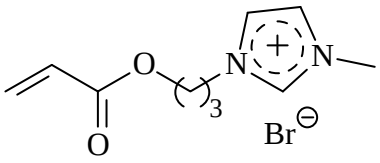
- les **descripteurs LSER** (**L**inear **S**olvation **E**nergy **R**elationship) du liquide ionique, qui permettent de connaître le type d'interactions que ce dernier développe avec d'autres composés organiques [103-106],

- la **sélectivité** $\mathbf{S_{12}^{\infty}}$ du liquide ionique étudié pour un mélange donné; cette valeur fait référence à la capacité du liquide ionique à séparer un mélange de deux composants (1 et 2).

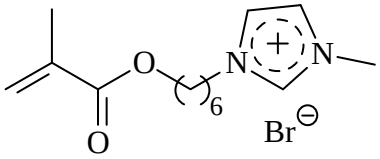
La chromatographie en phase gazeuse inverse nous a permis d'établir ces différentes données. Dans notre cas, la phase stationnaire de la colonne est constituée du liquide ionique à étudier (le liquide ionique (7 à 26% en masse) est dilué dans un solvant puis adsorbé à la surface d'un composé poreux (Chromosorb W-AW (60-80 mesh)), le solvant est finalement éliminé grâce à un évaporateur rotatif) et les différents composés organiques sont autant de sondes moléculaires connues qui vont nous permettre de définir les paramètres de nos liquides ioniques inconnus.

Le chromatogramme obtenu après injection d'un composé organique, nous indique le temps de rétention ($\mathbf{t_R}$) du soluté et par conséquent nous renseigne sur l'affinité de ce dernier avec le liquide ionique. En effet, plus le temps de rétention $\mathbf{t_R}$ est long, plus l'affinité entre le composé injecté et le liquide ionique est importante.

Trente composés organiques ou sondes moléculaires variés (***Annexe 8-A***) ainsi que deux liquides ioniques (phases stationnaires) (***Schéma III-1***) ont été utilisés pour réaliser cette étude [107] .



[APMIm][Br]



[MAHMIm][Br]

Schéma III-1*: Représentation des liquides ioniques étudiés*

II.A. Caractérisation LSER des deux liquides ioniques

L'équation LSER repose sur un modèle qui permet de prévoir, par son coefficient de partage $\mathbf{K_L}$, les interactions que le liquide ionique étudié va développer avec un soluté donné :

$$\text{Log } K_L = c + eE + sS + aA + bB + lL$$

Où:

- $\mathbf{K_L}$ est le coefficient de partage gaz-liquide

- les lettres majuscules représentent les propriétés du soluté :
  - **E** est la fraction molaire en excès,
  - **S** est la propriété de dipolarité/ polarisabilité du soluté,
  - **A** est la capacité du soluté à créer des liaisons hydrogène par acidité,
  - **B** est la capacité du soluté à créer des liaisons hydrogène par basicité,
  - **L** est le coefficient de partage gaz-liquide du n-hexadecane à 298K.

- les lettres minuscules représentent les propriétés complémentaires du liquide ionique :
  - **l** est la contribution des interactions de dispersion et de formation de cavités,
  - **e** est la capacité à réagir au travers de paires d'électrons,
  - **s** est la tendance à interagir avec des composés dipolaires/polarisables,
  - **a** est la basicité par liaison H,
  - **b** est l'acidité par liaison H,
  - **c** est une constante.

Dans notre cas, nous cherchons à déterminer les descripteurs du liquide ionique c'est-à-dire **e**, **s**, **a**, **b** et **l** ; pour cela il faut déterminer les valeurs de $\mathbf{K_L}$ pour un nombre et une variété suffisante de solutés, puis réaliser une régression linéaire multiple des valeurs expérimentales de log K_L en utilisant les descripteurs **E**, **S**, **A**, **B** et **L** connus des différents solutés employés (***Annexe 8-A***).

$\mathbf{K_L}$ peut être obtenu grâce à la relation suivante [108, 109, 111]:

$$\frac{V_N}{V_L} = K_L + \frac{A_{GL}K_{GL} + A_{LS}K_{GLS}}{V_L}$$

Où:

- $\mathbf{V_N}$ est le volume de rétention du réseau par gramme de phase stationnaire; il peut être calculé à partir du temps de rétention $\mathbf{t_R}$ grâce à la relation suivante [112]:

$$V_N = J \times U_O \times t_R \times \frac{T_{col}}{T_r} \times \left(1 - \frac{P_{0W}}{P_0}\right)$$

$\mathbf{T_{col}}$ est la température de la colonne
$\mathbf{T_r}$ est la température ambiante
$\mathbf{U_0}$ est le débit du gaz porteur à Tr
$\mathbf{P_{0W}}$ est la pression de vapeur de l'eau à Tr
$\mathbf{P_0}$ est la pression à la sortie de la colonne
J est la correction due à l'influence de la diminution de la pression le long de la colonne [113]

- $\mathbf{V_L}$ est le volume de la phase liquide par gramme de phase stationnaire
- $\mathbf{K_L}$ est le coefficient de partage gaz-liquide
- $\mathbf{A_{GL}}$ est l'aire de l'interface gaz-liquide
- $\mathbf{K_{GL}}$ est le coefficient d'adsorption à l'interface gaz-liquide
- $\mathbf{A_{LS}}$ est l'aire de l'interface gaz-solide
- $\mathbf{K_{GLS}}$ est le coefficient d'adsorption à la surface du support

Ainsi en faisant varier le volume de la phase liquide $\mathbf{V_L}$ dans le système, nous obtenons une série de valeurs de temps de rétention $\mathbf{t_R}$ pour chaque soluté qui nous permet de calculer le volume de rétention $\mathbf{V_N}$. La droite $\frac{V_N}{V_L}$ en fonction de $\frac{1}{V_L}$ nous donne la valeur de $\mathbf{K_L}$ lorsqu'elle coupe l'axe des ordonnées, c'est-à-dire lorsque $\frac{1}{V_L} = 0$.

En remplaçant dans l'équation LSER les valeurs de $\mathbf{K_L}$, **E**, **S**, **A**, **B** et **L** correspondant à chaque soluté testé on obtient 30 équations pour chacun des deux liquides ioniques étudiés. On déduit alors, par régression linéaire multiple, les descripteurs LSER (**e**, **s**, **a**, **b** et **l**) caractérisant chaque liquide ionique (***Tableau III-3***).

Liquide ionique	Descripteurs LSER						Statistiques		
	e	**s**	**a**	**b**	**l**	**c**	**n** (Nbre de solutés testés)	**SE** (Erreur standard d'estimation)	**ρ** (coef. de corrélation multiple)
[APMIm][Br]	0	2,88	5,5	0	0,48	-1,03	30	0,08	0,99
[MAHMIm][Br]	0	2,46	5,36	0	0,57	-0,87	28	0,088	0,99

Tableau III-3: *Valeurs des descripteurs LSER de chaque liquide ionique étudié*

Les deux liquides ioniques étudiés présentent des valeurs de descripteurs LSER relativement identiques ; ils auront donc le même comportement vis-à-vis d'autres composés organiques.
[APMIm][Br] et [MAHMIm][Br] n'interagissent pas avec ces derniers par le biais d'électrons π (la constante **e** du système est égale à 0) ; dans le cas des autres liquides ioniques ainsi que des composés polaires non-liquides ioniques cités en comparaison , on observe que la valeur de **e** est également soit nulle, soit faible(***Annexe 8-B***).
A l'inverse, on note que la capacité de nos liquides ioniques à interagir avec des composés dipolaires/polarisables (constante **s**) est bien plus élevée que celle des autres composés et qu'elle a tendance à légèrement diminuer lorsque la longueur de la chaîne alkyle située sur le cycle imidazolium augmente. Cette observation est en adéquation avec les résultats relevés dans la littérature [114].
[APMIm][Br] et [MAHMIm][Br] présentent la basicité par liaison hydrogène (constante **a**) la plus élevée parmi d'autres composés cités (aussi bien par rapport à des liquides ioniques fonctionnalisés que par rapport à des composés non ioniques). Il est donc possible de déduire de ces observations que les interactions entre nos liquides ioniques et des composés présentant des groupements –OH seront très élevées.

II.B. Détermination de la sélectivité de [APMIm][Br] et [MAHMIm][Br] pour un mélange de composés donné (hexane/benzène)

On note depuis plusieurs années l'augmentation de l'utilisation des liquides ioniques dans la chimie de séparation. Leur faible tension de vapeur ainsi que leur stabilité thermique font des liquides ioniques de très bonnes phases stationnaires potentielles en chromatographie en phase gazeuse [115,116].

De nombreux types de liquides ioniques ont été testés dans la séparation de composés organiques mais seuls les composés possédant un cation imidazolium on permis d'obtenir des sélectivités permettant de différencier, avec une efficacité élevée, des solutés polaires et non-polaires [117-119].

Dans le but de déterminer le potentiel de nos liquides ioniques en tant que phase stationnaire pour réaliser la séparation en chromatographie en phase gazeuse de mélanges de composés, nous avons souhaité déterminer leur sélectivité $\mathbf{S_{12}^{\infty}}$ pour un mélange d'hydrocarbures de référence : hexane(1)/benzène(2).

Plus la valeur de $\mathbf{S_{12}^{\infty}}$ sera élevée, plus le composé aura la capacité de séparer le mélange des deux solutés.

La sélectivité $\mathbf{S_{12}^{\infty}}$ peut être déterminée à partir de la relation suivante [120]:

$$S_{12}^{\infty} = \frac{\gamma_{1/LI}^{\infty}}{\gamma_{2/LI}^{\infty}}$$

Où:

- $\gamma_{1/LI}^{\infty}$ est le coefficient d'activité à dilution infinie du composé 1 (dans notre cas l'hexane) par rapport au liquide ionique étudié,
- $\gamma_{2/LI}^{\infty}$ est le coefficient d'activité à dilution infinie du composé 2 (dans notre cas le benzène) par rapport au liquide ionique étudié.

Les valeurs de coefficients d'activité à dilution infinie de chaque composé sont déterminées grâce à une équation qui, une fois simplifiée, donnent les valeurs de γ^{∞} en fonction de la constante de partage gaz-liquide $\mathbf{K_L}$ du composé [112, 121-124].

Les sélectivités obtenues pour la résolution du mélange hexane (1) / benzène (2) par nos liquides ioniques ainsi par d'autres composés de références (composés ioniques et non ioniques) sont regroupées dans le tableau (***Tableau III-4***) suivant:

Entrée	Solvant	S_{12}^{∞}	Référence
1	[MAHMIm][Br]	50,4	[107]
2	[APMIm][Br]	27,6	[107]
3	acide dichloroacétique	6,1	[120]
4	sulfolane	30,5	[120]
5	1-propenyl-3-methylimidazolium bromide	6,96	[125]
6	1-propylboronic acid-3-octylimidazolium bromide	9,91	[125]
7	1-octyl-3-méthylimidazolium chloride	8,7	[126]
8	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	61,6	[127]

Tableau III-4: *Valeur de la sélectivité* S_{12}^{∞} *du mélange hexane (1) / benzène (2) de différents solvants.*

Les monomères liquides ioniques étudiés (***Entrées 1 et 2***) présentent des sélectivités S_{12}^{∞} très élevées pour le mélange hexane (1) / benzène (2).

[MAHMIm][Br] (***Entrée 1***) est particulièrement intéressant puisqu'il obtient, loin devant les autres composés, la meilleur valeur de S_{12}^{∞} juste après le liquide ionique cité ***Entrée 8***.

Ce composé (***Entrée 8***) est le seul liquide ionique mentionné dans le ***Tableau X-2*** possédant un contre-ion fluoré ; et on peut donc supposer que c'est cette particularité qui lui permet d'obtenir la sélectivité S_{12}^{∞} la plus élevée pour le mélange hexane (1) / benzène (2).

Au vu de ces observations, [MAHMIm][Br] semble d'autant plus intéressant car sa sélectivité, pour le mélange donné, rivalise avec celle du meilleur composé alors qu'il ne possède qu'un halogénure en contre-ion.

On constate également que les monomères liquides ioniques étudiés (***Entrées 1 et 2***) présentent des sélectivités largement supérieures à celles des composés généralement employés dans l'industrie pour séparer ce mélange (***Entrées 3 et 4***).

En comparant plusieurs liquides ioniques possédant différents groupements dans la chaîne alkyle (***Entrées 5, 6 et 7***) avec nos liquides ioniques (***Entrées 1 et 2***), on s'aperçoit que dans tous les cas [MAHMIm][Br] et [APMIm][Br] obtiennent des sélectivités largement supérieures, par conséquent l'introduction d'une fonction (méth)acryloyle a sûrement une influence lors de la séparation du mélange de solutés.

Enfin, on note que la longueur de la chaîne alkyl de notre composé a une influence sur la sélectivité puisque dans le cas où elle est plus courte (n=3) (***Entrée 2***) la sélectivité est plus faible.

Pour conclure, il est donc tout à fait possible d'imaginer des applications pour [APMIm][Br] et [MAHMIm][Br] en tant que phase stationnaire en chromatographie gazeuse pour la séparation de mélange de soluté. En effet ces deux liquides ioniques, et en particulier [MAHMIm][Br], donnent des résultats bien meilleurs que ceux obtenus avec les solvants employés dans l'industrie.

III. Synthèse du benzyl phényl thioéther catalysée par les monomères liquides ioniques synthétisés adsorbés sur alumine (SILCAs)

III.A. Utilisation des liquides ioniques en tant que catalyseurs : quelques exemples…

De nombreuses publications relatent l'utilisation de liquides ioniques en tant que catalyseur et solvant dans divers types de réactions chimiques : estérifications [128-130], réactions de Diels-Alder [110, 131-135], réactions d'alkylation ou de Friedel-Crafts [136-140], réaction de Mannich [141].

L'emploi de liquides ioniques permet une réelle amélioration de ces réactions que ce soit au niveau de la sélectivité du produit formé ou bien de la réactivité des espèces. De plus dans la majorité des cas les sels fondus employés sont recyclables et réutilisables.
Cependant puisqu'ils sont à la fois solvant et catalyseur, ils sont utilisés en quantité assez importante. Ils doivent donc être facilement accessibles du point de vue coût et quantité. C'est pour cela que la plupart des liquides ioniques employés dans ces réactions présentent une structure classique : un noyau cationique de type imidazolium (avec des chaînes latérales de différentes longueurs mais ne possédant pas de fonctions spécifiques telles qu'un alcool, un acide ou autre) et un anion le plus souvent fluoré.

Une étude récente montre que ce type de liquides ioniques peut également être employé en quantité catalytique pour réaliser l'alkylation du malonate de diéthyle [142] tout en étant, comme pour les exemples précédents, recyclé en effectuant un lavage à l'éther du brut réactionnel.

Afin de faciliter la récupération du catalyseur, une équipe japonaise a travaillé sur la préparation d'un liquide ionique présentant une double liaison permettant l'immobilisation de ce dernier sur un support solide (un gel de silice modifié) [143] (***Schéma III-2***).

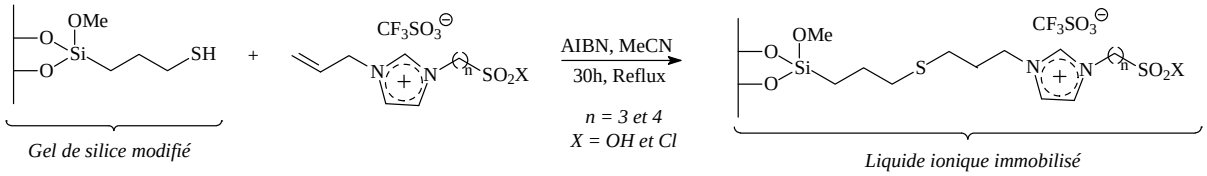


Schéma III-2 : *Immobilisation d'un liquide ionique sur gel de silice modifié*

Le catalyseur obtenu permet de réaliser des réactions d'estérification et de nitration et peut être facilement recyclé par simple décantation puis séchage.

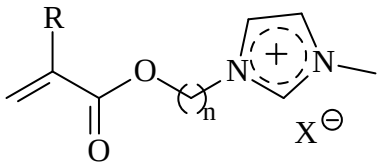
Une équipe de chercheurs finlandais a également développé la préparation de liquides ioniques immobilisés sur support solide nommés SILCA (Supported Ionic Liquids CAtalyst) [144]: le liquide ionique ainsi qu'un sel de métal de transition (Palladium) sont dissous dans un solvant organique puis adsorbés par capillarité à la surface d'un tissage de charbon actif. Les produits obtenus sont utilisés par la suite en tant que catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation d'aldéhydes insaturés.

L'immobilisation de liquides ioniques à la surface de divers matériaux poreux présente plusieurs avantages :

- **utilisation du liquide ionique en quantité moins importante** permettant de diminuer le coût de la réaction ainsi que d'élargir le choix de liquides ioniques pouvant être employés (l'utilisation de liquides ioniques plus spécifiques, et donc disponibles en plus petites quantités, peut être envisagée),
- **amélioration des propriétés des liquides ioniques employés** : bien souvent ces composés présentent une viscosité élevée par rapport aux solvants classiques, par conséquent la présence du liquide ionique en fine couche à la surface du matériau poreux va faciliter la diffusion ainsi que le transfert de masse,
- **recyclage et réutilisation du catalyseur** (dans la plupart des cas).

III.B. Préparation des monomères liquides ioniques adsorbés sur alumine (SILCAs)

Dans le chapitre précédent nous avons décrit la préparation de divers monomères cationiques (**Produits N° 3 à 10 et 20 à 31**) (***Schéma III-3***).



R = H et Me
n = 3 et 6
X = Cl, Br, BF_4, PF_6, $N(SO_2CF_3)_2$

Schéma III-3 : *Monomères cationiques de 1ère et 2ème génération*

Les composés synthétisés présentent une viscosité assez élevée et certains d'entre eux se trouvent sous la forme d'une poudre blanche. De plus ils possèdent une double liaison qui les rend potentiellement instables s'ils sont utilisés dans des conditions de chauffage trop intenses. Ces particularités compliquent donc l'utilisation de ces liquides ioniques en tant que simple solvant. Par contre ils pourraient présenter des capacités catalytiques intéressantes une fois déposés sur un support solide et seraient ainsi plus faciles d'utilisation.

Nous avons donc choisi de préparer des SILCAs en adsorbant nos monomères liquides ioniques à la surface de particules d'alumine. Pour ce faire nous avons adopté un mode opératoire simplifié par rapport à ceux rencontrés dans la littérature qui nécessitent l'ajout d'un acide ou d'une base lors de la préparation du catalyseur et un traitement avant son emploi [145-147].

L'immobilisation du liquide ionique sur l'alumine s'effectue uniquement en présence de chloroforme, dans lequel notre composé est préalablement dissout, à reflux pendant 1h. Au terme de cette préparation, le solvant est simplement éliminé à pression réduite ce qui nous permet d'obtenir notre alumine adsorbée sous la forme d'une fine pellicule recouvrant les parois du réacteur. Une étude physico-chimique pourra être envisagée pour confirmer la structure du film liquide ionique déposé sur les grains d'alumine.

III.C. Utilisation des SILCAs comme catalyseur dans la synthèse du benzyl phényl thioéther

Nous avons choisi de tester l'influence de nos SILCAs sur une réaction bien connue du laboratoire: la formation d'un thioéther, composé impliqué dans de nombreuses applications. En effet notre laboratoire a une grande expérience en chimie de synthèse de composés hétéroatomiques et en particulier dans celle des composés soufrés [148-152].

Parmi les réactions permettant d'obtenir un thioéther, celle entre un thiol et un halogénure est très employée.

Les conditions opératoires ont un impact sur le résultat de la réaction. En effet la formation du thioéther nécessite de passer par un intermédiaire thiolate en plaçant le thiol en présence d'une base (bien souvent de la soude). Le composé intermédiaire, un sel soluble en phase aqueuse, n'est pas miscible avec l'halogénure et on obtient alors un milieu réactionnel hétérogène. Le taux de conversion et le rendement de la réaction vont dépendre de la capacité des deux composés à être en contact.

De manière générale pour améliorer ce facteur, des catalyseurs par transfert de phase sont employés : ils permettent de favoriser les échanges entre les deux phases du mélange. Cependant ces derniers ont parfois une activité limitée, de plus ils sont difficiles à éliminer en fin de réaction et se retrouvent généralement dans le composé final.

L'utilisation de SILCAs pourrait permettre d'améliorer à la fois le taux de conversion mais aussi le traitement de la réaction. Nous avons choisi d'étudier l'influence de la présence de nos liquides ioniques immobilisés sur alumine sur la réaction entre le thiophénol et le bromure de benzyle (***Schéma III-4***).

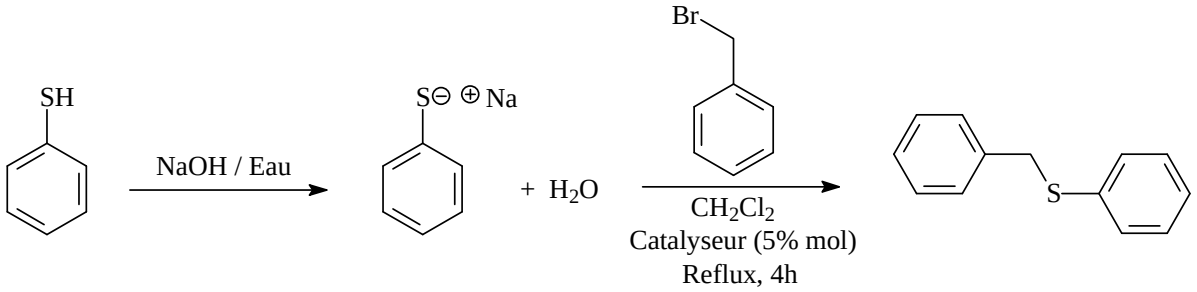


Schéma III-4 : *Synthèse du benzyl phényl thioéther*

Nous avons choisi ces composés afin de faciliter le suivi de la réaction. En effet le taux de conversion de la réaction est déterminé par l'analyse RMN^{1}H du produit final. Or le bromobenzyle et le produit à synthétiser, le benzyl phényl thioéther, sont facilement identifiables en RMN du proton : ils présentent chacun un pic caractéristique permettant de les différencier aisément (à respectivement 4 et 4,5ppm).

Le thiophénolate de sodium, quant à lui, ne peut pas être détecté. Contrairement aux autres composés il ne présente que des hydrogènes aromatiques qui, s'ils sont présents, font partie du massif de pics situé à 7ppm (***Schéma III-5***)

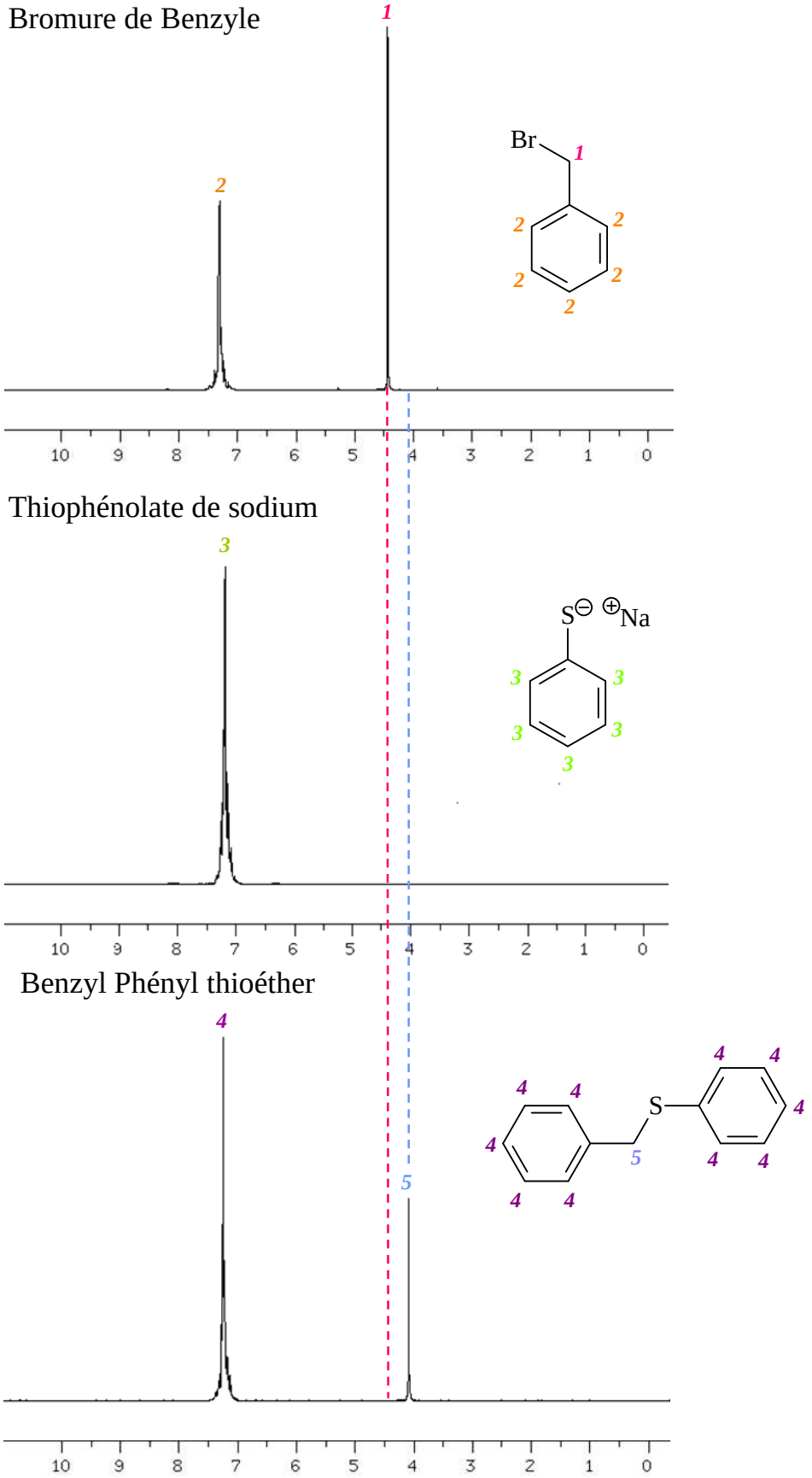


Schéma III-5 : *Représentation des spectres RMN1H des réactifs et du produit final de la réaction catalysée par les liquides ioniques supportés sur alumine*

Nous avons réalisé la synthèse du benzyl phényl thioéther selon plusieurs conditions opératoires :

- sans catalyseur (avec et sans alumine) → ***Essais 1 et 2***
- avec un catalyseur par transfert de phase connu (Aliquat 336, avec et sans alumine) → ***Essais 30 et 31***
- avec chacun des SILCAs préparés → ***Essais 3 à 29***

NOTE

Détermination des taux de conversion de la réaction de synthèse du benzyl phényl thioéther:

Les taux de conversion sont obtenus en calculant le rapport de l'intégration du pic de benzyl phényl thioéther sur la somme des intégrations des pics de benzyl phényl thioéther et bromure de benzyle présents sur le spectre (chaque pic correspondant au même nombre d'atomes d'hydrogène) (***Schéma III-6***).

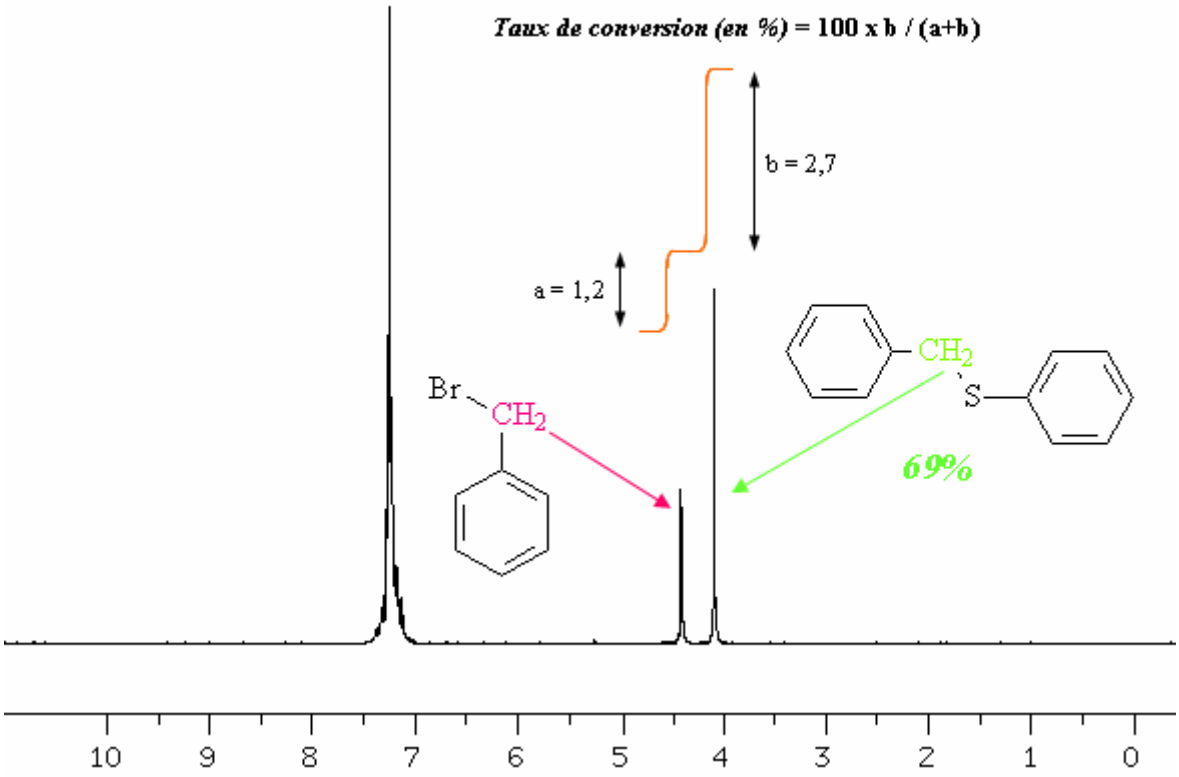


Schéma III-6 : *Calcul du taux de conversion à partir du spectre RMN1H d'un produit final*

Tous les résultats obtenus pour les différents essais effectués sont regroupés dans le tableau suivant :

Essai	Catalyseur				Taux de conversion (%)
	LI			alumine	
	n	R	Y		
1				non	***25***
2				oui	***43***
3	3	Me	Cl	oui	***96***
4	3	Me	Br	oui	***87,5***
5	3	Me	PF_6	oui	***100***
6	3	Me	BF_4	oui	***73***
7	3	Me	NTf_2	oui	***75***
8	3	H	Cl	oui	***90***
9	3	H	Br	oui	***68***
10	3	H	PF_6	oui	***65***
11	3	H	BF_4	oui	***73***
12	3	H	NTf_2	oui	***53***
13	6	Me	Cl	oui	***100***
14	6	Me	Br	oui	***100***
15	6	Me	PF_6	oui	***100***
16	6	Me	BF_4	oui	***100***
17	6	Me	NTf_2	oui	***100***
18	6	H	Cl	oui	***90***
19	6	H	Br	oui	***99***
20	6	H	PF_6	oui	***92***
21	6	H	BF_4	oui	***100***
22	6	H	NTf_2	oui	***84***

Tableau III-5*: Résultats de la synthèse du benzyl phényl thioéther catalysée par différents SILCAs*

Avant de commencer les tests avec les SILCAs que nous avons préparés, nous avons réalisé plusieurs essais préliminaires afin de vérifier si les conditions opératoires que nous avons choisies ne permettent pas de favoriser cette réaction sans la présence de catalyseur.

Nous avons donc effectué un test "à blanc" (***Essai 1***), c'est-à-dire sans catalyseur, qui nous a permis d'obtenir un taux de conversion de 25%. La réaction a donc lieu même sans la

présence d'un catalyseur ; cependant très peu de produit final est obtenu car le taux de conversion est assez faible.

Il était également important d'évaluer l'influence de l'alumine seule sur la réaction ; pour cela nous avons réalisé un essai dans lequel seul 0,1g d'alumine a été introduit dans le réacteur (***Essai 2***). Avec cet essai on observe une amélioration de 18% du taux de conversion par rapport au test "à blanc", ce qui nous indique que l'alumine permet en effet d'activer la réaction étudiée.

Dans tous les cas, les 20 SILCAs testés (***Essais 3 à 22***) permettent d'améliorer le taux de conversion de la réaction. Cependant on constate que les résultats dépendent de la structure du liquide ionique déposé sur l'alumine :

- lorsque n=6 et R=Me, la conversion du bromure de benzyle en benzylphénylthioéther est complète (***Essais 13 à 17***)
- de manière générale les taux de conversion sont plus élevés (supérieurs à 80%) quand la chaîne du liquide ionique est plus longue (n=6) (***Essais 13 à 22***)
- pour une longueur de chaîne identique, la conversion est plus élevée quand R=Me (la conversion moyenne est égale à 93% pour les liquides ioniques avec R=Me et de 81% pour ceux avec R=H)

Afin de vérifier si l'alumine aide à améliorer le taux de conversion de la réaction testée, nous avons réalisé quelques essais en introduisant dans le réacteur uniquement le liquide ionique sans l'avoir préalablement adsorbé à la surface de particules d'alumine (***Essais 23 à 29***).

Les résultats obtenus pour ces 7 essais sont regroupés dans le tableau suivant :

Essai	Catalyseur				taux de conversion (%)
	LI			alumine	
	n	R	Y		
3	3	Me	Cl	oui	***96***
23	3	Me	Cl	non	***89***
4	3	Me	Br	oui	***96***
24	3	Me	Br	non	***96***
5	3	Me	PF_6	oui	***100***
25	3	Me	PF_6	non	***90***
6	3	Me	BF_4	oui	***73***
26	3	Me	BF_4	non	***97***
7	3	Me	NTf_2	oui	***75***
27	3	Me	NTf_2	non	***69***
13	6	Me	Cl	oui	***100***
28	6	Me	Cl	non	***100***
21	6	H	BF_4	oui	***100***
29	6	H	BF_4	non	***94***

Tableau III-6*: Résultats de la synthèse du benzyl phényl thioéther catalysée par les monomères cationiques de 1ère Génération*

On peut noter que dans presque tous les cas (sauf ***Essai 26***) les taux de conversion obtenus avec les SILCAs sont supérieurs ou égaux à ceux relevés lorsque seuls les liquides ioniques sont employés comme catalyseurs.

Il convient de comparer les résultats obtenus grâce aux SILCAs avec ceux d'un catalyseur connu et déjà employé dans ce genre de réaction. Nous avons choisi de tester l'aliquat 336 en ajoutant ou non de l'alumine dans le réacteur (***Essais 30 et 31***).

Essai	Catalyseur	Alumine	Taux de conversion (%)
30	aliquat 336	non	***84***
31	aliquat 336	oui	***92***

Tableau III-7*: Résultats de la synthèse du benzyl phényl thioéther catalysée par l'aliquat 336*

Les taux de conversion obtenus l'aliquat 336 sont élevés (84 et 92%) et comme précédemment on note une amélioration lorsque l'on ajoute de l'alumine.
Cependant une grande partie des SILCAs employés donnent de meilleurs résultats que l'aliquat 336 (70% des SILCAs donnent un taux de conversion de la réaction supérieur à 84%, et la moitié d'entre un taux supérieur à 92%).
On note également que quelques liquides ioniques utilisés seuls ont donné des taux de conversion très élevés (4 sur 7 ont un taux de conversion supérieur à 92%).

Les liquides ioniques immobilisés sur alumine donnent donc d'excellents résultats en tant que catalyseurs dans la réaction de formation du benzylphénylthioéther :

- les taux de conversion de la réaction obtenus avec les SILCAs sont largement supérieurs à ceux atteints sans catalyseur
- dans la plupart des cas on obtient de meilleurs résultats avec les SILCAs qu'avec un catalyseur classique (Aliquat 336)

En plus de favoriser la formation du benzylphenylthioéther, les SILCAs facilitent le traitement de la réaction.

Généralement les catalyseurs employés pour effectuer ce type de réaction sont très difficiles à éliminer : ils sont solubles dans les solvants présents et bien qu'ils soient utilisés en petite quantité, on les retrouve très souvent dans le produit final.

Les SILCAs eux, ne sont pas solubles dans les solvants employés. En fin de réaction ils se présentent sous la forme d'une suspension dans le réacteur. Il suffit alors de procéder à une filtration pour les éliminer du produit de réaction. Le filtrat obtenu est décanté pour permettre la récupération de la phase organique. Cette dernière est ensuite séchée puis le solvant évaporé pour nous permettre d'obtenir le composé désiré.

Bien que nous n'ayons pas poursuivi dans cette voie, le SILCA récupéré en fin de réaction, pourra être réutilisé lors d'une nouvelle synthèse.

Les recherches se poursuivent actuellement dans cette voie avec l'étude d'autres réactions ce qui pourra nous aider à comprendre le mode d'action de ces SILCAs pour catalyser la réaction et leur intervention au niveau de l'alumine.

On peut envisager, par exemple, des phénomènes de polymérisation lors de la préparation des catalyseurs: les monomères liquides ioniques employés pourraient polymériser autour de l'alumine créant ainsi une particule d'alumine enrobée.

IV. (Co)Polymérisation

Lorsque nous avons envisagé la synthèse de monomères liquides ioniques, un de nos objectifs était de les (co)polymériser pour tenter de préparer des (co)polymères ioniques, présentant des conductivités ionique et électrique élevées, qui pourraient être utilisés comme polymères électrolytes.

Les polymères électrolytes sont connus depuis plus d'une dizaine d'années et sont notamment utilisés pour stocker de l'énergie.
Ils sont composés d'une matrice polymérique (poly(méth)acrylate, polyétheroxyde, polyéthylèneglycol…) dopée avec un composé ionique. A l'origine ce sont des sels inorganiques, comme des sels de lithium, qui sont piégés entre les chaînes de polymères. Les composés ainsi obtenus sont utilisés en tant que batteries (batteries au lithium).
Plus récemment des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium ont été employés comme nouveaux dopants : les polymères électrolytes en résultant présentent une conductivité ionique améliorée par rapport aux polymères dopés aux sels de lithium (10^{-3} S.cm^{-1} contre 10^{-5} S.cm^{-1}).
Une autre méthode peut être envisagée : la polymérisation de monomères liquides ioniques. Cette méthode permet de faciliter leur préparation tout en assurant une meilleure répartition des charges, ce qui devrait engendrer une conductivité ionique plus élevée.

Les travaux effectués par H. Ohno [59,70] ont montré que ces composés présentent en effet de bonnes propriétés conductrices. Cependant il n'est pas rare d'observer une diminution de la conductivité ionique du polymère par rapport au monomère de départ (ce qui est en partie dû à l'immobilisation des charges lors de la polymérisation). L'auteur a également noté que la polymérisation de ces monomères pouvait s'avérer délicate (du fait de la présence d'entités chargées) et n'entraîner la formation que de polymères de faible masse.

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse de plusieurs nouveaux monomères liquides ioniques. A ce jour, les mesures de conductivité ioniques de ces composés n'ont pas encore été réalisées. Cependant leur viscosité, nous laisse supposer que ces liquides devraient présenter une conductivité élevée, en particulier les monomères spéciaux (monomères anioniques et/ou possédant un atome de soufre dans leur chaîne latérale).

Avant de polymériser ces différents monomères, nous avons souhaité trouver les conditions opératoires optimales nous permettant d'obtenir des polymères de masse élevée.

Il existe de nombreuses méthodes de polymérisation :

- la **polymérisation en masse** : l'initiateur de polymérisation est rajouté directement dans le monomère liquide (cette technique a l'avantage de na pas consommer de solvant cependant l'augmentation de la viscosité ainsi que de la température du milieu au cours de la polymérisation pose problème),
- la **polymérisation en solution** : le solvant permet l'évacuation de la chaleur et la viscosité peut être contrôlée, mais il faut éliminer le solvant en fin de réaction,
- la **polymérisation en suspension ou en émulsion.**

De même le mécanisme de la réaction de polymérisation peut être :

- **radicalaire** : c'est le procédé le plus employé, l'amorçage de la réaction s'effectue grâce à un initiateur radicalaire (peroxydes, composés azoïques…),
- **anionique** : cette fois l'amorçage se produit en présence d'une base forte (NH_2^-, RO^-, BuLi…), cette méthode permet d'obtenir des polymères parfaitement linéaires car il ne peut y avoir de réaction parasite. La réaction s'arrête lorsque le monomère est épuisé,
- **cationique** (ce type de polymérisation est beaucoup plus rare).

Notre objectif étant de trouver une méthode de polymérisation nous permettant d'accéder facilement (du point de vue conditions opératoires et mise en œuvre) aux polymères ioniques souhaités, nous avons opté pour une polymérisation radicalaire en solution.

L'utilisation d'un solvant permet de limiter l'accroissement de la viscosité lorsque le taux de conversion augmente, l'agitation reste constante et les transferts de chaleur sont facilités (meilleur contrôle thermique) : ainsi la cinétique de la réaction est mieux maîtrisée.

Les monomères à polymériser étant des entités ioniques, nous avons choisi d'utiliser un initiateur radicalaire pour éviter les interférences entre les réactifs et l'amorceur. De plus la polymérisation anionique est difficilement contrôlable et nécessite l'emploi de bases fortes qui pourraient altérer nos monomères liquides ioniques.

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire a largement été étudié. Il comporte quatre étapes : l'amorçage, le transfert, la propagation et enfin la terminaison (***Annexe 6***).

IV.A. Influence de la quantité d'amorceur sur la taille du (co)polymère obtenu

La quantité d'initiateur radicalaire introduite lors de la réaction de polymérisation a une influence sur la taille des copolymères obtenus. En effet plus il y aura de radicaux $R_n^{\bullet}$ (***Annexe 6***) dans le milieu moins les chances d'obtenir un (co)polymère de masse importante seront élevées.

Nous avons donc réalisé une étude préliminaire nous permettant de déterminer la quantité d'initiateur de polymérisation à introduire afin d'optimiser la taille des (co)polymères synthétisés.
Afin d'utiliser un minimum de monomère liquide ionique pour réaliser ce test, nous avons décidé de préparer un copolymère composé de 20% de liquide ionique et 80% de méthacrylate de méthyle qui est disponible et bon marché. Nous avons choisi le bromure de N-acryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium [APMIm][Br] (composé ***3***) comme co-monomère liquide ionique .

IV.A.1. Préparation des copolymères en faisant varier la quantité d'AIBN

La copolymérisation est réalisée en présence d'AIBN (azobisisobutyronitrile) dans l'éthanol à reflux (78°C) pendant 4h (***Schéma III-7***).

A 80°C, le temps de demi-vie de l'AIBN est de 1h ; par conséquent la majorité de l'initiateur devrait être consommée au terme de la réaction.

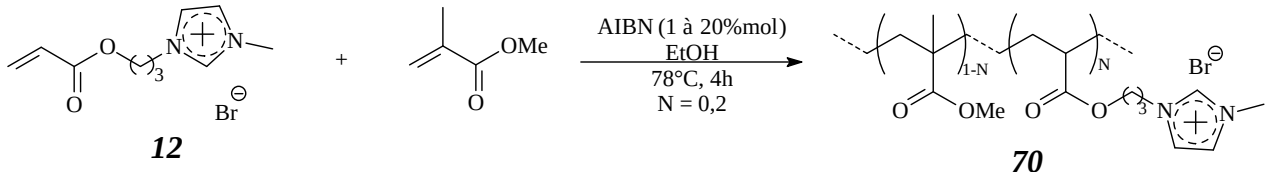


Schéma III-7 : *Copolymérisation du [APMIm][Br] et du MAM en présence d'une quantité variable d'initiateur (AIBN)*

La réaction donne dans tous les cas de bons résultats : les taux de conversion sont compris entre 92 et 97% avec une moyenne générale de 94%. La formation du composé désiré est confirmée par analyse RMN^{1}H :

- disparition des massifs de pics représentant les hydrogènes des doubles liaisons
- la composition du copolymère est identique à la composition du mélange initial (20% [APMIm][Br] pour 80% de MAM)

IV.A.2. Détermination des masses molaires des copolymères obtenus

Pour déterminer la quantité idéale d'AIBN à ajouter lors de la copolymérisation, les masses molaires des copolymères synthétisés ont été mesurées. Pour cela nous avons utilisé la chromatographie liquide à haute pression (HPLC), par perméation de gel. Les échantillons sont introduits en solution dans le THF (tétrahydrofurane). Les copolymères à évaluer étant composés de méthacrylate de méthyle et de monomères liquides ioniques de type acrylate, nous avons employé des polyméthacrylates de méthyle (PMMA) de différentes masses molaires connues pour réaliser une courbe d'étalonnage.

Le tableau suivant présente les différentes masses obtenues pour le copolymère en fonction de la quantité d'AIBN introduite dans le réacteur (M_W est la masse molaire en poids et M_N la masse molaire en nombre):

Essai N°	N° produit	AIBN (en %mol)	Rendement (en %)	M_W	M_N
1	*70*	1	*92*	1291	1227
2	*70*	2	*97*	1124	1209
3	*70*	5	*95*	1235	1203
4	*70*	10	*95*	1232	1207
5	*70*	20	*93*	1187	1119

***Tableau III-8**: Masses molaires du copolymère 70 en fonction de la quantité d'AIBN utilisée lors de la synthèse*

Les masses obtenues sont faibles et par conséquent le résultat de la polymérisation plutôt décevant. Cependant, comme nous l'avions supposé, de manière générale, plus la quantité d'initiateur introduite est élevée plus la masse molaire du polymère diminue. Nous avons donc choisi pour les (co)polymérisations suivantes d'utiliser seulement 1%mol d'initiateur.

IV.B. Détermination des rapports de réactivités de la copolymérisation

Afin d'obtenir plus de données sur la copolymérisation entre les monomères liquides ioniques et le MAM, nous avons entrepris de calculer les rapports de réactivité de la copolymérisation. Ces rapports devraient nous permettre de déterminer le mode d'enchaînement des comonomères dans le copolymère final.

IV.B.1. Détermination des rapports de réactivité: généralités

Une fois la réaction amorcée par AIBN, quatre réactions distinctes vont se produire.
Soient M_1 le monomère liquide ionique et M_2 le méthacrylate de méthyle :

$$M_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1 M_1^{\bullet}$$
$$M_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_1 M_2^{\bullet}$$
$$M_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_2 M_1^{\bullet}$$
$$M_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2 M_2^{\bullet}$$

k représente la constante de vitesse d'addition d'un monomère sur l'autre. Grâce à cette grandeur on peut exprimer les rapports de réactivité de la copolymérisation :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- $\mathbf{r_1}$ représente le rapport entre la constante de vitesse d'addition de M_1 sur le radical $M_1^{\bullet}$ et celle de l'addition de M_2 sur ce même radical $M_1^{\bullet}$
- $\mathbf{r_2}$ représente le rapport entre la constante de vitesse d'addition de M_2 sur le radical $M_2^{\bullet}$ et celle de l'addition de M_1 sur ce même radical $M_2^{\bullet}$

On obtient alors l'équation de la composition instantanée d'un mélange de monomères (*équation de Mayo-Lewis*[122]) qui s'écrit :

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{M_1}{M_2}\left(\frac{r_1M_1 + M_2}{r_2M_2 + M_1}\right) = \frac{r_1\frac{M_1}{M_2} + 1}{r_2\frac{M_2}{M_1} + 1}$$

Cette équation permet de relier la vitesse de polymérisation de chaque monomère, c'est à dire la composition du copolymère, à la composition du mélange des monomères M_1 et M_2 à un instant donné.

Il existe plusieurs types de copolymérisations suivant les valeurs de $\mathbf{r_1}$ et $\mathbf{r_2}$:

↳**Si $\mathbf{r_1 * r_2 = 1}$** : la copolymérisation est idéale

Les deux types de sites actifs ($M_1^{\bullet}$ et $M_2^{\bullet}$) on la même affinité pour un des deux monomères, de plus :

- **si $\mathbf{r_1 = r_2 = 1}$** : les deux types de sites actifs possèdent la même réactivité vis à vis des deux monomères, par conséquent la composition du copolymère est égale à la composition du mélange réactionnel de départ.

- **si $\mathbf{r_1 \neq r_2}$** : un des deux monomères est plus réactif vis à vis de $M_1^{\bullet}$ et $M_2^{\bullet}$, et donc le copolymère contient une proportion plus grande du monomère le plus réactif.

↳**Si $\mathbf{r_1 * r_2 = 0}$** : la copolymérisation est alternée.

- **Si $r_1 = r_2 = 0$** : les deux monomères sont incorporés en même quantités et forment un arrangement non aléatoire, c'est à dire que M_2 ne s'additionne que sur $M_1^{\bullet}$ et M_1 ne s'additionne que sur $M_2^{\bullet}$.

- **Si $r_1 >> 0$ et $r_2 = 0$** : les deux types de centres actifs réagissent de préférence avec M_1 , en conséquence, il y a une tendance à l'homopolymérisation consécutive des deux monomères (d'abord M_1 tend à s'homopolymériser jusqu'à sa conversion complète puis M_2 s'homopolymérise à son tour.)

↳**Si $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$** : copolymérisation à blocs.
Le copolymère possède des blocs d'homopolymères dans sa chaîne, mais ces copolymères sont très rares et ont été uniquement observés lors de copolymérisations amorcées par des catalyseurs de coordination.

↳**Si $r_1 * r_2 < 1$** : copolymérisation aléatoire.
La plupart des mélanges ont un comportement intermédiaire par rapport à ceux des extrêmes: lorsque $r_1 * r_2$ diminue, l'alternance dans le copolymère augmente.

Pour déterminer les rapports de réactivité, il existe plusieurs méthodes. Pour notre part, nous avons utilisé *la méthode de Kelen-Tüdos* qui propose une linéarisation de *l'équation de Mayo-Lewis* :

$$\boxed{\eta = r_1\xi - \frac{r_2}{\alpha}(1-\xi)}$$

Equation de Kelen-Tüdos

Avec $\eta = G/(\alpha+F)$ et $\xi = F/(\alpha+F)$

Dans ces expressions $\alpha = \sqrt{(F_{min}F_{max})}$ (F_{min} et F_{max} sont définis lors des calculs des rapports de réactivité où diverses concentrations des deux monomères sont utilisées)

$G = (y-1)/z$ et $F = y/z^2$

La signification de z est :

$$z = \frac{\ln(1-\xi_1)}{\ln(1-\xi_2)}$$

Où ξ_i est la conversion molaire partielle du monomère i,

$$\xi_2 = w\,((x_0+\mu)/(y+\mu)) \qquad \text{et} \qquad \xi_1 = \xi_2(y/x_0)$$

Finalement la détermination des rapports de réactivité du couple monomère liquide ionique /méthacrylate de méthyle nécessite de connaître :

↳La composition initiale du mélange $\mathbf{x_0}$: avec $x_0 = \frac{n_1}{n_2}$ et où n_1 et n_2 sont le nombre de moles de chaque monomère

↳La composition du copolymère **y** : avec $y = \frac{X'}{Y'}$ où X' et Y' sont les pourcentages molaires en monomère liquide ionique et en monomère méthacrylate de méthyle dans le copolymère.

↳Le rendement massique de la copolymérisation **w**

↳Le rapport des masses molaires des deux monomères μ : où $\mu = \frac{M_{M_2}}{M_{M_1}}$

La représentation graphique de $\eta=f(\xi)$ permet d'obtenir $\mathbf{r_1}$ pour $\xi=1$ et $-\frac{r_2}{\alpha}$ pour $\xi=0$.

IV.B.2. Préparation des différents copolymères en faisant varier la proportion de monomère liquide ionique

Pour pouvoir déterminer les rapports de réactivité des deux monomères, il faut préparer les copolymères correspondants en faisant varier la proportion de monomère liquide ionique dans le mélange.

De plus il est nécessaire que le taux de conversion de la réaction soit assez faible pour que les rapports de réactivité obtenus reflètent les réelles interactions qui ont lieu entre les deux monomères : nous avons choisi un taux de conversion des monomères en copolymères de 30%.

Afin de déterminer le temps de réaction correspondant à ce taux de conversion, nous avons réalisé le suivi par RMN^{1}H (prélèvement toutes les 3 minutes) d'une réaction de copolymérisation entre [APMIm][Br] et le méthacrylate de méthyle (AIBN (1%mol), éthanol, reflux).

Le taux de conversion visé est obtenu au bout de 18 minutes de réaction.

Les copolymères employés pour déterminer les différents rapports de réactivité sont donc préparés selon le protocole suivant (***Schéma III-7***) :

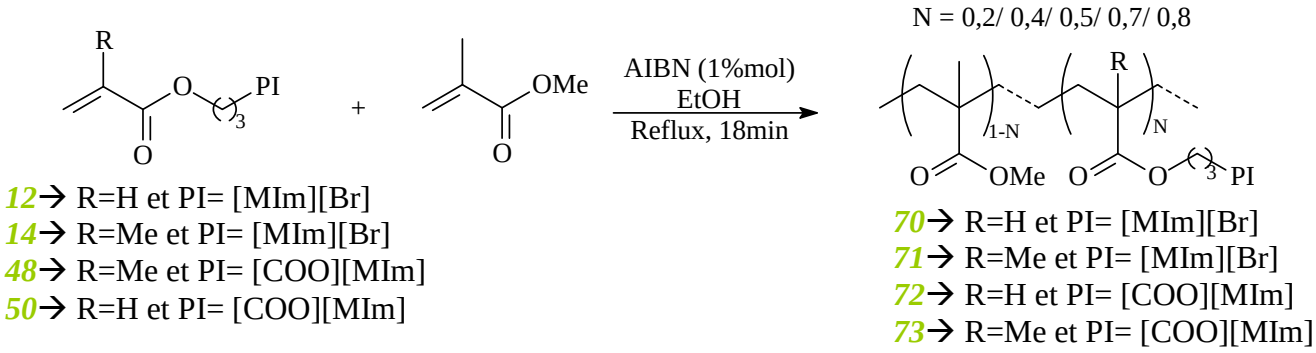


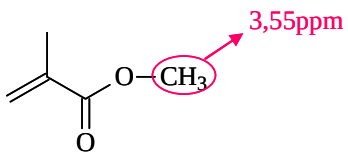
Schéma III-8 : *Préparation des différents copolymères pour la détermination des rapports de réactivité.*

IV.B.2.a. Préparation des copolymères cationiques

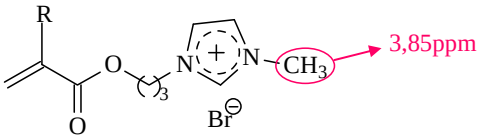
Pour déterminer la composition des copolymères synthétisés ($N_{calculé}$), indispensable pour pouvoir calculer les rapports de réactivité, il est possible d'utiliser l'analyse par RMN ^{1}H. En effet, chacun des deux monomères présentent des groupes fonctionnels représentatifs qui vont permettre de déterminer leurs proportions dans le copolymère final.

Dans les deux cas nous avons choisi d'utiliser :

- pour le méthacrylate de méthyle : le signal correspondant aux protons du méthyle situé à 3,55ppm



- pour les deux monomères liquides ioniques : le signal correspondant aux protons du méthyle situé à 3,85ppm



Les taux de conversion de la copolymérisation, la proportion théorique ($N_{théorique}$) et calculée ($N_{calculé}$) de monomères liquides ioniques présents dans les copolymères finaux sont rassemblés dans le tableau suivant :

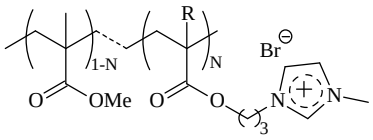
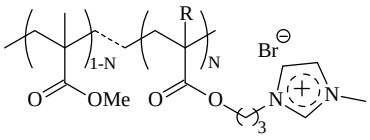
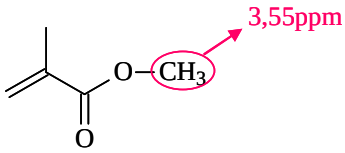
N° produit	N° essai	R	N théorique	N calculé	Taux de conversion (en %)	N° produit	N° essai	R	N théorique	N calculé	Taux de conversion (en %)
											
70	**6**	H	0,2	0.173	***31,2***	*71*	**1**	Me	0,2	0.203	***33,4***
	7	H	0,4	0.378	***34,7***		**2**	Me	0,4	0.450	***41,2***
	8	H	0,5	0.500	***32,8***		**3**	Me	0,5	0.504	***39,6***
	9	H	0,7	0.698	***36,5***		**4**	Me	0,7	0.658	***38,4***
	10	H	0,8	0.803	***30,9***		**5**	Me	0,8	0.792	***34,4***

Tableau III-9 : *Résultats de la copolymérisation entre [(M)APMIm][Br] et MAM en faisant varier les proportions des monomères (N=0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,8)*

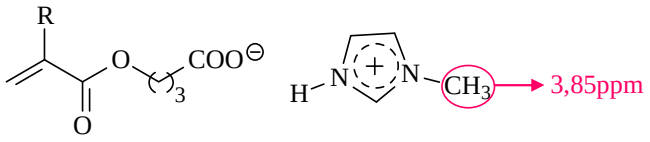
IV.B.2.b. Préparation des copolymères anioniques

Nous avons déterminé la composition réelle ($N_{calculé}$) des copolymères synthétisés grâce à leur analyse RMN^{1}H. En effet, chacun des deux monomères présentent des groupes fonctionnels représentatifs qui vont permettre de déterminer leurs proportions dans le copolymère final:

- pour le méthacrylate de méthyle : le signal correspondant aux protons du méthyle situé à 3,55ppm



- pour les deux monomères liquides ioniques : le signal correspondant aux protons du méthyle situé à 3,85ppm



Les taux de conversion de la copolymérisation, la proportion théorique ($N_{théorique}$) et calculée ($N_{calculé}$) de monomères liquides ioniques présents dans les copolymères finaux sont rassemblés dans le tableau suivant :

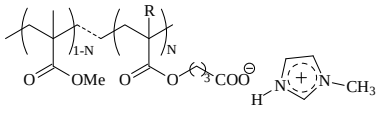
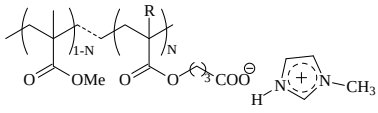
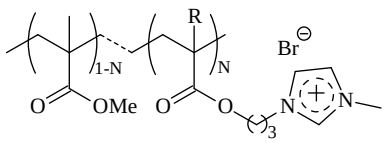
N° produit	N° essai				Taux de conversion (en %)	N° produit	N° essai				Taux de conversion (en %)
		R	**N théorique**	**N calculé**				**R**	**N théorique**	**N calculé**	
72	**1**	H	0,2	0,198	***98***	*73*	**1**	Me	0,2	0,222	***81***
	2	H	0,4	0,379	***69***		**2**	Me	0,4	0,37	***62***
	3	H	0,5	0,553	***77***		**3**	Me	0,5	0,57	***74***
	4	H	0,7	0,647	***84***		**4**	Me	0,7	0,625	***71***
	5	H	0,8	0,727	***99***		**5**	Me	0,8	0,8	***85***

***Tableau III-10**: Résultats de la copolymérisation entre [(M)AB][MIm] et MAM en faisant varier les proportions des monomères (N=0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,8).*

IV.B.3. Détermination des rapports de réactivité

IV.B.3.a. Rapports de réactivité des copolymères cationiques

En effectuant les divers calculs décrits plus haut (*équation de Kelen-Tüdos*) nous avons obtenu les rapports de réactivité des différents monomères, ces derniers sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (pour le détail des calculs, cf. ***Annexe 7***):

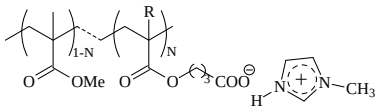


R	H	Me
r_1	0,944	0,912
r_2	1,030	0,965
$r_1 * r_2$	0,972	0,880

$r_1 * r_2$ étant, dans les deux cas, légèrement inférieur à 1, la copolymérisation de ces composés s'effectue plutôt de manière aléatoire. Cependant on remarque que dans chaque cas $r_1 \approx r_2 \approx 1$, par conséquent les deux sites actifs $M_1^{\bullet}$ et $M_2^{\bullet}$ présentent approximativement la même réactivité vis-à-vis des deux monomères M_1 et M_2. La composition du copolymère est donc égale à celle du mélange réactionnel de départ.

IV.B.3.b. Rapports de réactivité des copolymères anioniques

En effectuant les divers calculs de l'*équation de Kelen-Tüdos*, nous sommes parvenus à obtenir les rapports de réactivité des différents monomères (monomère anionique et MAM). Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau ci-dessous (pour le détail des calculs, cf. ***Annexe 7***):



R	H	Me
r_1	1,089	0,934
r_2	0,753	0,704
$r_1 * r_2$	0,821	0,657

$r_1 * r_2$ étant dans les deux cas inférieur à 1, la copolymérisation de ces composés s'effectue plutôt de manière aléatoire. Dans chaque cas, r_1 est environ égal à 1 ce qui signifie que la vitesse d'addition du monomère liquide ionique (M_1) sur le radical $M_1^{\bullet}$ est identique à celle du méthacrylate de méthyle (M_2). r_2 est quant à lui moins élevé et se situe aux alentours de 0,7 ; par conséquent la vitesse d'addition du monomère liquide ionique (M_1) sur le radical $M_2^{\bullet}$ est plus rapide que celle du méthacrylate de méthyle (M_2). La copolymérisation de ces composés est donc située à mi-chemin entre l'alternance et la formation de blocs et est donc totalement aléatoire.

IV.C. Influence du solvant de polymérisation sur la taille des (co)polymères obtenus

IV.C.1. Copolymérisation des monomères anioniques dans l'éthanol: mesure des masses molaires

Dans un premier temps nous avons évalué par HPLC les masses molaires des (co)polymères anioniques synthétisés en présence d'éthanol. Les masses molaires en poids (M_W) et en nombre (M_N) obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant :

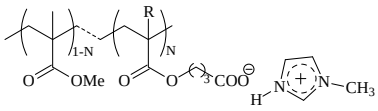
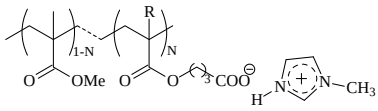
N° produit	N° essai					N° produit	N° essai				
		R	**N**	**M_W**	**M_N**			**R**	**N**	**M_W**	**M_N**
72	**6**	H	0,1	6330	6330	*73*	**6**	Me	0,1	6470	6030
	7	H	0,2	6370	2650		**7**	Me	0,2	3300	3150
	8	H	0,3	5280	4950		**8**	Me	0,3	2740	2610
	9	H	0,4	4180	2360		**9**	Me	0,4	1520	1470
	10	H	0,5	3680	3510		**10**	Me	0,5	2520	2390
	11	H	0,6	2890	2810		**11**	Me	0,6	2120	1910
	12	H	0,7	2580	2510		**12**	Me	0,7	2170	1580
	13	H	0,8	3010	2080		**13**	Me	0,8	2020	1450
	14	H	0,9	2520	1830		**14**	Me	0,9	3480	3460
	15	H	1				**15**	Me	1		

***Tableau III-11**: Masse molaire en poids (MW) et en nombre (MN) des copolymères résultant de la copolymérisation entre [(M)AB][MIm] et MAM en faisant varier les proportions des monomères*

Les masses molaires des homopolymères (N =1) n'ont pas pu être mesurées. En effet ces derniers sont insolubles dans le THF et changer le solvant d'analyse HPLC n'était pas, dans notre cas, techniquement possible.

Les masses molaires obtenues pour les (co)polymères anioniques sont relativement faibles. On note cependant une amélioration des résultats obtenus par rapport à ceux des (co)polymères cationiques (***70***-Essai 1 : M_W=1291 (p.146); ***72***-Essai 7 : M_W=6370) . Il semble donc que la nature du monomère employé (anionique ou cationique) ait une influence sur la masse molaire du (co)polymère obtenu.

Nous avons également émis l'hypothèse que les conditions opératoires employées (solvant, initiateur…) pour réaliser la (co)polymérisation de nos monomères liquides ioniques ne sont pas adaptées à ce type de composés.

IV.C.2. Copolymérisation des monomères anioniques dans d'autres solvants: mesure des masses molaires

La (co)polymérisation du monomère anionique a été réalisée dans divers solvants (eau, toluène et hexane) afin de déterminer l'influence de ces derniers sur la taille des (co)polymères anioniques obtenus.

La polymérisation dans l'eau ne peut pas s'effectuer en présence d'AIBN car ce composé n'est pas soluble en phase aqueuse. Dans ce cas la réaction est donc amorcée par l'AZAP (acide azobisamidinopropane dihydrochlorique) qui est un initiateur radicalaire hydrosoluble.

Pour chaque solvant nous avons choisi de réaliser 3 copolymères en introduisant des proportions de monomère anionique différentes (N= 0,1/ 0,5/ 0,9), les taux de conversion obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

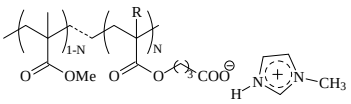
			Solvant			
			Ethanol	Eau	Toluène	Hexane
N° produit	R	N	Taux de conversion (en %)			
72	H	0,1	*82*	*92*	*insoluble dans solvants d'analyse*	*78*
		0,5	*77*	*84*	*40*	*61*
		0,9	*95*	*96*	*15*	*insoluble dans hexane*
73	Me	0,1	*83*	*94*	*84*	*80*
		0,5	*74*	*84*	*56*	*73*
		0,9	*55*	*88*	*66*	*insoluble dans hexane*

***Tableau III-12**: Résultats de la copolymérisation entre [(M)AB][MIm] et MAM en fonction de la proportion de monomère introduite et du solvant employé lors de la réaction*

Le copolymère ***72*** (avec N=0,1), préparé dans le toluène est insoluble dans tous les solvants d'analyse que nous avions à notre disposition. Nous n'avons donc pas pu déterminer son taux de conversion. De même il est impossible d'évaluer sa masse molaire puisqu'il n'est pas soluble dans le THF.

Nous n'avons pas pu préparer les copolymères avec N=0,9 et R=H et Me dans l'hexane. En effet la quantité de monomère liquide ionique introduite dans le réacteur est très élevée par rapport à celle du méthacrylate de méthyle. Or le monomère anionique est totalement insoluble dans l'hexane par conséquent la réaction de copolymérisation dans ce solvant s'avère impossible.

La copolymérisation effectuée dans l'eau semble la plus intéressante puisque c'est cette méthode qui permet d'obtenir les meilleurs taux de conversion.

Pour vérifier ce paramètre, les masses molaires des différents copolymères obtenus ont été analysées en HPLC. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

			Solvant							
			Ethanol		Eau		Toluène		Hexane	
N° produit	R	N	M_W	M_N	M_W	M_N	M_W	M_N	M_W	M_N
72	H	0,1	6330	6330	insoluble dans le THF				18800	1700
		0,5	3680	3510	525	522	2230	1460	insoluble dans le THF	
		0,9	2520	1830	492	491	2150	1760		
73	Me	0,1	6470	6030	67800	50300	6760	2370	insoluble dans le THF	
		0,5	2520	2390	1310	1260	insoluble dans le THF		insoluble dans le THF	
		0,9	3480	3460	2990	2300	2480	2350		

***Tableau III-13**: Masse molaire en poids (MW) et en nombre (MN) des composés résultant de la copolymérisation entre [(M)AB][MIm] et MAM en fonction de la proportion de monomère utilisée et du solvant de réaction employé*

Contrairement à ce que nous avons envisagé à la vue des taux de conversion, la copolymérisation dans l'eau ne permet pas de préparer des copolymères à masse molaire élevée. En effet, en moyenne, les masses molaires des composés obtenus par copolymérisation dans l'éthanol sont plus élevées que celles de ceux préparés dans l'eau.
On note cependant une exception dans le cas du composé ***73*** (avec N=0,1) qui présente une masse molaire en poids (M_W) atteignant 67800, qui est de loin la meilleure valeur enregistrée pour ces copolymères. Nous ne sommes toutefois pas en mesure, pour l'instant, de donner une explication à ce phénomène.

Les essais effectués dans le toluène ne sont également pas concluants puisque les masses molaires obtenues sont soit inférieures soit égales à celles des composés préparés dans l'éthanol.

Le cas de l'hexane est encore différent puisque, mis à part le composé ***72*** (avec N=0,1), tous les autres copolymères obtenus sont insolubles dans le THF. Nous n'avons donc pas pu déterminer leur masse molaire. Or le seul composé analysé présente une masse molaire qui , dans notre cas, est assez élevée (M_W= 18800). Il serait donc très intéressant de modifier les

conditions d'analyse (solvant et colonne) afin de réussir à déterminer les masses de ces copolymères.

Il s'avère donc difficile de désigner la meilleure méthode de synthèse de copolymères de masse molaire élevée étant donné que certains composés n'ont pas pu être analysés. Cependant en tenant compte des résultats obtenus, dans notre cas, il semble que la copolymérisation dans l'éthanol reste la meilleure:

- tous les composés obtenus sont solubles dans le THF et donc analysables en HPLC
- en moyenne, les masses molaires des copolymères préparés dans l'éthanol sont supérieures à celles des composés synthétisés dans les autres solvants.

Conclusion

La détermination de la viscosité cinématique à 25°C des différents monomères liquides synthétisés nous a permis d'observer que les monomères de type anioniques ainsi que ceux possédant un atome de soufre dans leur chaîne latérale présentent les viscosités les plus faibles et par conséquent devraient posséder les conductivités ioniques les plus élevées.
Le calcul des descripteurs LSER de deux de nos monomères liquides ioniques nous a permis de mettre en évidence la présence d'interactions fortes entre ces derniers et des composés dipolaires/polarisables ainsi qu'avec des composés présentant des groupements –OH.
La sélectivité de ces mêmes monomères pour la séparation d'un mélange hexane/benzène étant bien plus élevée que la plupart des autres solvants employés habituellement dans l'industrie, il est tout à fait possible d'envisager l'utilisation de ces composés comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse pour la résolution de mélanges de solutés.

Les différents monomères liquides ioniques synthétisés ont été adsorbés à la surface de particules d'alumine puis employés en tant que SILCAs (Supported Ionic Liquids CAtalysts) dans une réaction de substitution entre le bromure de benzyle et le thiophénol. Les conditions opératoires sont analogues à celle d'une catalyse par transfert de phase cependant les résultats obtenus avec les SILCAs préparés sont meilleurs que ceux obtenus sans catalyseur, en

présence uniquement d'alumine ou d'un agent de transfert de phase classique. Le liquide ionique a donc un rôle important dans la catalyse de cette réaction cependant nous n'avons pas encore réussi à décrire son mode de fonctionnement.

Les monomères liquides ioniques préparés ont également été (co)polymérisés afin d'obtenir des polymères ioniques. Le calcul des rapports de réactivité de la copolymérisation avec le méthacrylate de méthyle nous a permis de déterminer que la copolymération s'effectue de manière aléatoire. On note cependant que les (co)polymères obtenus présentent des masses plutôt faibles ce qui est cependant en adéquation avec les informations relevées dans la littérature.

CONCLUSION

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

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

Nos travaux se sont principalement basés sur la préparation de nouveaux liquides ioniques de type monomère. Notre objectif principal était de mettre au point la synthèse de liquides ioniques présentant une fonction polymérisable et qui possèderaient la conductivité ionique la plus élevée possible. Ainsi nous avons imaginé plusieurs types de monomères liquides ioniques :

- les monomères de 1ère Génération : ce sont des composés de type (méth)acrylate possédant en bout de chaîne latérale une partie ionique constituée d'un cation imidazolium et d'un anion de type halogénure (Br^- et Cl^-).
- les monomères de 2ème Génération : ce sont des composés identiques à ceux de 1ère Génération associés à un contre-ion fluoré : BF_4^-, PF_6^- ou $^-N(SO_2CF_3)_2$. Ces monomères sont obtenus par métathèse de l'anion des monomères de 1ère Génération.
- les monomères spéciaux :
    - les monomères anioniques : ce sont des composés de type (méth)acrylate possédant en bout de chaîne latérale du monomère un anion de type carboxylate et un contre-ion imidazolium.
    - les monomères soufrés : ce sont des (méth)acrylates anioniques (avec un carboxylate en bout de chaîne latérale) ou cationiques (avec un imidazolium en bout de chaîne latérale) qui présentent un atome de soufre au sein de la chaîne latérale du monomère.

D'après la littérature, l'introduction de l'anion en bout de chaîne latérale du monomère facilite le déplacement des charges de la molécule et par conséquent augmente sa conductivité ionique.

De même, l'introduction d'un atome de soufre dans la chaîne latérale du monomère augmente la flexibilité de la molécule et par conséquent la conductivité ionique de cette dernière puisque ces deux facteurs sont étroitement liés.

Ces hypothèses ont été confirmées par les mesures de viscosité cinématique réalisées sur les divers monomères de type liquides ioniques synthétisés. En effet, les monomères spéciaux présentent les viscosités les plus faibles et en particulier celui possédant à la fois l'atome de soufre dans la chaîne latérale et la partie anionique en bout de cette même chaîne. La conductivité ionique étant inversement proportionnelle à la viscosité, il est fort à parier que, comme prévu, ces même monomères spéciaux présenteront les meilleures conductivités ioniques.

Certains monomères ont fait l'objet de quelques tests de (co)polymérisation. Les masses des différents (co)polymères obtenus sont relativement faibles et ne varient guère en modifiant les conditions opératoires (changement de solvant de réaction et d'initiateur radicalaire). Cependant les résultats obtenus sont en totale adéquation avec les informations relevées dans la littérature.

Les monomères de 1ère et 2ème génération ont également été testés en tant que catalyseur dans une réaction de substitution entre le bromure de benzyle et le thiophénol. Pour cela ils ont été préalablement adsorbés à la surface de particules d'alumine : on donne le nom de SILCAs à ce type de composés (Supported Ionic Liquids Catalysts). Les résultats des essais effectués avec ces différents SILCAs sont très encourageants et bien meilleurs que ceux obtenus avec un catalyseur par transfert de phase classique. Cependant même si le rôle du liquide ionique est important dans la catalyse de cette réaction, nous n'avons pas encore cherché à décrire son mode de fonctionnement.

Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons également noté que même si les liquides ioniques permettent la mise en place de nouveaux protocoles et de nouvelles méthodes de synthèse, ces avancées restent souvent de l'ordre de l'expérimental. En effet la

synthèse de ces composés nécessite l'utilisation de produits de départ plus ou moins coûteux, diminuant ainsi la quantité de liquide ionique productible tout en augmentant son prix de revient.

La deuxième partie de notre travail de recherche s'est donc axé sur la mise au point d'une synthèse simple et rapide, facilitant ainsi l'accès à des liquides ioniques possédant un contre-ion fluoré ainsi qu'une fonction atypique dans leur chaîne latérale (un acide carboxylique). Ainsi nous avons proposé une synthèse de type « one-pot », en 2 ou 4 étapes selon l'anion fluoré souhaité, utilisant les micro-ondes et un montage approprié pour éliminer l'eau présente dans le milieu.

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

- Mesure de la conductivité ionique des différents monomères et (co)polymères synthétisés, afin de confirmer les suppositions émises grâce aux mesures de viscosité cinématique et de déterminer si les structures proposées pourront être utilisées dans la préparation d'électrolyte de batteries de nouvelle génération.
- Etude du mode d'action des liquides ioniques adsorbés à la surface des particules d'alumine (SILCAs) en tant que catalyseurs dans la réaction de substitution entre le bromobenzyle et le thiophénol.
- Détermination de la capacité des SILCAs à être recyclés.
- Etude des propriétés physicochimiques des liquides ioniques issus de la VOIE 2.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Appareillage d'analyse

Les spectres RMN ^{1}H et RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER Avance 250 dont la résonnance protonique est de 250MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ($CDCl_3$), l'eau lourde (D_2O), l'acétone deutéré (acétone d^6) ou le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO d^6). Le tétraméthylsilane (TMS) est pris comme référence interne.
Les signaux sont caractérisés par les abréviations suivantes :

- s : singulet
- d : doublet
- t : triplet
- q : quintuplet
- m : multiplet
- sl : signal large

Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER Spectrum One. Ce spectromètre est équipé d'un cristal de sélénure de zinc (ZnSe) qui permet d'analyser un échantillon de toute forme (solide, poudre, pâte, gel et liquide) sans préparation particulière et de manière non destructive.

Les analyses élémentaires ont été confiées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison.

Les masses des (co)polymères synthétisés ont été déterminées par HPLC avec un appareil PERKIN-ELMER Series 200 comprenant un détecteur réfractomètre différentiel et à four à colonne Peltier.
La colonne utilisée porte la référence Styragel® HT 6^E THF (diamètre : 7.8mm / longueur : 300mm).
La phase mobile employée lors de la détermination des masses est le THF.
Enfin, l'étalonnage de la colonne a été effectuée avec des polymères de type PMMA de masses molaires diverses et variées (1680g/mol à 1577000g/mol).

II. Synthèse de monomères à partir d'un composé (méth)acrylique : VOIE 1

II.A. Monomères cationiques

II.A.1. Monomère de 1ère Génération

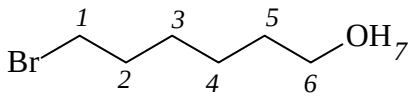
II.A.1.a. Préparation du 6-bromohexan-1-ol

• A l'aide de PBr_3

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une agitation magnétique, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain de glace sont introduits 100 mmol de 1,6-hexanediol (finement broyé) dissous dans 100ml de chloroforme. Le tout est refroidi à 0°C puis 16 mmol de tribromure de phosphore (PBr_3) sont additionnées goutte à goutte au milieu réactionnel en prenant garde que la température de ce dernier ne dépasse pas 10°C. La réaction se poursuit sous vive agitation pendant 24h. Le solvant de réaction est alors évaporé sous pression réduite ; l'huile résiduelle est reprise avec 30ml de chloroforme puis lavée avec 2x30ml d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) puis le solvant éliminé sous pression réduite. Après distillation (P = 0,5 mmHg ; T = 65°C), le 6-bromohexan-1-ol est obtenu sous la forme d'un produit huileux translucide (***Rdt = 25%***).

• A l'aide de HBr

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée, d'une agitation magnétique et placé dans un bain d'huile thermostaté, 100mmol de d'hexanediol et 100ml de toluène sont introduits. Le tout est agité et porté à reflux. Au bout d'une heure, 100mmol d'HBr (acide bromhydrique à 48% dans l'eau) est ajouté goutte à goutte dans le réacteur via l'ampoule de coulée. Une fois l'ajout terminé, la réaction se poursuit 24h à reflux. Le produit de réaction est alors laissé refroidir jusqu'à température ambiante, puis lavé avec une solution de soude à 10% (2x50ml), une solution d'acide chlorhydrique à 10% (2x50ml) et enfin avec de l'eau distillée (2x50m). La phase organique est récupérée, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et enfin le solvant est évaporé à pression réduite. Le 6-bromohexan-1-ol est obtenu sous la forme d'une huile translucide (***Rdt = 63%***) .



1 → 6-bromo-1-hexanol

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 3,36ppm (2H, t) ; δH_2 = 1,80ppm (2H, q) ; δH_{3+4} = 1,42ppm (4H, m) ; δH_5 = 1,82ppm (2H, q) ; δH_6 = 3,54ppm (2H, t) ; δH_7 = 3,26ppm (1H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC1 = 33,9ppm ; δC2 = 32,5ppm ; δC3 = 28ppm; δC4 = 25ppm; δC5 = 32,6ppm ; δC6 = 62,3ppm

IR :

ν_{O-H} : 3324 cm^{-1}; ν_{C-O}: 1064 cm^{-1}; ν_{Csp3-H} : 2934-2860cm^{-1}; ν_{C-Br} : 563cm^{-1}

II.A.1.b. Préparation des (méth)acrylates d'halogénoalkyle

• A partir d'acide (méth)acrylique

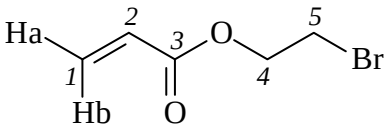
Dans un tricol équipé d'un appareil de type Dean-Starck, d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100mmol d'halogénoalcool, 10mmol d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et quelques ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le tout dissout dans 150ml de cyclohexane. Le mélange est porté à reflux pendant environ 1h, puis, par l'ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 120mmol d'acide (méth)acrylique en solution dans 50ml decyclohexane. Le milieu réactionnel est maintenu au reflux pendant 12h. Le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante, puis lavé avec une solution de soude (NaOH) à 10% (3x50ml). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et filtrée. Enfin on y ajoute quelques ppm d'EMHQ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. Le produit obtenu se présente sous la forme d'un liquide transparent.

N° produit	N° Essai	n	R	X	Rdt (%)
2	**1**	2	H	Br	*49*
3	**2**	3	H	Br	*81*
4	**3**	3	H	Cl	*58*
5	**4**	3	Me	Br	*70*
6	**5**	3	Me	Cl	*58*
7	**6**	6	H	Br	*86*
8	**7**	6	H	Cl	*91*
9	**8**	6	Me	Br	*65*
10	**9**	6	Me	Cl	*91*

• A partir de chlorure de (méth)acryloyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une agitation magnétique et d'une ampoule de coulée, 100mmol d'halogénoalcool, 100mmol de triéthylamine et quelques ppm d'EMHQ sont introduits dans 20ml de chloroforme. Le mélange est refroidi à 0°C par un bain de glace. 110mmol de chlorure de (méth)acryloyle en solution dans 20ml de chloroforme sont alors additionnés goutte à goutte dans le réacteur via l'ampoule de coulée en veillant à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas les 10°C. Après retour à température ambiante, l'agitation se poursuit pendant 24h. Le produit de réaction est acidifié à l'aide de 100ml d'HCl 10%, une extraction à l'aide d'éther (2x30ml) est alors effectuée. La phase organique est alors lavée avec une solution de $NaHCO_3$ 10% (1x50ml), une solution saturée en NaCl (1x50ml) et de l'eau (1x50ml) puis séchée sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous pression réduite donnant ainsi un liquide translucide.

N° produit	N° Essai	n	R	X	Rdt (%)
2	**10**	2	H	Br	*58*
3	**11**	3	H	Br	*58*
4	**12**	3	H	Cl	*62*
6	**13**	3	Me	Cl	*88*
7	**14**	6	H	Br	*90*
8	**15**	6	H	Cl	*93*
9	**16**	6	Me	Br	*79*
10	**17**	6	Me	Cl	*92*



2 → Acrylate de 2-bromoéthyle

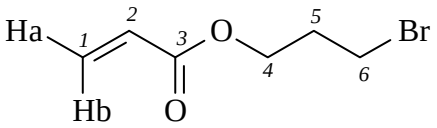
RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_a = 5,88ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 10,5Hz); δH_b = 6,52ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2} = 17,25Hz) ; δH_2 = 6,14ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,5Hz , J_{2b} = 15,4Hz) ; δH_4 = 4,46ppm (2H, t) ; δH_5 = 3,54ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

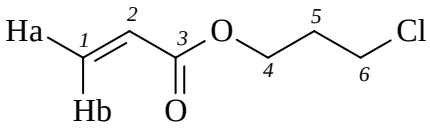
δC1 = 127,9ppm ; δC2 = 130,8ppm ; δC3 = 166,1ppm ; δC4 = 64,7ppm ; δC5 = 30,2ppm

IR :
$\nu_{C=O}$: 1728cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1182cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1268cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1630cm^{-1}; ν_{C-Br} : 569 cm^{-1}; ν_{Csp3-H} : 2956-2885cm^{-1}



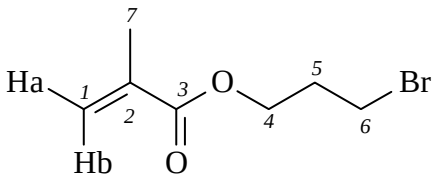
3 → Acrylate de 3-bromopropyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,82ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 9,6Hz); δH_b = 6,41ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2} = 15,4Hz) ; δH_2 = 6,11ppm (1H, dd, J_{2a} = 9,6Hz , J_{2b} = 15,4Hz) ; δH_4 = 4,25ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,16ppm (2H, q) ; δH_6 = 3,52ppm (2H,t)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC1 = 128,2ppm ; δC2 = 131,2ppm ; δC3 = 165,9ppm ; δC4 = 62,5ppm ; δC5 = 34,7ppm ; δC6 = 29,3ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1721cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1181cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1271cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 984cm^{-1} ; ν_{C-Br} : 569cm^{-1}



4 → Acrylate de 3-chloropropyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,76ppm (1H, dd, J_{ab} = 1,1Hz, J_{a2} = 10,9Hz) ; δH_b = 6,32ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,1Hz, J_{b2} = 16,3Hz) ; δH_2 = 6,03ppm (2H, dd, J_{2a} = 10,9Hz , J_{2b} = 16,3Hz) ; δH_4 = 4,22ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,02ppm (2H, q) ; δH_6 = 3,53ppm (2H, t)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC1 = 127,8ppm ; δC2 = 130,4ppm ; δC3 = 165,4ppm ; δC4 = 60,7ppm ; δC5 = 31,1ppm ; δC6 = 40,8ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1725cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1185cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1269cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1636/1619cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 985cm^{-1} ; ν_{C-Cl} : 656cm^{-1}



5 → Méthacrylate de 3-bromopropyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

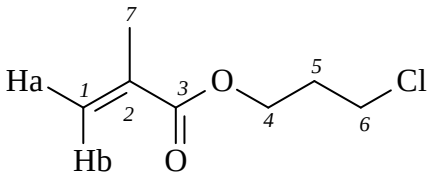
δH_a = 5,55ppm (1H, d) ; δH_b = 6,08ppm (1H,d) ; δH_4 = 4,25ppm (2H,t) ; δH_5 = 2,20ppm (2H, q) ; δH_6 = 3,48ppm (2H, t) ; δH_7 = 1,92ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC1 = 125,7ppm ; δC2 = 136,2ppm ; δC3 = 167,2ppm ; δC4 = 62,4ppm ; δC5 = 31,8ppm ; δC6 = 29,4ppm ; δC7 = 18,3ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1716cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1180cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1638cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 981cm^{-1} ; ν_{C-Br} : 568cm^{-1}



6 → Méthacrylate de 3-chloropropyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

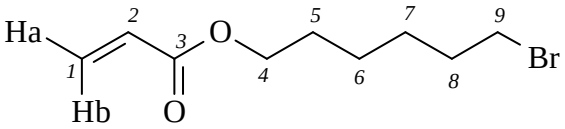
δH_a = 5,50ppm (1H, d) ; δH_b = 6,03ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,23ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,09ppm (2H, q) ; δH_6 = 3,54ppm (2H, t) ; δH_7 = 1,87ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC1 = 124,7ppm ; δC2 = 135,8ppm ; δC3 = 166,5ppm ; δC4 = 61ppm ; δC5 = 31,3ppm ; δC6 = 40,9ppm ; δC7 = 17,7ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1716cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1180cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1638cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 981cm^{-1} ; ν_{C-Cl} : 658cm^{-1}

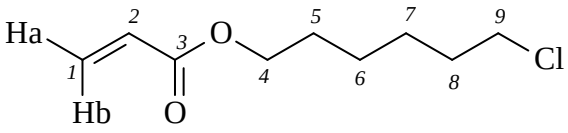


7 → Acrylate de 6-bromohexyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

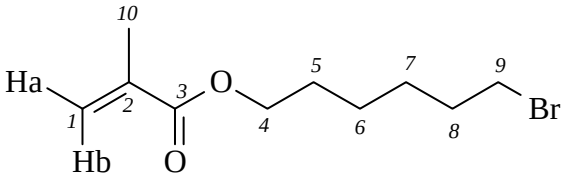
δH_a = 5,71ppm (1H, dd, J_{ab} = 1,2Hz, J_{a2} = 11,6Hz) ; δH_b = 6,30ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,2Hz, J_{b2} = 17,4Hz) ; δH_2 = 6,01ppm (1H, dd, J_{2a} = 11,6Hz , J_{2b} = 17,4Hz) ; δH_4 = 4,05ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,75ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,33ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,57ppm (2H, q) ; δH_9 = 3,29ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC1 = 130,5ppm ; δC2 = 128,6ppm ; δC3 = 166,2ppm ; δC4 = 64,5ppm ; δC5 = 32,6ppm ; δC6 = 25,8ppm ; δC7 = 27,7ppm ; δC8 = 28,5ppm ; δC9 = 33,6ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1721cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1186cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1270cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 984cm^{-1} ; ν_{Csp3-H} : 2937/2860cm^{-1} ; ν_{C-Br} : 572cm^{-1}



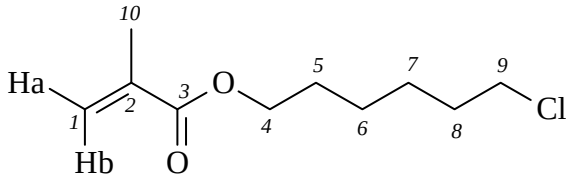
8 → Acrylate de 6-chlorohexyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,77ppm (1H, dd, J_{ab} = 1,75Hz, J_{a2} = 10,5Hz) ; δH_b = 6,33ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,75Hz, J_{b2} = 17,25Hz) ; δH_2 = 6,10ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,5Hz , J_{2b} = 17,25Hz) ; δH_4 = 4,12ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,82ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,41ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,63ppm (2H, q) ; δH_9 = 3,50ppm (2H, t)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC1 = 128,2ppm ; δC2 = 130ppm ; δC3 = 165,7ppm ; δC4 = 64ppm ; δC5 = 28,1ppm ; δC6 = 24,9ppm ; δC7 = 26,1ppm ; δC8 = 32,1ppm ; δC9 = 44,5ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1721cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1186cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1270cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1} ; ν_{Csp3-H} : 2939/2862cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 984cm^{-1} ; ν_{C-Cl} : 658cm^{-1}



9 → Méthacrylate de 6-bromohexyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,46ppm (1H, d) ; δH_b = 5,99ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,05ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,78ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,36ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,57ppm (2H, q) ; δH_9 = 3,30ppm (2H, t) ; δH_{10} = 1,85ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC1 = 125,2ppm ; δC2 = 136,5ppm ; δC3 = 167,5ppm ; δC4 = 64,6ppm ; δC5 = 32,7ppm ; δC6 = 21,7ppm ; δC7 = 27,8ppm ; δC8 = 28,5ppm ; δC9 = 33,7ppm ; δC10 = 18,3ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1715cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1159cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1638cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 939cm^{-1} ; ν_{C-Br} : 567cm^{-1}



10 → Méthacrylate de 6-chlorohexyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_a = 5,54ppm (1H,d) ; δH_b = 6,08ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,14ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,81ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,49ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,66ppm (2H, q) ; δH_9 = 3,53ppm (2H, t) ; δH_{10} = 1,93ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC1 = 125,2ppm ; δC2 = 136,4ppm ; δC3 = 167,5ppm ; δC4 = 64,5ppm ; δC5 = 28,4ppm ; δC6 = 25,3ppm ; δC7 = 26,5ppm ; δC8 = 32,5ppm ; δC9 = 44,9ppm ; δC10 = 18,3ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1715cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1159cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1638cm^{-1} ; ν_{Csp3-H} : 2939/2862cm^{-1} ; $\nu_{=C-H}$: 939cm^{-1} ; ν_{C-Cl} : 656cm^{-1}

II.A.1.c. Synthèse de l'halogénure de 1-(meth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium

• Chauffage classique

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100mmol de (méth)acrylate d'halogénoalkyle, 110mmol de N-méthylimidazole et quelques ppm d'EMHQ. Le tout est porté à 50°C sous agitation pendant 6 à 48h selon la longueur de la chaîne latérale. Une fois la réaction terminée le produit de réaction est laissé refroidir jusqu'à température ambiante. Selon la longueur de chaîne, la nature du contre-ion et le groupement placé sur la double liaison de la molécule, les produits vont présenter différents aspects. Dans le cas d'un solide pris en masse au fond du tricol (pour n=3, R=CH_3 et X=Br), il est nécessaire de le broyer en fine poudre avant de placer cette dernière dans un bécher d'éther sous agitation. La poudre est lavée avec 2x50ml d'éther puis filtrée sur büchner. Dans le cas d'un liquide (plus ou moins visqueux), ce dernier est versé goutte à goutte dans un bécher d'éther sous agitation. Le produit se collant au fond du bécher, il est assez aisé de changer l'éther plusieurs fois (2x50ml) afin d'éliminer les traces de produits initiaux. Après plusieurs lavages, le produit de réaction est placé dans un

ballon et évaporé à pression réduite pour éliminer le solvant restant. Une poudre blanche ou un liquide translucide plus ou moins visqueux est alors obtenu.

N° Produit	N° Essai	n	R	X	T (en h)	Rdt (%)	Aspect
11	**1**	2	H	Br	48	*X*	X
12	**2**	3	H	Br	24	*95*	Liquide visqueux
13	**3**	3	H	Cl	24	*35*	Liquide visqueux
14	**4**	3	Me	Br	24	*99*	Poudre
15	**5**	3	Me	Cl	24	*52*	Poudre
15	**6**	3	Me	Cl	48	*82*	Poudre
16	**7**	6	H	Br	48	*98*	Liquide visqueux
17	**8**	6	H	Cl	48	*96*	Liquide visqueux
18	**9**	6	Me	Br	48	*97*	Liquide visqueux
19	**10**	6	Me	Cl	48	*72*	Liquide visqueux

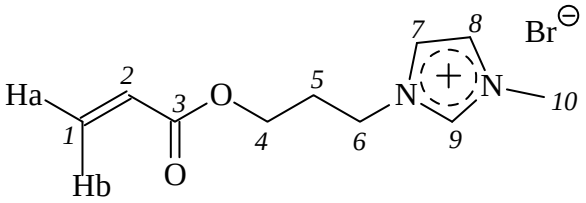
• Par Sonochimie

Nous avons utilisé un sonificateur Sonics haute intensité série autotune avec pulseur manuel piloté par microprocesseur, modèle 130 watts 20KHz et une microsonde de 3mm pour réaliser cette manipulation.

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une sonde ultrasonique sont introduits 100mmol de méthacrylate de bromopropyle (***5***) et 100mmol de N-méthylimidazole ainsi que quelques ppm d'EMHQ. La sonde est immergée dans le liquide, en prenant garde qu'elle ne touche pas les parois du tricol, et délivre des ondes d'une amplitude de 40%. La réaction est suivie par RMN^{1}H afin de détecter la disparition du N-méthylimidazole. Au bout de 35 minutes d'irradiation, le produit de réaction est refroidi à température ambiante puis lavé plusieurs fois avec de l'éther (3x20ml). Après filtration, on obtient le bromure de 1-méthacryloyloxypropyl-3-méthylimidazolium (***14***) sous la forme d'une poudre blanche (***Rdt = 99%***).

• **Par Micro-Ondes**

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et placé dans le réacteur d'un four micro-onde CEM Discover (Puissance maximale 300 watts) sont introduits 100mmol de méthacrylate de bromopropyle (5) et 100mmol de N-méthylimidazole ainsi que quelques ppm d'EMHQ. Le tout est irradié pendant 45 secondes à une puissance maximum de 150 watts et à une température de 75°C. Après refroidissement et cristallisation, le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'éther (3x20ml). Après filtration, on obtient le bromure de 1-méthacryloyloxypropyl-3-méthylimidazolium (***14***) sous la forme d'une poudre blanche (***Rdt = 98%***)



12 → Bromure de N-acryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [APMIm][Br]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,90ppm (1H, dd , J_{ab} = 0,8Hz, J_{a2} = 11Hz); δH_b = 6,29ppm (1H, dd, J_{ba} = 0,8Hz, J_{b2} = 17Hz) ; δH_2 = 6,05ppm (1H, dd, J_{2a} = 11Hz , J_{2b} = 17Hz) ; δH_4 = 4,30ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,23ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,13ppm (2H,t) ; δH_7 = 7,47ppm (1H,d) ; δH_8 = 7,40ppm (1H,d) ; δH_9 = 9,22ppm (1H,s) ; δH_{10} = 3,83ppm (3H,s)

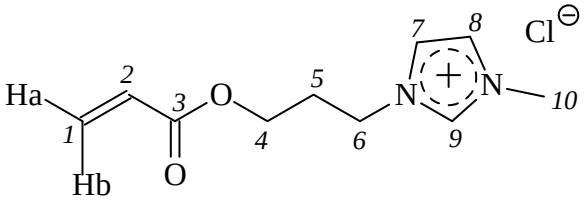
RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 131,5ppm ; δC_2 = 129,2ppm ; δC_3 = 169,4ppm ; δC_4 = 62,4ppm ; δC_5 = 28,3ppm ; δC_6 = 47,1ppm; δC_7 = 123,7ppm; δC_8 = 122,4ppm; δC_9 = 135,7ppm; δC_{10} = 35 ,7ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1708 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1167 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1277 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1618 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1573 cm^{-1}

Viscosité cinématique: 389 mm²/s ou 389 cSt



13 → Chlorure de N-acryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [APMIm][Cl]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,90ppm (1H, dd , J_{ab} = 0,5Hz, J_{a2} = 10,25Hz); δH_b = 6,29ppm (1H, dd, J_{ba} = 0,5Hz, J_{b2} = 17,25Hz) ; δH_2 = 6,05ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,25Hz , J_{2b} = 17,25Hz) ; δH_4 = 4,21ppm (2H,

t) ; δH_5 = 2,16ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,10ppm (2H,t) ; δH_7 = 7,37ppm (1H,d) ; δH_8 = 7,30ppm (1H,d) ; δH_9 = 9,13ppm (1H,s) ; δH_{10} = 3,73ppm (3H,s)

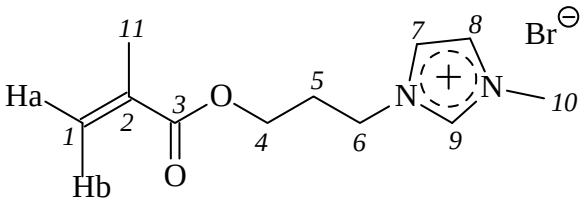
RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,9ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 169,4ppm ; δC_4 = 62,4ppm ; δC_5 = 28,3ppm ; δC_6 = 47,1ppm; δC_7 = 123,8ppm; δC_8 = 122,4ppm; δC_9 = 135,8ppm; δC_{10} = 35 ,8ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1167 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1276cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1574 cm^{-1}

Viscosité cinématique: 422 mm²/s ou 422 cSt



14 → Bromure de N-méthacryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [MAPMIm][Br]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,60ppm (1H, d) ; δH_b = 5,92ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,25ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,21ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,15ppm (t, 2H) ; δH_7 = 7,40ppm (1H, d) ; δH_8 = 7,34ppm (1H, d) ; δH_9 = 8,66ppm (1H, s) ; δH_{10} = 3,81ppm (3H, s) ; δH_{11} = 1,77ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 126,8ppm ; δC_2 = 135,7ppm ; δC_3 = 169,4ppm; δC_4 = 62,4ppm ; δC_5= 28,3ppm ; δC_6 =

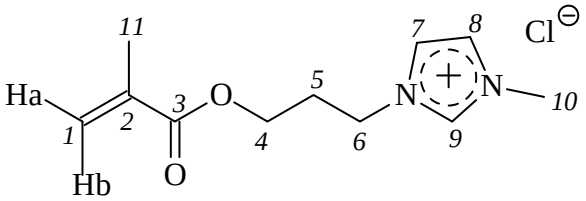
47,1ppm ; δC_7 = 123,7ppm ; δC_8 = 122,4ppm ; δC_{10} = 35,7ppm ; δC_{11} = 17,3ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1698 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1168 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1254 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1626 cm^{-1},$\nu_{CH3\ umb}$: 1376 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1572 cm^{-1}, $\nu_{C-H\ aro}$: 3051/3101 cm^{-1}

Analyse Elémentaire (calculé): %C 44.4 (45.7); %H 5.8 (5.8); %N 9.7 (9.7)

Point de fusion : 103°C



15 → Chlorure de N-méthacryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [MAPMIm][Cl]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,55ppm (1H, d) ; δH_b = 5,86ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,21ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,16ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,10ppm (t, 2H) ; δH_7 = 7,37ppm (1H, d) ; δH_8 = 7,30ppm (1H, d) ; δH_{10} = 3,73ppm (3H, s) ; δH_{11} = 1,72ppm (3H, s)

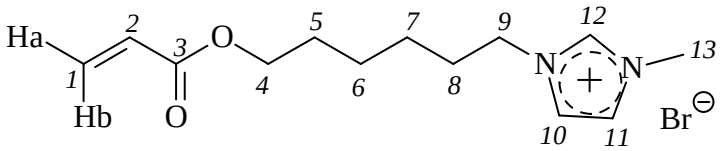
RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 126,9ppm ; δC_2 = 135,8ppm ; δC_3 = 169,4ppm; δC_4 = 62,4ppm ; δC_5= 28,3ppm ; δC_6 = 47,1ppm ; δC_7 = 123,8ppm ; δC_8 = 122,4ppm ; δC_{10} = 35,8ppm ; δC_{11} = 17,3ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1697 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1167 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1254 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1627 cm^{-1},$\nu_{CH3\ umb}$: 1377 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1575 cm^{-1}, $\nu_{C-H\ aro}$: 3035/3105 cm^{-1}

Point de fusion : 117°C



16 → Bromure de N-acryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [AHMIm][Br]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,85ppm (1H, dd , J_{ab} = 0,5Hz, J_{a2} = 10,5Hz); δH_b = 6,29ppm (1H, dd, J_{ba} = 0,5Hz, J_{b2} = 17,25Hz) ; δH_2 = 6,06ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,5Hz , J_{2b} = 17,25Hz) ; δH_{4+9} = 4,09ppm (4H, m) ; δH_5 = 1,80ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,22ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,57ppm (2H, q) ; δH_{10} = 7,38ppm (1H, d) ; δH_{11} = 7,34ppm ; δH_{12} = 8,53ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,74ppm (3H, s)

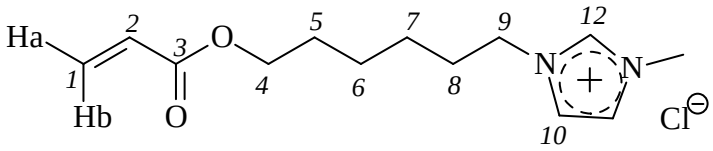
RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 132,8ppm ; δC_2 = 127,4ppm ; δC_3 = 168,6ppm; δC_4 = 65,6ppm ; δC_5= 29,5ppm ; δC_6 = 25,9ppm ; δC_7 = 25,6ppm ; δC_8 = 27,7ppm ; δC_{10} = 35,8ppm ; δC_{11} = 122,4ppm ; δC_{12} = 136,8ppm ; δC_{13} = 35,8ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1714 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1166 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1276 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1634 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1571 cm^{-1}

Viscosité cinématique: 275 mm²/s ou 275 cSt



17 → Chlorure de N-acryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [AHMIm][Cl]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,90ppm (1H, dd , J_{ab} = 0,5Hz, J_{a2} = 10,25Hz); δH_b = 6,29ppm (1H, dd, J_{ba} = 0,5Hz, J_{b2} = 17,25Hz) ; δH_2 = 6,05ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,25Hz , J_{2b} = 17,25Hz) ; δH_4 = 4,07ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,87ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,41ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,58ppm (2H, q) ; δH_9 = 4,06ppm (2H, t) ; δH_{10} = 7,42ppm (1H, d) ; δH_{11} = 7,38ppm (1H, d) ; δH_{12} = 8,76ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,65ppm (3H, s)

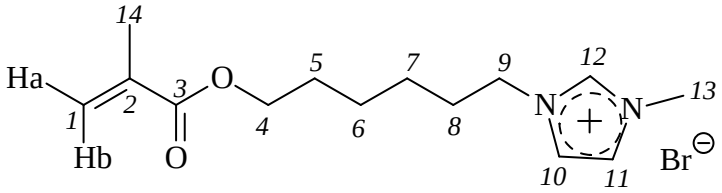
RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,9ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 169,4ppm; δC_4 = 64,8ppm ; δC_5= 32,5ppm ; δC_6 = 26,8ppm ; δC_7 = 25,3ppm ; δC_8 = 32,1ppm ; δC_9 = 45,2ppm ; δC_{10} = 123,2ppm ; δC_{11} = 122,6ppm ; δC_{12} = 136,3ppm ; δC_{13} = 35,4ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1716 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1167 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1273 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1634 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1571 cm^{-1}, $\nu_{C-H\ aro}$: 3068cm^{-1}

Viscosité cinématique: 287 mm²/s ou 287 cSt



18 → Bromure de N-méthacryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [MAHMIm][Br]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,55ppm (1H, d) ; δH_b = 5,95ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,06ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,76ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,23ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,52ppm (2H, q) ; δH_9 = 4,02ppm (2H, t) ; δH_{10} = 7,34ppm (1H, d) ; δH_{11}= 7,30ppm (1H, d) ; δH_{12} = 8,30ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,75ppm (3H, s) ; δH_{14} = 1,76ppm (3H, s)

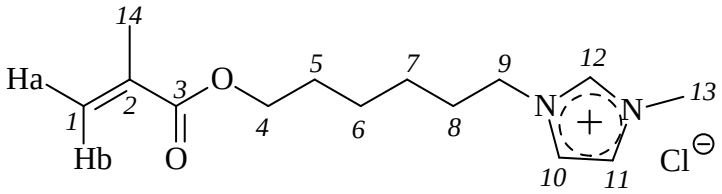
RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 126,2ppm ; δC_2 = 136ppm ; δC_3 = 168,4ppm; δC_4 = 62,6ppm ; δC_5= 32,7ppm ; δC_6 = 24,9ppm ; δC_7 = 27,9ppm ; δC_8 = 32,3ppm ; δC_9 = 46,8ppm ; δC_{10} = 122,9ppm ; δC_{11} = 122,1ppm ; δC_{12} = 136,1ppm ; δC_{13} = 34,9ppm ; δC_{14} = 17,5ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1714 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1166 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1274 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1634 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1570 cm^{-1}, $\nu_{C-H\ aro}$: 3073cm^{-1}

Viscosité cinématique: 364 mm²/s ou 364 cSt



19 → Chlorure de N-méthacryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [MAHMIm][Cl]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,55ppm (1H, d) ; δH_b = 6,09ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,11ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,78ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,48ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,69ppm (2H, q) ; δH_9 = 3,54ppm (2H, t) ; δH_{10} = 7,41ppm (1H, d) ; δH_{11}= 7,33ppm (1H, d) ; δH_{12} = 8,13ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,71ppm (3H, s) ; δH_{14} = 1,94ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 126,9ppm ; δC_2 = 135,8ppm ; δC_3 = 169,4ppm; δC_4 = 62,4ppm ; δC_5= 28,3ppm ; δC_6 = 26,7ppm ; δC_7 = 25,1ppm ; δC_8 = 32,6ppm ; δC_9 = 48ppm ; δC_{10} = 123,8ppm ; δC_{11} = 122,4ppm ; δC_{12} = 136,7ppm ; δC_{13} = 35,8ppm ; δC_{14} = 17,3ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1708 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1165 cm^{-1},ν_{O-C-C}: 1233 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1635 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1572 cm^{-1}

Viscosité cinématique: 405 mm²/s ou 405 cSt

II.A.2. Monomères de 2ème Génération

II.A.2.a. Métathèse du contre-ion à l'aide d'un acide libre (HPF_6, HBF_4 et $HN(SO_2CF_3)_2$…)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté,d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre et placé dans un bain de glace, on introduit 10mmol de bromure de N-(méth)acryloyloxyalkyle-N'-méthylimidazolium dissout dans une petite quantité d'eau.
L'acide (20mmol) est ensuite additionné goutte à goutte dans le milieu réactionnel via l'ampoule de coulée ; une fois l'ajout terminé l'agitation est poursuivie à température ambiante pendant 12h. Selon la longueur de la chaîne latérale et la nature du groupement positionné sur la double liaison, l'aspect du produit va différer. Dans tous les cas on obtient un précipité insoluble dans l'eau que l'on va pouvoir facilement extraire du milieu. Dans le cas d'un liquide, on procède par décantation puis évaporation des dernières traces d'eau sous pression réduite ; dans le cas d'un solide on effectue une filtration sur entonnoir fritté.

N° Produit	N° Essai	N	R	Y	Rdt (en%)	Aspect	Solubilité dans l'eau
20	**1**	3	Me	PF_6	*83*	Poudre Blanche	Non
21	**2**	3	Me	BF_4	*33*	Poudre Blanche	Partielle
22	**3**	3	Me	NTf_2	*65*	Liquide	Non
23	**4**	3	H	PF_6	*60*	Liquide	Non
24	**5**	3	H	BF_4	*34*	Liquide	Partielle
25	**6**	3	H	NTf_2	*85*	Liquide	Non
26	**7**	6	Me	PF_6	*85*	Liquide	Non
27	**8**	6	Me	BF_4	*56*	Liquide	Partielle
28	**9**	6	Me	NTf_2	*78*	Liquide	Non
29	**10**	6	H	PF_6	*65*	Liquide	Non
30	**11**	6	H	BF_4	*51*	Liquide	Partielle
31	**12**	6	H	NTf_2	*38*	Liquide	Non

II.A.2.b. Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel d'ammonium (NH_4BF_4)

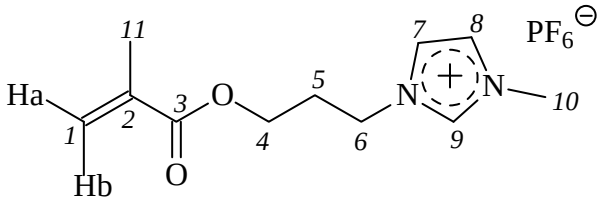
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 10mmol de bromure de N-(méth)acryloyloxyalkyle-N'-méthylimidazolium dissout dans 10ml d'acétone. 10mmol de sel d'ammonium sont ensuite ajoutés par petites quantités dans le milieu réactionnel. Au fur et à mesure de l'ajout, un précipité blanc de NH_4Br, insoluble dans l'acétone, apparaît dans le milieu. A la fin de l'addition l'agitation est poursuivie à température ambiante pendant encore 12h. Le précipité est éliminé par filtration sur entonnoir fritté puis le filtrat est évaporé sous pression réduite. On obtient ainsi, selon le composé synthétisé, une poudre ou un liquide.

N° Produit	N° Essai	n	R	Y	Rdt (en%)	Aspect
21	**13**	3	Me	BF_4	*91*	Poudre Blanche
24	**14**	3	H	BF_4	*82*	Liquide
27	**15**	6	Me	BF_4	*87*	Liquide
30	**16**	6	H	BF_4	*79*	Liquide

II.A.2.c.Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel de lithium ($LiN(SO_2CF_3)_2$)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 10mmol de bromure de N-(méth)acryloyloxyalkyle-N'-méthylimidazolium dissout dans 10ml de chloroforme. 10mmol de sel de lithium sont ensuite ajoutés par petites quantités dans le milieu réactionnel. Au fur et à mesure de l'ajout, un précipité blanc de LiBr, insoluble dans le chloroforme, apparaît dans le milieu. A la fin de l'addition l'agitation est poursuivie à température ambiante pendant encore 12h. Le précipité est éliminé par filtration sur entonnoir fritté. Le filtrat est lavé plusieurs fois avec de l'éther (2x10ml) puis évaporé sous pression réduite afin d'obtenir un liquide plus ou moins visqueux.

N° Produit	N° Essai	n	R	Y	Rdt (en%)	Aspect
22	**17**	3	Me	NTf_2	*91*	Liquide
25	**18**	3	H	NTf_2	*68*	Liquide
28	**19**	6	Me	NTf_2	*89*	Liquide
31	**20**	6	H	NTf_2	*63*	Liquide



20 → Hexafluorophosphorure de N-méthacryloyloxypropyle-N'-méthyl imidazolium [MAPMIm][PF_6]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,63ppm (1H, d) ; δH_b = 6,04ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,53ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,4ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,24ppm (2H, t) ; δH_7 = 7,79ppm (1H, d) ; δH_8 = 7,71ppm (1H, d) ; δH_9 = 9,12ppm (1H, s) ; δH_{10} = 4,05ppm (3H, s) ; δH_{11} = 1,89ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

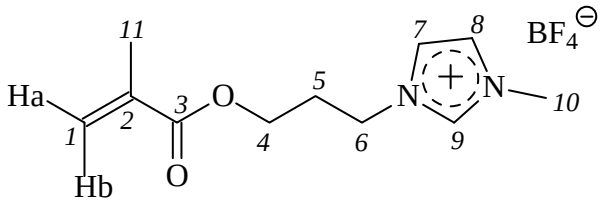
δC_1 = 125,8ppm ; δC_2 = 136,9ppm ; δC_3 = 167,2ppm; δC_4 = 61,8ppm ; δC_5= 29,9ppm ; δC_6 =

47,7ppm ; δC_7 = 124,7ppm ; δC_8 = 123,4ppm ; δC_9 = 137,7ppm ; δC_{10} = 36,5ppm ; δC_{11} = 18,1ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1713 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1165 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1633cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1578 cm^{-1}, ν_{P-F} : 828 cm^{-1}

Point de fusion : 60°C

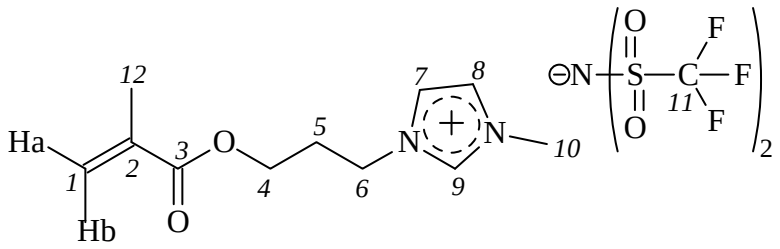


21 → Tetrafluoroborure de N-méthacryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [MAPMIm][BF_4]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

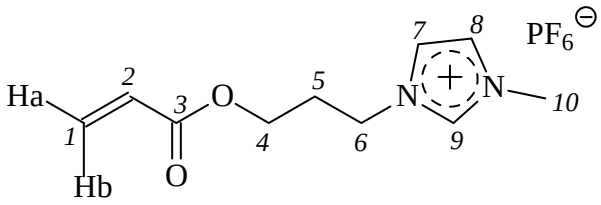
δH_a = 5,63ppm (1H, d) ; δH_b = 6,04ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,52ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,37ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,24ppm (2H, t) ; δH_7 = 7,79ppm (1H, d) ; δH_8 = 7,71ppm (1H, d) ; δH_9 = 9,12ppm (1H, s) ; δH_{10} = 4,03ppm (3H, s) ; δH_{11} = 1,88ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)
δC_1 = 125,2ppm ; δC_2 = 136,3ppm ; δC_3 = 166,6ppm; δC_4 = 61,2ppm ; δC_5= 29,1ppm ; δC_6 = 47,0ppm ; δC_7 = 124,0ppm ; δC_8 = 122,7ppm ; δC_9 = 137,0ppm ; δC_{10} = 35,8ppm ; δC_{11} = 17,5ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1702 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1170 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1630 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1575 cm^{-1}, ν_{B-F} : 1036 cm^{-1}
Analyse Elémentaire (calculé): %C: 45.3 (44.6), %H: 5.7 (5.7), %N: 9.7 (9.5)
Point de fusion : 73°C



22 → Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de N-méthacryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [MAPMIm][NTf$_2$]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)
δH_a = 5,63ppm (1H, d) ; δH_b = 6,03ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,50ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,37ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,24ppm (2H, t) ; δH_7 = 7,76ppm (1H, d) ; δH_8 = 7,67ppm (1H, d) ; δH_9 = 9,00ppm (1H, s) ; δH_{10} = 4,02ppm (3H, s) ; δH_{12} = 1,89ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans DMSO)
δC_1 = 125,2ppm ; δC_2 = 136,2ppm ; δC_3 = 166,6ppm; δC_4 = 61,1ppm ; δC_5= 47,1ppm ; δC_6 =53,8ppm ; δC_7 = 124,1ppm ; δC_8 = 122,7ppm ; δC_9 = 136,8ppm ; δC_{10} = 35,8ppm ; δC_{11} = 120ppm (q) ; δC_{12} = 17,5ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1164 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1637 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1575 cm^{-1}, $\nu_{C-H\ aro}$: 3158 cm^{-1}, ν_{SO2} : 1348 cm^{-1},ν_{C-F}: 1052 cm^{-1}
Viscosité cinématique: 51,6 mm²/s ou 51,6 cSt



23 → Hexafluorophosphorure de N-acryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [APMIm][PF$_6$]

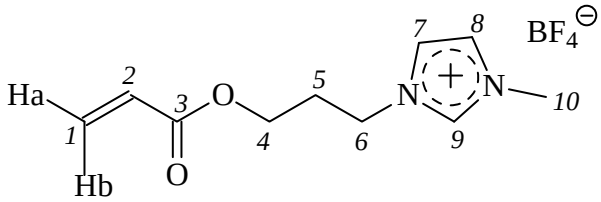
RMN ^{1}H : (dans DMSO)
δH_a = 5,85ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,3Hz, J_{a2} = 10,5Hz); δH_b = 6,34ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,3Hz, J_{b2} = 16,5Hz) ; δH_2 = 6,09ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,5Hz , J_{2b} = 16,5Hz) ; δH_4 = 4,53ppm (2H, t) ; δH_5

= 2,4ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,24ppm (2H,t) ; δH_7 = 7,79ppm (1H,d) ; δH_8 = 7,71ppm (1H,d) ; δH_9 = 9,12ppm (1H,s) ; δH_{10} = 4,05ppm (3H,s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,6ppm ; δC_2 = 129,2ppm ; δC_3 = 167,2ppm; δC_4 = 61,8ppm ; δC_5= 29,9ppm ; δC_6 =47,7ppm ; δC_7 = 124,7ppm ; δC_8 = 123,4ppm ; δC_9 = 137,7ppm ; δC_{10} = 36,5ppm

Viscosité cinématique: 122 mm²/s ou 122 cSt



24 → Tetrafluoroborure de N-acryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [APMIm][BF_4]

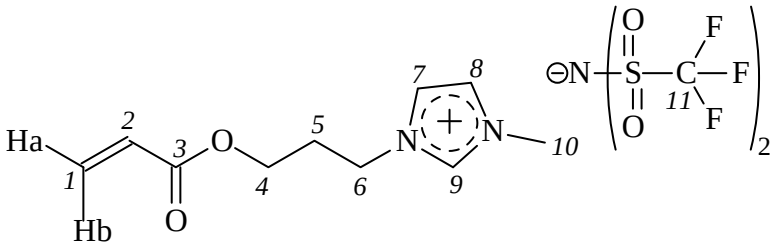
RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,78ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 11Hz); δH_b = 6,29ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2} = 17,2Hz) ; δH_2 = 6,02ppm (1H, dd, J_{2a} = 11Hz , J_{2b} = 17,2Hz) ; δH_4 = 4,52ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,37ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,24ppm (2H,t) ; δH_7 = 7,79ppm (1H,d) ; δH_8 = 7,71ppm (1H,d) ; δH_9 = 9,12ppm (1H,s) ; δH_{10} = 4,03ppm (3H,s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,6ppm ; δC_2 = 128,2ppm ; δC_3 = 166,6ppm; δC_4 = 61,2ppm ; δC_5= 29,1ppm ; δC_6 =47,0ppm ; δC_7 = 124,0ppm ; δC_8 = 122,7ppm ; δC_9 = 137,0ppm ; δC_{10} = 35,8ppm

Viscosité cinématique: 184 mm²/s ou 184 cSt



25 → Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de N-acryloyloxypropyle-N'-méthylimidazolium [APMIm][NTf_2]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

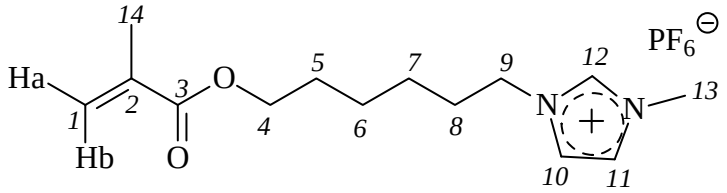
δH_a = 5,88ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 7Hz); δH_b = 6,33ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2} = 15,5Hz) ; δH_2 = 6,11ppm (1H, dd, J_{2a} = 7Hz , J_{2b} = 15,5Hz) ; δH_4 = 4,49ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,35ppm (2H, q) ; δH_6 = 4,25ppm (2H,t) ; δH_7 = 7,74ppm (1H,d) ; δH_8 = 7,65ppm (1H,d) ; δH_9 = 8,98ppm (1H,s) ; δH_{10} = 4,02ppm (3H,s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,9ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 165,5ppm; δC_4 = 61,3ppm ; δC_5= 29,0ppm ; δC_6 =47,0ppm ; δC_7 = 123,8ppm ; δC_8 = 122,7ppm ; δC_9 = 136,8ppm ; δC_{10} = 35,8ppm ; δC_{11} = 120ppm (q)

Analyse Elémentaire (calculé): %C 29.7 (30.3); %H 6.0 (5.8); %N 6.8 (7.1)

Viscosité cinématique: 45,9 mm²/s ou 45,9 cSt



26 → Hexafluorophosphorure de N-méthacryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [MAHMIm][PF_6]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

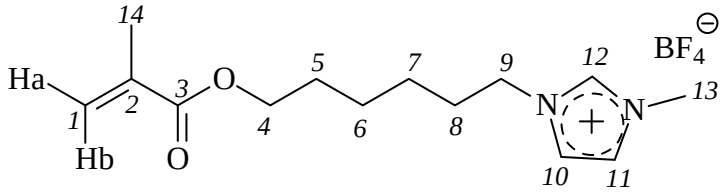
δH_a = 5,55ppm (1H, d) ; δH_b = 6,06ppm (1H, d) ; δH_{4+9} = 4,47ppm (4H, m) ; δH_{5+14} = 1,91ppm (5H, m) ; δH_{6+7} = 1,41ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,64ppm (2H, q) ; δH_{10+11} = 7,34ppm (2H, m) ; δH_{12} = 8,41ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,9ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 126,4ppm ; δC_2 = 136ppm ; δC_3 = 170,1ppm; δC_4 = 64,3ppm ; δC_5= 32,3ppm ; δC_6 = 24,5ppm ; δC_7 = 27,9ppm ; δC_8 = 31,8ppm ; δC_9 = 47,2ppm ; δC_{10} = 123ppm ; δC_{11} = 122,1ppm (q) ; δC_{12} = 136,3ppm ; δC_{13} = 35,3ppm ; δC_{14} = 17,8ppm

Analyse Elémentaire (calculé): %C: 43.2 (42.4), %H: 6.0 (5.8), %N: 6.8 (7.1)

Viscosité cinématique: 76 mm²/s ou 76 cSt



27 → Tetrafluoroborure de N-méthacryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [MAHMIm][BF_4]

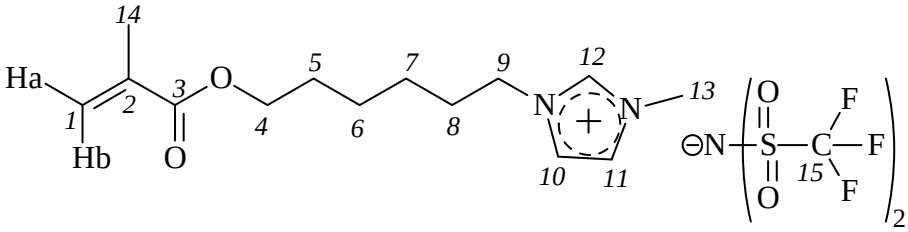
RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,55ppm (1H, d) ; δH_b = 6,06ppm (1H, d) ; δH_{4+9} = 4,44ppm (4H, m) ; δH_{5+14} = 1,91ppm (5H, m) ; δH_{6+7} = 1,41ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,64ppm (2H, q) ; δH_{10+11} = 7,34ppm (2H, m) ; δH_{12} = 8,41ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,9ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 126,2ppm ; δC_2 = 135,8ppm ; δC_3 = 170ppm; δC_4 = 65,4ppm ; δC_5= 32,3ppm ; δC_6 = 24,7ppm ; δC_7 = 27,8ppm ; δC_8 = 31ppm ; δC_9 = 47,4ppm ; δC_{10} = 122,8ppm ; δC_{11} = 122ppm (q) ; δC_{12} = 136ppm ; δC_{13} = 35,4ppm ; δC_{14} = 17,5ppm

Viscosité cinématique: 186 mm²/s ou 186 cSt



28 → Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de N-méthacryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [MAHMIm][NTf_2]

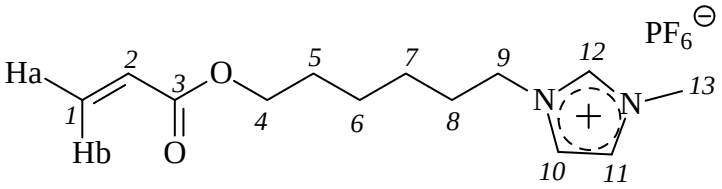
RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,60ppm (1H, d) ; δH_b = 6,03ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,36ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,03ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,44ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,69ppm (2H, t) ; δH_{10} = 7,75ppm (1H, d) ; δH_{11} = 7,69ppm (1H, d) ; δH_{12} = 9,00ppm (1H, s) ; δH_{13} = 4,04ppm (3H, s) ; δH_{14} = 1,89ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 127ppm ; δC_2 = 136,5ppm ; δC_3 = 173ppm; δC_4 = 65,8ppm ; δC_5= 33ppm ; δC_6 = 26,1ppm ; δC_7 = 28,4ppm ; δC_8 = 31,5ppm ; δC_9 = 48,2ppm ; δC_{10} = 123,1ppm ; δC_{11} = 122ppm (q) ; δC_{12} = 136,8ppm ; δC_{13} = 34,8ppm ; δC_{14} = 18,2ppm ; δC_{15} = 122ppm (q)

Viscosité cinématique: 36,3 mm²/s ou 36,3 cSt



29 → Hexafluorophosphorure de N-acryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [AHMIm][PF_6]

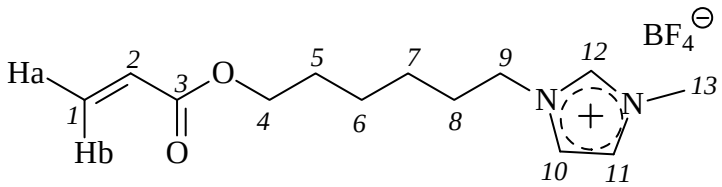
RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,85ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,3Hz, J_{a2} = 10,5Hz); δH_b = 6,34ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,3Hz, J_{b2} = 16,5Hz) ; δH_2 = 6,09ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,5Hz , J_{2b} = 16,5Hz) ; δH_4 = 4,09ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,86ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,25ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,54ppm (2H, q) ; δH_9 = 4,12ppm (2H, t) ; δH_{10} = 7,35ppm (1H, d) ; δH_{11} = 7,23ppm (1H, d); δH_{12} = 8,87ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,67ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,6ppm ; δC_2 = 129,2ppm ; δC_3 = 167,3ppm; δC_4 = 64,7ppm ; δC_5= 32,1ppm ; δC_6 =26,4ppm ; δC_7 = 23,4ppm ; δC_8 = 30ppm ; δC_9 = 44,6ppm ; δC_{10} = 122,8ppm ; δC_{11} = 122,6ppm (q) ; δC_{12} = 136,5ppm ; δC_{13} = 35,6ppm

Viscosité cinématique: 78 mm²/s ou 78 cSt



30 → Tetrafluoroborure de N-acryloyloxyhexyle-N'-méthylimidazolium [AHMIm][BF_4]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,78ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 11Hz); δH_b = 6,29ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2} = 17,2Hz) ; δH_2 = 6,02ppm (1H, dd, J_{2a} = 11Hz , J_{2b} = 17,2Hz) ; δH_4 = 4,06ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,86ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,37ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,60ppm (2H, q) ; δH_9 = 4,05ppm (2H,

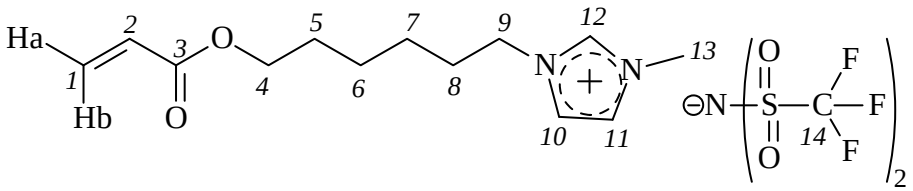
t) ; δH_{10} = 7,40ppm (1H, d) ; δH_{11} = 7,32ppm (1H, d); δH_{12} = 8,82ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,68ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,6ppm ; δC_2 = 128,2ppm ; δC_3 = 166,6ppm; δC_4 = 65,8ppm ; δC_5= 32,2ppm ; δC_6 =26,4ppm ; δC_7 = 23,4ppm ; δC_8 = 30ppm ; δC_9 = 44,8ppm ; δC_{10} = 122,8ppm ; δC_{11} = 122,6ppm (q) ; δC_{12} = 136,5ppm ; δC_{13} = 36,8ppm

Analyse Elémentaire (calculé): %C: 46.2 (48.2), %H: 6.5 (6.5), %N: 8.2 (8.6)

Viscosité cinématique: 176 mm²/s ou 176 cSt



31 → Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de N-acryloyloxyhexyle-N'-méthyl imidazolium [AHMIm][NTf_2]

RMN ^{1}H : (dans DMSO)

δH_a = 5,88ppm (1H, dd , J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 7Hz); δH_b = 6,33ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2} = 15,5Hz) ; δH_2 = 6,11ppm (1H, dd, J_{2a} = 7Hz , J_{2b} = 15,5Hz) ; δH_4 = 4,46ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,86ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 1,45ppm (4H, m) ; δH_8 = 1,60ppm (2H, q) ; δH_9 = 4,14ppm (2H, t) ; δH_{10} = 7,46ppm (1H, d) ; δH_{11} = 7,38ppm (1H, d); δH_{12} = 8,97ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,55ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans DMSO)

δC_1 = 130,9ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 165,5ppm; δC_4 = 66,1ppm ; δC_5= 33,2ppm ; δC_6 =26,4ppm ; δC_7 = 23,4ppm ; δC_8 = 30ppm ; δC_9 = 46,2ppm ; δC_{10} = 123,2ppm ; δC_{11} = 122,6ppm (q) ; δC_{12} = 136,1ppm ; δC_{13} = 36,8ppm ; δC_{14} = 121ppm (q)

IR:

$\nu_{C=O}$: 1717 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1178 cm^{-1},$\nu_{C=C}$: 1619 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+}$: 1574cm^{-1}, $\nu_{C-H\ aro}$: 3120-3156 cm^{-1}, ν_{SO2} : 1348 cm^{-1},ν_{C-F}: 1052 cm^{-1}.

Viscosité cinématique: 35,4 mm²/s ou 35,4 cSt

II.A.3. Monomères Spéciaux : Synthèse du chlorure de N-(6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium

II.A.3.a. Préparation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane

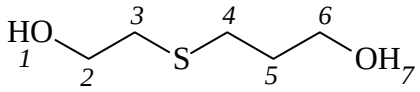
• Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et le 3-bromo-1-propanol

Dans un tricol équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'une arrivée d'azote, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 257mmol de 2-mercaptoéthanol, 112mmol de K_2CO_3 et 40ml d'éthanol. Le tout est porté à ébullition sous

atmosphère inerte, puis on ajoute goutte à goutte 372mmol de 3-chloro-1-propanol dilué dans 40ml d'éthanol. A la fin de l'addition le reflux est maintenu pendant encore 6h. Après retour à température ambiante, le produit de réaction est lavé avec une solution de soude à 10% (2x 30ml), séché sur $MgSO_4$ et enfin le solvant est évaporé sous pression réduite nous permettant d'obtenir le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane sous la forme d'un liquide incolore (***Rdt = 41%***).

• Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et l'alcool allylique

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote et placé dans un bain d'huile thermostaté on introduit 160mmol de 2-mercaptoéthanol et 178mmol d'alcool allylique. Le tout est porté à reflux pendant 3h sous atmosphère inerte puis le produit de réaction est distillé afin d'éliminer les composés de départ qui n'ont pas réagis.
Le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane est obtenu sous la forme d'un liquide incolore (Téb = 143-145°C / 2,5mmHg) (***Rdt = 84%***).



32 → 1,6-dihydroxy-3-thiahexane ⇒ **Rdt = 84%**
RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_{1+7} = 3,47ppm (2H); δH_{2+6} = 3,69ppm (4H, m) ; δH_{3+4} = 2,64ppm (4H, m) ; δH_5 = 1,78ppm (2H, q)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_2 = 60,8ppm ; δC_3 = 35ppm; δC_4 = 32,4ppm ; δC_5= 28,4ppm ; δC_6 = 61,1ppm

II.A.3.b. Estérification du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane à l'aide de l'acide méthacrylique

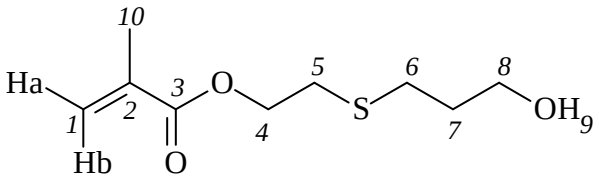
• dans le toluène

Dans un tricol équipé d'un appareil de type Dean-Starck, d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 50mmol d'1,6-dihydroxy-3-thiahexane, 15mmol d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et quelques ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le tout dissout dans 100ml de touène. Le mélange est porté à reflux pendant environ

1h, puis, par l'ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 55mmol d'acide méthacrylique en solution dans 50ml de toluène. Le milieu réactionnel est maintenu au reflux pendant 12h. De retour à température ambiante, le produit de réaction est lavé avec une solution de soude (NaOH) à 10% (2x25ml) puis à l'eau distillée (2x25ml). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et filtrée. Enfin on y ajoute quelques ppm d'EMHQ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. On obtient une huile incolore avec un rendement de 73%, composée de deux molécules distinctes : 52% de méthacrylate de 6-hydroxy-3-thiahexane (***33***) et 48% de méthacrylate de 6-hydroxy-4-thiahexane (***34***).

• dans le cyclohexane

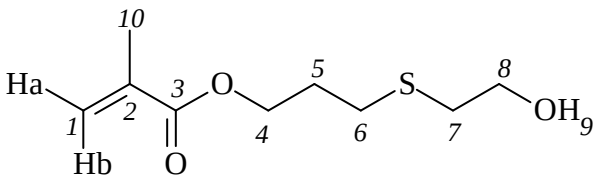
Dans un tricol équipé d'un appareil de type Dean-Starck, d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 50mmol d'1,6-dihydroxy-3-thiahexane, 15mmol d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et quelques ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le tout dissout dans 100ml de cyclohexane. Le mélange est porté à reflux pendant environ 1h, puis, par l'ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 55mmol d'acide méthacrylique en solution dans 50ml de cyclohexane. Le milieu réactionnel est maintenu au reflux pendant 12h. De retour à température ambiante, le produit de réaction est lavé avec une solution de soude (NaOH) à 10% (2x25ml) puis à l'eau distillée (2x25ml). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et filtrée. Enfin on y ajoute quelques ppm d'EMHQ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. On obtient une huile incolore avec un rendement de 9%, composée de deux molécules distinctes : le méthacrylate de 6-hydroxy-3-thiahexane (***33***) et le composé de départ, le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane (***32***).



33 → méthacrylate de 6-hydroxy-3-thiahexane

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_a = 5,49ppm (1H, d); δH_b = 6,01ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,18ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,68ppm (4H, m) ; ; δH_7 = 1,76ppm (2H, q) ; δH_8 = 3,63ppm (2H, t) ; δH_{10} = 1,88ppm (3H, s)



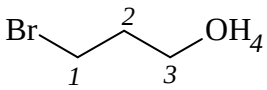
34 → méthacrylate de 6-hydroxy-4-thiahexane

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_a = 5,49ppm (1H, d); δH_b = 6,01ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,18ppm (2H, t) ; δH_5 = 1,87ppm (2H, q) ; δH_{6+7} = 2,68ppm (4H, m) ; δH_8 = 3,63ppm (2H, t) ; δH_{10} = 1,88ppm (3H, s)

II.A.3.c. Réaction entre le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane et HBr 48%: formation de 3-bromo-1-propanol et de 1,4-dithiane

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée, d'une agitation magnétique et placé dans un bain d'huile thermostaté, 100mmol de 1,6-dihydroxy-3-thiahexane et 100ml de toluène sont introduits. Le tout est agité et porté à reflux. Au bout d'une heure, 100mmol d'HBr (acide bromhydrique à 48% dans l'eau) est ajouté goutte à goutte dans le réacteur via l'ampoule de coulée. Une fois l'ajout terminé, la réaction se poursuit 24h à reflux. Le produit de réaction est alors laissé refroidir jusqu'à température ambiante, puis lavé avec une solution de soude à 10% (2x50ml), une solution d'acide chlorhydrique à 10% (2x50ml) et enfin avec de l'eau distillée (2x50ml). La phase organique est récupérée, séchée sur $MgSO_4$, filtrée et enfin le solvant est évaporé à pression réduite. On obtient un mélange de deux composés, le 3-bromo-1-propanol (***35***) et le 1,4-dithiane (***36***), sous la forme d'une huile incolore.



35 → 3-bromo-1-propanol

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

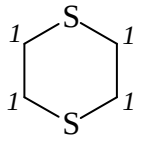
δH_1 = 3,54ppm (2H, t) ; δH_2 = 2,10ppm (2H, q) ; δH_3 = 3,79ppm (2H, t) ; δH_4 = 2,72ppm (1H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 30,2ppm ; δC_2 = 34,8ppm ; δC_3 = 60,2ppm

IR:

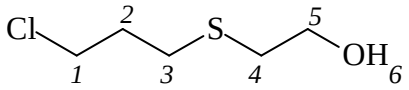
ν_{O-H}: 3318 cm^{-1}



36 → 1,4-dithiane
RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_1 = 2,85ppm (8H, s)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 29,1ppm

II.A.3.d. Synthèse du 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée, d'une agitation magnétique et placé dans un bain de glace, 95mmol de 2-mercaptoéthanol, 0,35mmol de bromure de tetrabutylammonium et 5ml de NaOH 50% sont introduits. Dès que le mélange atteint 0°C, 190mmol de 1-bromo-3-chloropropane sont ajoutées goutte à goutte dans le réacteur via l'ampoule de coulée. Une fois l'ajout terminé, la réaction se poursuit 2h à température ambiante. Le produit de réaction est alors laissé distillé (T= 85→ 90°C / P= 10mmHg) afin d'obtenir le 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 79%***).



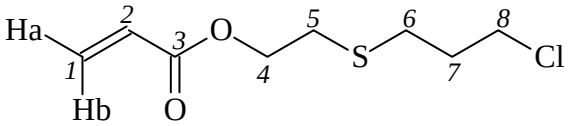
37 → 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane ⇒ **Rdt = 79%**
RMN ^{1}H : (dans DMSO)
δH_1 = 3,51ppm (2H, t) ; δH_2 = 1,94ppm (2H, q) ; δH_{3+4} = 2,56ppm (4H, m) ; δH_5 = 3,69ppm (2H, t)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 43ppm ; δC_2 = 28ppm ; δC_3 = 32ppm ; δC_4 = 34,5ppm ; δC_5 = 61ppm

II.A.3.e. Préparation du (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle

Dans un tricol équipé d'un appareil de type Dean-Starck, d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 50mmol d'6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane, 15mmol d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et quelques ppm d'EMHQ, le tout dissout dans 100ml de

cyclohexane. Le mélange est porté à reflux pendant environ 1h, puis, par l'ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 55mmol d'acide (méth)acrylique en solution dans 50ml de cyclohexane. Le milieu réactionnel est maintenu au reflux pendant 12h. De retour à température ambiante, le produit de réaction est lavé avec une solution de soude (NaOH) à 10% (2x25ml) puis à l'eau distillée (2x25ml). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et filtrée. Enfin on y ajoute quelques ppm d'EMHQ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite afin d'obtenir une huile incolore.

N° Produit	R	Rdt (en %)
38	H	***71***
39	Me	***79***



38 → Acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle ⇒ **Rdt = 71%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

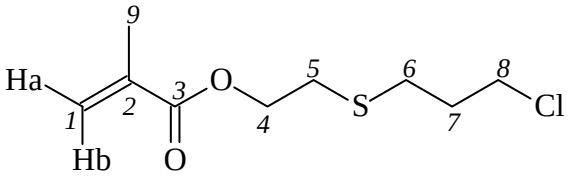
δH_{1a} = 5,87ppm (1H, dd, J_{ab}=1,5Hz, J_{a2}=10Hz) ; δH_{1b} = 6,39ppm (1H, dd, J_{ba}=1,5Hz, J_{b2}=16,7Hz) ; δH_2 = 6,14ppm (1H, dd, J_{2a}=10Hz, J_{2b}=16,7Hz) ;δH_4 = 4,32ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,81ppm (4H, m); δH_7 = 1,98ppm (2H, q) ; δH_8 = 3,53ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 131,0ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 165,8ppm ; δC_4 = 63,6ppm ; δC_5 = 33,4ppm ; δC_6 = 30,1ppm ; δC_7 = 28ppm ; δC_8 = 42,4ppm

IR :

$\nu_{C=O}$: 1721 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; ν_{C-C-O}: 1142 et 1174 cm^{-1}



39 → Méthacrylate de 6-chloro-3-thiahexyle ⇒ **Rdt = 79%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1a} = 5,55ppm (1H, d) ; δH_{1b} = 6,12ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,36ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,80ppm (4H, m); δH_7 = 1,92ppm (2H, q) ; δH_8 = 3,50ppm (2H, t) ; δH_9 = 1,95 (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

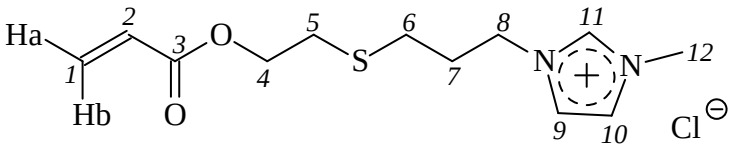
δC_1 = 125,8ppm ; δC_2 = 136,0ppm ; δC_3 = 167,1ppm ; δC_4 = 63,8ppm ; δC_5 = 33ppm ; δC_6 = 30,5ppm; δC_7 = 28,2ppm ; δC_8 = 42ppm ; δC_9 = 17,8ppm

IR :
$\nu_{C=O}$: 1722 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; ν_{C-C-O}: 1140 et 1165 cm^{-1}

II.A.3.f. Formation du chlorure de N-(6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium: [MATHMIm][Cl] et [ATHMIm][Cl]

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100mmol de (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle, 100mmol de N-méthylimidazole et quelques ppm d'EMHQ. Le tout est chauffé à 50°C sous agitation pendant 48h. Le produit de réaction est lavé plusieurs fois à l'éther (3x20ml) puis séché à pression réduite afin d'obtenir une huile incolore.

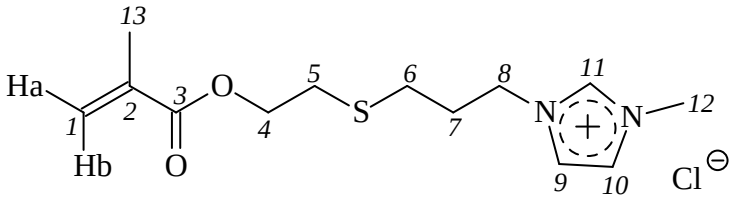
N° Produit	R	Rdt (en %)
40	H	*90*
41	Me	*93*



40 → Chlorure de N-(6-acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium

[ATHMIm][Cl] ⇒ **Rdt = 90%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_{1a} = 5,87ppm (1H, dd, J_{ab}=1,5Hz, J_{a2}=10Hz) ; δH_{1b} = 6,39ppm (1H, dd, J_{ba}=1,5Hz, J_{b2}=16,7Hz) ; δH_2 = 6,14ppm (1H, dd, J_{2a}=10Hz, J_{2b}=16,7Hz) ;δH_4 = 4,32ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,81ppm (4H, m); δH_7 = 1,98ppm (2H, q) ; δH_8 = 4,25ppm (2H, t) ; δH_{9+10} = 7,86ppm (2H, d) ; δH_{11} = 8,25ppm (1H, s) ; δH_{12} = 3,74ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 131,0ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 165,8ppm ; δC_4 = 63,6ppm ; δC_5 = 33,2ppm ; δC_6 = 30,4ppm ; δC_7 = 28ppm ; δC_8 = 40,9ppm ; δC_9= 122,4ppm ; δC_{10} = 122,9ppm ; δC_{11} = 136,7ppm ; δC_{12} = 35,8ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1721 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; $\nu_{C=N^+-}$: 1574cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1142 et 1174 cm^{-1}



41→ Chlorure de N-(6-méthacryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium

[MATHMIm][Cl] ⇒ **Rdt = 93%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_{1a} = 5,55ppm (1H, d) ; δH_{1b} = 6,12ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,36ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,80ppm (4H, m); δH_7 = 1,92ppm (2H, q) ; δH_8 = 4,21ppm (2H, t) ; δH_{9+10} = 7,42ppm (2H, d) ; δH_{11} = 8,25ppm (1H, s) ; δH_{12} = 3,74ppm (3H, s) ; δH_{13} = 1,85ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 125,8ppm ; δC_2 = 136,0ppm ; δC_3 = 167,1ppm ; δC_4 = 63,8ppm ; δC_5 = 33ppm ; δC_6 = 30,5ppm; δC_7 = 28,2ppm ; δC_8 = 41ppm ; δC_9= 122,4ppm ; δC_{10} = 122,9ppm ; δC_{11} = 136,7ppm ; δC_{12} = 35,8ppm
IR :
$\nu_{C=O}$: 1721 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; $\nu_{C=N^+-}$: 1574cm^{-1} ; ν_{C-C-O}: 1142 et 1174 cm^{-1}
Viscosité cinématique: 22,2 mm²/s ou 22,2 cSt

II.B. Monomères anioniques

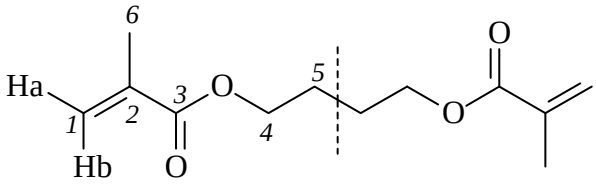
II.B.1. Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium: [MAB][MIm] et [AB][MIm]

II.B.1.a. Estérification du 1,4-butanol: Formation du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle

• A l'aide d'acide méthacrylique

Dans un tricol équipé d'un appareil de type Dean-Starck, d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 50mmol de 1,4-butanediol, 10mmol d'acide paratoluènesulfonique (APTS) et quelques ppm d'éther monoéthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le tout dissout dans 100ml de cyclohexane. Le mélange est porté à reflux pendant environ 1h, puis, par l'ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 55mmol d'acide méthacrylique en solution dans 50ml de cyclohexane. Le milieu réactionnel est maintenu au reflux pendant 12h. De

retour à température ambiante, le produit de réaction est lavé avec une solution de soude (NaOH) à 10% (2x25ml) puis à l'eau distillée (2x25ml). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et filtrée. Enfin on y ajoute quelques ppm d'EMHQ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. On obtient une huile incolore. L'analyse RMN^{1}H du composé obtenu ne correspond pas à celle du produit attendu mais indique la formation du composé difonctionnel : le 1,4-diméthacrylate de butyle (***42***) (***Rdt =39 %***).



42→ 1,4-diméthacrylate de butyle ⇒ **Rdt = 39%**

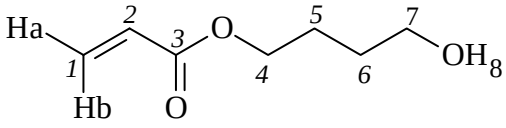
<u>RMN ^{1}H :</u> (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,43ppm (1H, d); δH_b = 5,97ppm (1H, d); δH_4 = 4,07ppm (4H, t); δH_5 = 1,67ppm (4H, q); δH_6 = 1,80ppm (3H, s)
<u>RMN ^{13}C :</u> (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 125,2ppm ; δC_2 = 135,9ppm ; δC_3 = 167,2ppm ; δC_4 = 64,1ppm ; δC_5 = 25,2ppm ; δC_6 = 18ppm
<u>IR:</u>
$\nu_{C=O}$: 1713cm^{-1}; ν_{C-C-O} : 1154cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1294cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1637cm^{-1}; $\nu_{=C-H}$: 936cm^{-1}; ν_{CH3umb} : 1294cm^{-1}; ν_{CH} : 2929/2959cm^{-1}

• A l'aide de chlorure de (méth)acryloyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une agitation magnétique et d'une ampoule de coulée, 100mmol de 1,4-butanediol, 100mmol de triéthylamine et quelques ppm d'EMHQ sont introduits dans 20ml de chloroforme. Le mélange est refroidi à 0°C par un bain de glace. 110mmol de chlorure de (méth)acryloyle en solution dans 20ml de chloroforme sont alors additionnés goutte à goutte dans le réacteur via l'ampoule de coulée en veillant à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas les 10°C. Après retour à température ambiante, l'agitation se poursuit pendant 24h. Le produit de réaction est acidifié à l'aide de 100ml d'HCl 10%, une extraction à l'aide d'éther (2x30ml) est alors effectuée. La phase organique est alors lavée avec une solution de $NaHCO_3$ 10% (1x50ml), une solution saturée

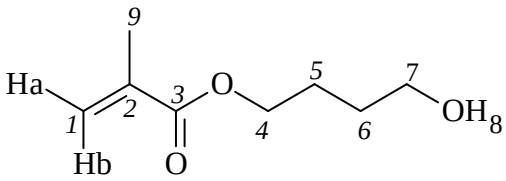
en NaCl (1x50ml) et de l'eau (1x50ml) puis séchée sur $MgSO_4$. Le solvant est évaporé sous pression réduite donnant ainsi un liquide translucide.

N° Produit	R	Rdt (en %)
43	H	*63*
44	Me	*83*



43→ Acrylate de 4-hydroxybutyle ⇒ **Rdt = 63%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,73ppm (1H, dd, J_{ab} = 1,5Hz, J_{a2} = 10,5Hz); δH_b = 6,30ppm (1H, dd, J_{ba} = 1,5Hz, J_{b2}= 17,25Hz); δH_2 = 6,02ppm (1H, dd, J_{2a} = 10,5Hz, J_{2b} = 17,25Hz); δH_4 = 4,09ppm (2H, t); δH_5 = 1,66ppm (2H, q); δH_6 = 1,52ppm (2H, q); δH_7 = 3,55ppm (2H, t); δH_8 = 3,14ppm (1H, sl)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 130ppm ; δC_2 = 128ppm ; δC_3 = 166,4ppm ; δC_4 = 64ppm ; δC_5 = 29ppm ; δC_6 = 25ppm ; δC_7 = 61,6ppm
IR:
$\nu_{C=O}$: 1720cm^{-1}; ν_{C-C-O} : 1185cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1272cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1}; ν_{OH} : 3391cm^{-1}; ν_{CH2asy} : 2947cm^{-1}; ν_{CH2sci} : 1449cm^{-1}; $\nu_{C-CH2rock}$: 734cm^{-1}



44→ Méthacrylate de 4-hydroxybutyle ⇒ **Rdt = 83%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,51ppm (1H, d); δH_b = 6,06ppm (1H, d); δH_4 = 4,16ppm (2H, t); δH_5 = 1,72ppm (2H, q); δH_6 = 1,67ppm (2H, q); δH_7 = 3,63ppm (2H, t); δH_9 = 1,90ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 125,4ppm ; δC_2 = 136,4ppm ; δC_3 = 167,6ppm ; δC_4 = 64,6ppm ; δC_5 = 29,15ppm ; δC_6 = 25,13ppm ; δC_7 = 62,2ppm; δC_8 = 18,2ppm
IR:
$\nu_{C=O}$: 1715cm^{-1}; ν_{C-C-O} : 1161cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1}; ν_{OH} : 3406cm^{-1}; ν_{CH2asy} : 2953cm^{-1}; ν_{CH2sci} : 1452cm^{-1}; $\nu_{C-CH2rock}$: 746cm^{-1}

II.B.1.b. Préparation de l'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on introduit 40mmol de (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle et quelques grains d'EMHQ le tout dissout dans 75ml d'acétone.

120mmol de réactif de Jones fraîchement préparé (28ml d'eau, 11,8g de CrO_3 et 10,2ml de H_2SO_4) sont alors additionnés goutte à goutte via l'ampoule de coulée en vérifiant que la température du milieu ne dépasse pas 20°C.

A la fin de l'ajout, la réaction se poursuit sous agitation à température ambiante pendant 20h.

La formation d'un précipité vert foncé insoluble dans l'acétone est observée.

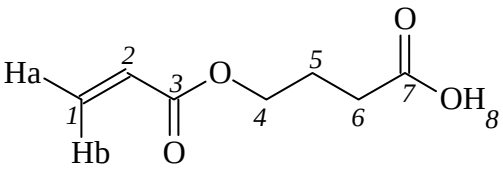
Ce résidu est alors récupéré par décantation et lavé avec 3x30ml d'éther diéthylique.

- **Méthode de traitement 1:**

Les phases organiques sont réunies et filtrées 3 fois sur gel de silice afin d'éliminer les traces d'oxyde de chrome. Le filtrat est alors évaporé à pression réduite et un liquide translucide jaune est obtenu (***45 → Rdt = 78%*** ; ***46 → Rdt = 69%***).

- **Méthode de traitement 2:**

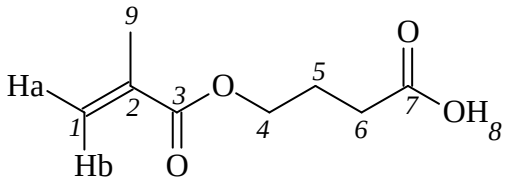
L'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque, présent dans la phase organique, est extrait grâce à une solution aqueuse basique (solution de $NaHCO_3$ saturée). Ainsi le chrome résiduel reste en phase organique. La phase aqueuse est acidifiée à l'aide d'une solution d'HCl 10% permettant la reformation de l'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque. Ce dernier est extrait de la phase aqueuse grâce à de l'éther diéthylique (2x20ml). Les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ et évaporées à pression réduite afin d'obtenir un liquide incolore (***45 → Rdt = 69%*** ; ***46 → Rdt = 65%***).



45→ Acide 4-acryloyloxy butanoïque

<u>RMN ^{1}H :</u> (dans $CDCl_3$)
δH_a = 5,80ppm (1H, dd, J_{ab} = 1Hz, J_{a2} = 10Hz); δH_b = 6,36ppm (1H, dd, J_{ba} = 1Hz, J_{b2}= 17,5Hz); δH_2 = 6,07ppm (1H, dd, J_{2a} = 10Hz, J_{2b} = 17, 5Hz); δH_4 = 4,16ppm (2H, t); δH_5 = 1,98ppm (2H, q); δH_6 = 2,44ppm (2H, t); δH_8 = 8,94ppm (1H, sl)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 130,9ppm ; δC_2 = 128,3ppm ; δC_3 = 166,3ppm ; δC_4 = 63,6ppm ; δC_5 = 23,8ppm ; δC_6 = 30,6ppm ; δC_7 = 178,6ppm
IR:
$_{C=O}$: 1705cm^{-1}; ν_{C-C-O} : 1181cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1}; $\nu_{OHstretch}$: 2963cm^{-1}; ν_{OHbend} : 1409cm^{-1}



46→ Acide 4-méthacryloyloxy butanoïque

RMN ^{1}H : (dans Acétone D_6)
δH_a = 5,60ppm (1H, d); δH_b = 6,06ppm (1H, d); δH_4 = 4,17ppm (2H, t); δH_5 = 2,01ppm (2H, q); δH_6 = 2,42ppm (2H, t); δH_9 = 1,90ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans Acétone D_6)
δC_1 = 124,8ppm ; δC_2 = 136,6ppm ; δC_3 = 166,7ppm ; δC_4 = 64,0ppm ; δC_5 = 24,0ppm ; δC_6 = 29,8ppm ; δC_7 = 173,6ppm; δC_9 = 17,2ppm
IR:
$_{C=O}$: 1705cm^{-1}; ν_{C-C-O} : 1181cm^{-1} ; ν_{O-C-C} : 1296cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636cm^{-1}; $\nu_{OHstretch}$: 2963cm^{-1}; ν_{OHbend} : 1409cm^{-1}

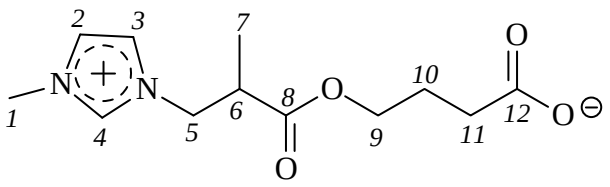
II.B.1.c. Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium: [AB][MIm] et [MAB][MIm]

- Préparation du 4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [MAB][MIm]

• Chauffage classique (T=50°C) pendant 48h

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100mmol d'acide 4-méthacryloyloxy butanoïque (***46***), 100mmol de N-méthylimidazole et quelques ppm d'EMHQ. Le tout est chauffé à 50°C sous agitation pendant 48h. Une fois la réaction terminée, le produit obtenu

est lavé avec 3x25ml d'éther puis séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant. Une huile brune est obtenue. Il s'agit d'un mélange entre le composé recherché, le 4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium (***48***) et le composé résultant de l'addition de Michaël du N-méthylimidazole sur la double liaison de l'acide 4-méthacryloyloxybutanoïque (***47***).



47→ N-(2-méthylpropanoate de butanoate)-N'-méthylimidazolium

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_1 = 3,68ppm (3H, s); δH_2 = 7,34ppm (1H, d); δH_3 = 7,40ppm (1H, d); δH_4 = 8,36ppm (1H, s); δH_5 = 4,12ppm (2H, d); δH_6 = 2,81ppm (1H,m); δH_7 = 1,89ppm (3H, s); δH_9 = 4,20ppm (2H, t); δH_{10} = 1,98ppm (2H, q); δH_{11} = 2,35ppm (2H, t)
IR:
$\nu_{C=N^+-}$: 1578 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1538 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1398 cm^{-1}; pas de ν_{OH} aux environs 3000cm^{-1} ni de $\nu_{C=C}$ aux environs de 1630cm^{-1}

• Chauffage classique (T=50°C) pendant 3h

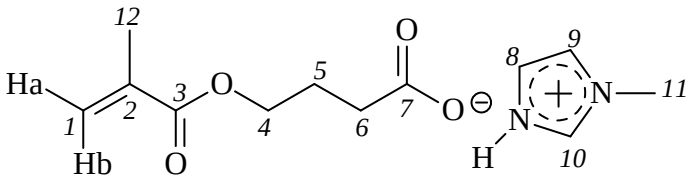
Le protocole expérimental est identique à celui décrit plus haut. Seul le temps de réaction diffère: il est de 3h au lieu de 48h.

Après traitement on obtient uniquement le composé désiré (***48***) sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 87%***).

• Par sonochimie

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une sonde ultrasonique sont introduits 100mmol d'acide 4-méthacryloyloxy butanoïque (***46***) et 100mmol de N-méthylimidazole ainsi que quelques ppm d'EMHQ. La sonde est immergée dans le liquide, en prenant garde qu'elle ne touche pas les parois du tricol, et délivre des ondes d'une amplitude de 40%. La réaction est suivie par RMN^{1}H afin de détecter la disparition du N-méthylimidazole. Au bout de 40

minutes d'irradiation, le produit de réaction est refroidi à température ambiante puis lavé plusieurs fois avec de l'éther (3x20ml). Après séchage à pression réduite, on obtient uniquement le 4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium (***48***) sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 95%***).



48→ 4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [MAB][MIm]

RMN ^{1}H : (dans D_2O)
δH_a = 5,50ppm (1H, d); δH_b = 6,06ppm (1H, d); δH_4 = 4,17ppm (2H, t); δH_{5+12} = 1,73ppm (5H, m); δH_6 = 2,11ppm (2H, t); δH_{8+9} = 7,21ppm (2H, d) ; δH_{10} = 8,41ppm (1H, s); δH_{11} = 3,73ppm (3H, s);
RMN ^{13}C : (dans D_2O)
δC_1 = 126,5ppm ; δC_2 = 135ppm ; δC_3 = 170ppm ; δC_4 = 65ppm ; δC_5 = 25ppm ; δC_6 = 34ppm ; δC_7 = 182ppm; δC_8 = 120ppm; δC_9 = 123ppm; δC_{10} = 136ppm; δC_{11} = 35ppm; δC_{12} = 18ppm
IR:
$\nu_{C=N^{+}-}$: 1572 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1536 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1394 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1790 cm^{-1}; ν_{C-O-C} : 1170 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1640 cm^{-1};

Viscosité cinématique: 23,1 mm²/s ou 23,1 cSt

- Préparation du 4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [AB][MIm]

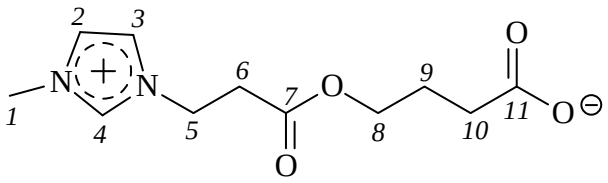
• Chauffage classique (T=50°C) pendant 3h

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100mmol d'acide 4-acryloyloxy butanoïque (***45***), 100mmol de N-méthylimidazole et quelques ppm d'EMHQ. Le tout est chauffé à 50°C sous agitation pendant 3h. Une fois la réaction terminée, le produit obtenu est lavé avec 3x25ml d'éther puis séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant. Une huile orange translucide est obtenue. Il s'agit d'un mélange entre le composé recherché, le 4-

acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium (***50***) et le composé résultant de l'addition de Michaël du N-méthylimidazole sur la double liaison de l'acide 4-acryloyloxybutanoïque (***49***).

• Par sonochimie

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une sonde ultrasonique sont introduits 100mmol d'acide 4-acryloyloxy butanoïque (***45***) et 100mmol de N-méthylimidazole ainsi que quelques ppm d'EMHQ. La sonde est immergée dans le liquide, en prenant garde qu'elle ne touche pas les parois du tricol, et délivre des ondes d'une amplitude de 40%. Au bout de 40 minutes d'irradiation, le produit de réaction est refroidi à température ambiante puis lavé plusieurs fois avec de l'éther (3x20ml). Après séchage à pression réduite, on obtient un mélange de deux produits: le 4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium (***50***) et le composé résultant de l'addition de Michaël du N-méthylimidazole sur la double liaison de l'acide 4-acryloyloxybutanoïque (***49***).



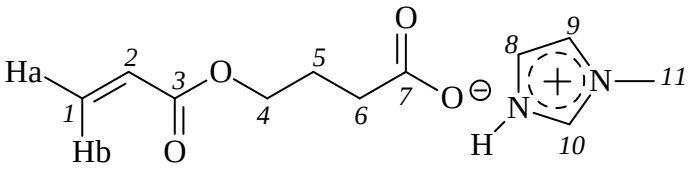
49→ N-(propanoate de butanoate)-N'-méthylimidazolium

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_1 = 3,68ppm (3H, s); δH_2 = 7,34ppm (1H, d); δH_3 = 7,40ppm (1H, d); δH_4 = 8,36ppm (1H, s); δH_5 = 4,12ppm (2H, d); δH_6 = 2,22ppm (2H,t); δH_8 = 4,20ppm (2H, t); δH_9 = 1,98ppm (2H, q); δH_{10} = 2,35ppm (2H, t)
IR:
$\nu_{C=N^+-}$: 1577 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1538 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1392 cm^{-1}; pas de ν_{OH} aux environs 3000cm^{-1} ni de $\nu_{C=C}$ aux environs de 1630cm^{-1}

• A température ambiante

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique sont introduits 100mmol d'acide 4-acryloyloxy butanoïque (***45***) et 100mmol de N-méthylimidazole ainsi que quelques ppm d'EMHQ. Le tout est agité à température ambiante et la réaction est suivie par RMN^{1}H afin de détecter la disparition du N-méthylimidazole. Au bout de 10min le produit de réaction

est lavé plusieurs fois avec de l'éther (3x20ml). Après séchage à pression réduite, on obtient uniquement le 4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium (***50***) sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 96%***).



50→ *4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium* [AB][MIm]

RMN ^{1}H : (dans D_2O)
δH_a = 5,82ppm (1H, dd, J_{ab} = 1Hz, J_{a2} = 10Hz); δH_b = 6,34ppm (1H, dd, J_{ba} = 1Hz, J_{b2}= 17,5Hz); δH_2 = 6,07ppm (1H, dd, J_{2a} = 10Hz, J_{2b} = 17, 5Hz); δH_4 = 4,16ppm (2H, t); δH_5 = 1,98ppm (2H, q); δH_6 = 2,44ppm (2H, t); δH_{8+9} = 7,21ppm (2H, d); δH_{10} = 8,4ppm (1H, s); δH_{11}= 3,72ppm (3H, s)
RMN ^{13}C : (dans D_2O)
δC_1 = 130,9ppm ; δC_2 = 128,3ppm ; δC_3 = 166,3ppm ; δC_4 = 65ppm ; δC_5 = 25ppm ; δC_6 = 34ppm ; δC_7 = 178ppm; δC_8 = 120ppm; δC_9 = 123ppm; δC_{10} = 136ppm; δC_{11} = 35ppm
IR:
$_{C=O}$: 1790cm^{-1}; ν_{C-C-O} : 1170cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1640cm^{-1}; $\nu_{C=N^+-}$: 1572 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1536 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1394 cm^{-1}

II.B.2. Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium: [ATH][MIm] et [MATH][MIm]

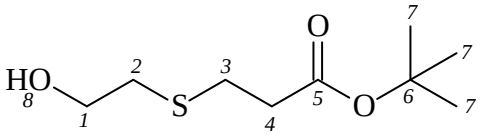
II.B.2.a. Préparation du 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle

• Addition radicalaire: avec AIBN dans cyclohexane

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, sont introduits 100mmol de 2-mercaptoéthanol et 2mmol d'AIBN le tout dissout dans 50ml de cyclohexane. La solution est chauffée à l'aide d'un bain d'huile. Une fois à reflux, 90mmol d'acrylate de ter-butyle sont alors ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée. A la fin de l'addition le reflux est maintenu pendant 30 minutes. La solution est refroidie à température ambiante puis lavée avec NaOH, 1N et de l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et élimination du solvant sous pression réduite le 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle (***51***) est obtenu sous la forme d'un liquide incolore (***Rdt = 54%***).

• Addition électrophile: avec Triton B sans solvant

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique on place 100mmol de 2-mercaptoéthanol et 5mmol de triton B. Le tout est placé sous atmosphère inerte (N_2) et refroidi à l'aide d'un bain de glace. Grâce à une ampoule de coulée 100mmol d'acrylate de ter-butyle sont additionnées goutte à goutte en maintenant la température du réacteur en dessous de 0°C. L'addition terminée, le bain de glace est retiré et le mélange est laissé sous agitation pendant 2h à température ambiante. Le composé brut obtenu est analysé en RMN du proton et ne présente pas d'impuretés (***Rdt = 99%***).



51 → 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-Butyle

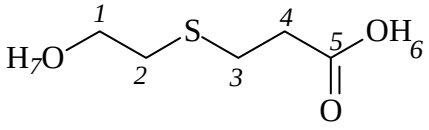
RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)
δH_1 = 3,76ppm (2H, t) ; δH_2 = 2,80ppm (2H, t) ; δH_3 = 2,74ppm (2H, t) ; δH_4 = 2,53ppm (2H, t) ; δH_7 = 1,46ppm (9H, s) ; δH_8 = 7,32ppm (1H, sl)
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)
δC_1 = 60,6ppm ; δC_2 = 26,8ppm ; δC_3 = 36,0ppm; δC_4 = 35,1ppm; δC_5 = 171,3ppm ; δC_6 = 81,0ppm ; δC_7 = 28ppm
IR :
$\nu_{O\text{-}H\ stretch}$: 3414 cm^{-1}; $\nu_{C\text{-}O\ strectch}$: 1044 cm^{-1}; $\nu_{Csp3\text{-}H}$: 2977-2931cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1725 cm^{-1}; $\nu_{O\text{-}H\ bends}$: 1367 cm^{-1}; $\nu_{C\text{-}C\text{-}O}$: 1140 cm^{-1}

II.B.2.b. Synthèse du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-butyle

• Traitement avec H_2SO_4, 6N

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle, 100mmol de triéthylamine (préalablement séchée sur KOH pendant 1h) et quelques ppm d'EMHQ le tout dissout dans 20ml de $CHCl_3$. Le mélange est refroidi par un bain de glace, puis on additionne lentement 110mmol de chlorure de (méth)acryloyle en solution dans 20ml de $CHCl_3$, en veillant à ce

que la température du milieu ne dépasse jamais les 0°C. A la fin de l'ajout le bain de glace est retiré et après retour à température ambiante, le mélange est agité pendant 24h. On ajoute alors 100ml d'H_2SO_4 (6N) au produit de réaction et on réalise une extraction à l'éther. La phase organique est lavée successivement avec une solution de $NaHCO_3$ 10% et de l'eau. Elle est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant évaporé. Le spectre RMN du composé final ne correspondant pas au produit attendu : en présence de l'acide sulfurique les deux esters de la molécule se sont hydrolysés et on obtient l'acide 6-hydroxy-4-thiahexanoïque (***52***) (***Rdt = 87%***).



52 → *Acide 6-hydroxy-4-thiahexanoïque* ⇒ **Rdt = 87%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

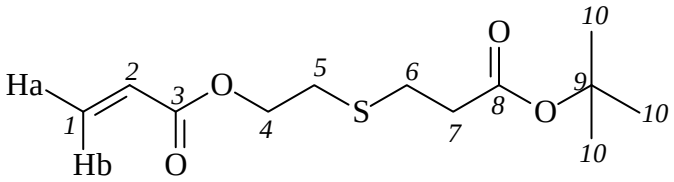
δH_1 = 3,77ppm (2H, t) ; δH_2 = 2,80ppm (2H, t) ; δH_3 = 2,73ppm (2H, t) ; δH_4 = 2,53ppm (2H, t) ; δH_6 = 7,25ppm (1H, sl) ; δH_8 = 12,32ppm (1H, s)

• **Traitement avec HCl 10%**

Le protocole de réaction est presque identique à celui décrit plus haut, seul le traitement est différent.

Après 2h d'agitation à température ambiante, le produit de réaction et traité avec 100ml d'HCl 10%. On réalise alors une extraction à l'éther et la phase organique obtenue est lavée avec une solution de $NaHCO_3$ 10% puis avec de l'eau. La solution est séchée avec $MgSO_4$ avant d'évaporer le solvant sous pression réduite. Une purification du produit obtenu est effectuée par distillation.

N° Produit	R	Rdt (en %)	T°eb (en °C) / P (en mmHg)
53	H	*69*	96 / 2
54	Me	*76*	108 / 2



53 → 6-acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-Butyle ⇒ **Rdt = 69%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

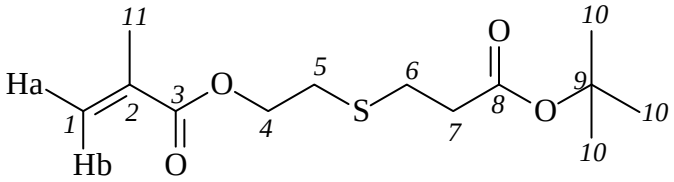
δH_{1a} = 5,87ppm (1H, dd, J_{ab}=1,5Hz, J_{a2}=10Hz) ; δH_{1b} = 6,39ppm (1H, dd, J_{ba}=1,5Hz, J_{b2}=16,7Hz) ; δH_2 = 6,14ppm (1H, dd, J_{2a}=10Hz, J_{2b}=16,7Hz) ;δH_4 = 4,32ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,81ppm (4H, m); δH_7 = 2,53ppm (2H, t) ; δH_{10} = 1,47 (9H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 131,0ppm ; δC_2 = 128,1ppm ; δC_3 = 165,8ppm ; δC_4 = 63,6ppm ; δC_5 = 30,4ppm ; δC_6 = 26,8ppm ; δC_7 = 36,0ppm ; δC_8 = 170,9ppm ; δC_9 = 80,9ppm ; δC_{10} = 27,4ppm

IR :

ν_{Csp3-H} : 2978-2933cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1707 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; ν_{C-C-O}: 1142 et 1174 cm^{-1}



54 → 6-méthacryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-Butyle ⇒ **Rdt = 76%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1a} = 5,55ppm (1H, d) ; δH_{1b} = 6,12ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,36ppm (2H, t) ; δH_5 =; δH_6 = ; δH_7 = ; δH_8 = ; δH_{10} = 1,95 (9H, s) ; δH_{11} =

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 125,8ppm ; δC_2 = 136,0ppm ; δC_3 = 167,1ppm ; δC_4 = 63,8ppm ; δC_5 = 30,5ppm ; δC_6 = 26,8ppm; δC_7 = 36,0ppm ; δC_8 =170,9ppm ; δC_9 =80,9ppm ; δC_{10} = 27,4ppm ; δC_{11} = 18,2ppm

IR :

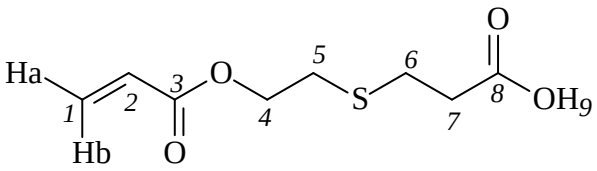
ν_{Csp3-H} : 2978-2933cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1722 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; ν_{C-C-O}: 1142 et 1174 cm^{-1}

II.B.2.c. Synthèse de l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 40ml d'acide formique et 80mmol de 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-butyle. Le tout est agité à température ambiante pendant 24h puis l'excès d'acide est éliminé par évaporation à pression réduite. L'huile résiduelle est dissoute dans une solution de $NaHCO_3$ 10% (jusqu'à pH>9). La phase aqueuse est lavée à l'acétate d'éthyle puis acidifiée à l'aide d'HCl concentré (jusqu'à pH<3). Une extraction à l'acétate d'éthyle

permet d'obtenir une phase organique qui est lavée à l'eau, séchée sur $MgSO_4$ et enfin évaporée.

N° Produit	R	Rdt (en %)
55	H	*49*
56	Me	*52*



55 → Acide 6-acryloyloxy-4-thiahexanoïque ⇒ **Rdt = 76%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

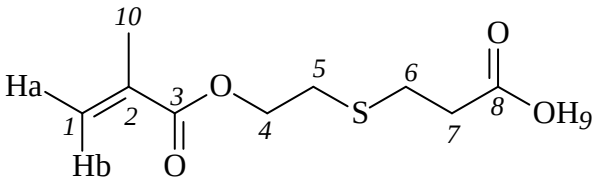
δH_{1a} = 5,77ppm (1H, dd, J_{ab}=1,6Hz, J_{a2}= 10,3Hz) ; δH_{1b} = 6,36ppm (1H, dd, J_{ba}=1,6Hz, J_{b2}=17,1Hz) ; δH_2 = 6,09ppm (1H, dd, J_{2a}=10,3Hz, J_{2b}=17,1Hz) ;δH_4 = 4,29ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,71ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,57ppm (2H, t) ; δH_7 = 2,82ppm (2H, t) ; δH_8 = 10,60ppm (1H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 130,6ppm ; δC_2 = 128,2ppm ; δC_3 = 167,9ppm ; δC_4 = 64,0ppm ; δC_5 = 31,3ppm ; δC_6 =26,8ppm ; δC_7 = 34,7ppm ; δC_8 =177,2ppm

IR :

ν_{Csp3-H} : 2931 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; $\nu_{C-O stretch}$: 1318 cm^{-1}; $\nu_{O-H\ stretch}$: 3211 cm^{-1}; $\nu_{O-H\ in-plane-bend}$: 1404 cm^{-1}; $\nu_{O-H\ out-of-plane-bend}$: 945 cm^{-1}



56 → Acide 6-méthacryloyloxy-4-thiahexanoïque ⇒ **Rdt = 49%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1a} = 5,62ppm (1H, d) ; δH_{1b} = 6,07ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,27ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,83ppm (4H, m) ; δH_7 = 2,62ppm (2H, t) ; δH_9 = 8,85ppm (1H, sl); δH_{10} = 1,96ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 126,8 ppm ; δC_2 = 135,7 ppm ; δC_3 = 169,4 ppm ; δC_4 = 63,9 ppm ; δC_5 = 31,1 ppm ; δC_6 = 26,8 ppm ; δC_7 = 34,5 ppm ; δC_8 = 177 ppm ; δC_{10} = 17,3 ppm

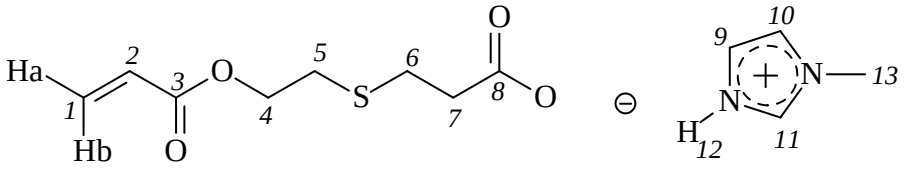
IR :

ν_{Csp3-H} : 2928cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1705 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1635 cm^{-1}; $\nu_{C-O stretch}$: 1320 cm^{-1}; $\nu_{O-H\ stretch}$: 3203 cm^{-1}; $\nu_{O-H\ in-plane-bend}$: 1407 cm^{-1}; $\nu_{O-H\ out-of-plane-bend}$: 941 cm^{-1}

II.B.2.d. Synthèse du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol d'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque, 100mmol de N-méthylimidazole et quelques pm d'EMHQ. Le tout est agité pendant 1h à 50°C. Le brut réactionnel est alors rincé plusieurs fois à l'éther afin d'éliminer les réactifs qui n'auraient pas réagis. On obtient un composé incolore légèrement visqueux.

N° Produit	R	Rdt (en %)
57	H	*94*
58	Me	*96*



57 → 6-acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium [ATH][MIm] ⇒
Rdt = 94%

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

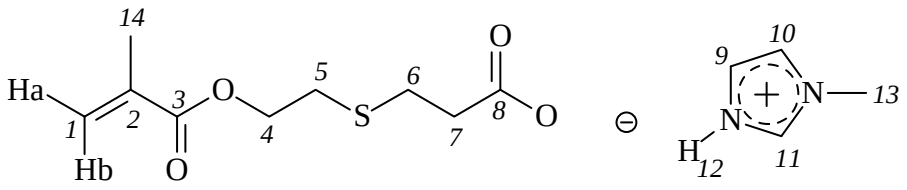
δH_{1a} = 5,79 ppm (1H, dd, J_{ab}=1,5 Hz, J_{a2}= 10,2 Hz) ; δH_{1b} = 6,35 ppm (1H, dd, J_{ba}= 1,5 Hz, J_{b2}=17 Hz) ; δH_2 = 6,08 ppm (1H, dd, J_{2a}= 10,2 Hz, J_{2b}= 17 Hz) ;δH_4 = 4,30ppm (2H, t) ; δH_5 = 2,71 ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,58 ppm (2H, t) ; δH_7 = 2,82 ppm (2H, t) ; δH_{9+10} = 7,21 ppm (2H, d) ; δH_{11} = 8,45 ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,72 ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 130,6 ppm ; δC_2 = 128,3 ppm ; δC_3 = 168 ppm ; δC_4 = 64,6 ppm ; δC_5 = 31,5ppm ; δC_6 = 26,9 ppm ; δC_7 = 34 ppm ; δC_8 = 178 ppm ; δC_9 = 120 ppm ; δC_{10} = 123 ppm ; δC_{11} = 136 ppm ; δC_{13} = 35 ppm

IR :

ν_{Csp3-H} : 2931 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1636 cm^{-1}; $\nu_{C-Ostretch}$: 1318 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1536 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1394 cm^{-1}



58 → *6-méthacryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium*
[MATH][MIm] ⇒ **Rdt = 96%**

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1a} = 5,62ppm (1H, d) ; δH_{1b} = 6,07ppm (1H, d) ; δH_4 = 4,27ppm (2H, t) ; δH_{5+6} = 2,83ppm (4H, m) ; δH_7 = 2,62ppm (2H, t) ; δH_{9+10} = 7,21ppm (2H, d); δH_{11} = 8,42ppm (1H, s) ; δH_{13} = 3,71ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 126,5 ppm ; δC_2 = 135,2 ppm ; δC_3 = 168,9 ppm ; δC_4 = 64,1ppm ; δC_5 = 31,5 ppm ; δC_6 = 29,7ppm ; δC_7 = 33,6ppm ; δC_8 = 178 ppm ; δC_9 = 120,2 ppm ; δC_{10} = 122,9 ppm ; δC_{11} = 136,3 ppm ; δC_{13} = 35 ppm ; δC_{14} = 17,5 ppm

IR :

ν_{Csp3-H} : 2928cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1705 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$: 1635 cm^{-1}; $\nu_{C-Ostretch}$: 1320 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1536 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1394 cm^{-1}

Viscosité cinématique: 15,6 mm²/s ou 15,6 cSt

III. Synthèse de liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium à partir d'acide acrylique : VOIE 2

III.A. Synthèse "one-pot" en trois étapes: utilisation d'acides fluorés

III.A.1. Méthode 1: Réaction à 50°C (Ordre 1)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de N-méthylimidazole et 100mmol d'acide acrylique. La réaction est très exothermique et une fumée blanche se dégage du réacteur. Le tout est agité pendant 10min à température ambiante puis on ajoute lentement 100mmol d'acide fluoré. La réaction se poursuit sous agitation pendant 24h à 50°C. Dans le cas de $HNTf_2$, une huile incolore se forme au fur et à mesure de l'ajout. Cette dernière est récupérée puis lavée avec 2x25ml d'éther. On obtient le composé ***59*** sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 87%***).

Dans le cas de HPF_6 et HBF_4, il se forme un précipité blanc déliquescent. Afin de récupérer ce dernier on procède à une filtration et on rince le produit obtenu avec 2x25ml d'éther. L'analyse RMN^1H des produits obtenus ne correspond pas à ceux attendus: on forme uniquement les sels fluorés de N-méthylimidazolium ***62*** et ***63***.

III.A.2. Etude de l'influence de l'ordre d'introduction des composés dans le réacteur

III.A.2.a. Ordre 2: N-méthylimlidazole/ Acide fluoré/ Acide acrylique

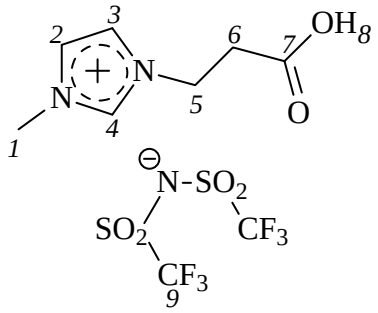
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de N-méthylimidazole et 100mmol d'acide fluoré. La réaction est très exothermique et une fumée blanche se dégage du réacteur. Le tout est agité pendant 10min à température ambiante puis on ajoute lentement 100mmol d'acide acrylique. La réaction se poursuit sous agitation pendant 24h à 50°C. Dans le cas de $HNTf_2$, une huile incolore se forme au fur et à mesure de l'ajout. Cette dernière est récupérée puis lavée avec 2x25ml d'éther. On obtient le composé ***59*** sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 88%***).
Dans le cas de HPF_6 et HBF_4, il se forme un précipité blanc déliquescent. Afin de récupérer ce dernier on procède à une filtration et on rince le produit obtenu avec 2x25ml d'éther. L'analyse RMN^1H des produits obtenus ne correspond pas à ceux attendus: on forme uniquement les sels fluorés de N-méthylimidazolium ***62*** et ***63***.

III.A.2.b. Ordre 3: Acide acrylique/ Acide fluoré/ N-méthyl imlidazole

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol d'acide acrylique et 100mmol d'acide fluoré. Le tout est agité pendant 10min à température ambiante puis on ajoute lentement 100mmol de N-méthylimidazole. La réaction se poursuit sous agitation pendant 24h à 50°C. Dans le cas de $HNTf_2$, une huile incolore se forme au fur et à mesure de l'ajout. Cette dernière est récupérée puis lavée avec 2x25ml d'éther. On obtient le composé ***59*** sous la forme d'une huile incolore (***Rdt = 85%***).
Dans le cas de HPF_6 et HBF_4, il se forme un précipité blanc déliquescent. Afin de récupérer ce dernier on procède à une filtration et on rince le produit obtenu avec 2x25ml d'éther. L'analyse

RMN^{1}H des produits obtenus ne correspond pas à ceux attendus: on forme uniquement les sels fluorés de N-méthylimidazolium ***62*** et ***63***.

N° Produit	Ordre	Rdt (en%)
59	1	*87*
	2	*88*
	3	*85*



59 → *Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium* [CBMIm][NTf$_2$]

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

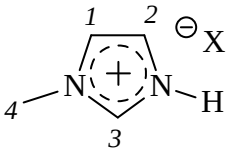
δH_1 = 3,56ppm (3H, s) ; δH_{2+3} = 7,76ppm (2H, d) ; δH_4 = 9,18ppm (1H, s) ; δH_5 = 4,29ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,43ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 35,5ppm; δC_2 = 123ppm; δC_3 = 122,3ppm ; δC_4 = 136,8ppm ; δC_5 = 46,9ppm ; δC_6 = 37,7ppm ; δC_7 = 171,9ppm; δC_9 = 120ppm (q)

IR:

$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1178 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+-}$: 1572cm^{-1}, ν_{SO2} : 1348 cm^{-1},ν_{C-F}: 1052 cm^{-1}, $\nu_{OHstretch}$: 2963cm^{-1}; ν_{OHbend} : 1409cm^{-1}



62 → X=PF$_6$ *Hexafluorophosphorure de N-méthylimidazolium*

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1+2} = 7,46ppm (2H, d) ; δH_3 = 8,98ppm (1H, s); δH_4 = 3,85ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 122,7ppm; δC_2 = 122,1ppm; δC_3 = 136,6ppm ; δC_4 = 35,4ppm

IR:

$\nu_{C=N^+-}$: 1572cm^{-1}, ν_{P-F} : 828 cm^{-1}

63 → X=BF_4 *Tetrafluoroborure de N-méthylimidazolium*

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1+2} = 7,52ppm (2H, d) ; δH_3 = 8,79ppm (1H, s); δH_4 = 3,84ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 122,7ppm; δC_2 = 122,1ppm; δC_3 = 136,4ppm ; δC_4 = 35,2ppm

IR:

$\nu_{C=N^{+}-}$: 1572cm^{-1}, ν_{B-F} : 1036 cm^{-1}

III.A.3. Méthode 2: Réaction à 70°C

III.A.3.a. Réaction en présence d'eau

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de N-méthylimidazole et 100mmol d'acide fluoré (HPF_6 ou HBF_4). La réaction est très exothermique et une fumée blanche se dégage du réacteur. Le tout est agité pendant 10min à température ambiante puis on ajoute lentement 100mmol d'acide acrylique. La réaction se poursuit sous agitation pendant 24h à 70°C. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction il se forme une nouvelle phase incolore dans le réacteur. Cette dernière est récupérée par décantation puis lavée avec 2x25ml d'éther. Les produits ***60*** et ***61*** sont obtenus sous la forme d'une huile incolore.

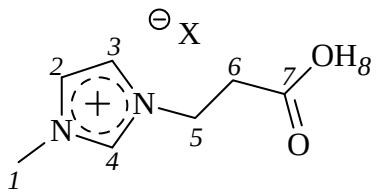
N° Produit	Rdt (en%)
60	*38*
61	*33*

III.A.3.b. Réaction en conditions anhydres

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de N-méthylimidazole et 100mmol d'acide fluoré (HPF_6 ou HBF_4). La réaction est très exothermique et une fumée blanche se dégage du réacteur. Le tout est agité pendant 10min à température ambiante et un précipité blanc déliquescent se forme au fur et à mesure. Le réacteur est placé dans la cavité du four micro-onde, équipé d'un

montage d'extraction d'eau, afin d'éliminer l'eau présente dans le produit (5min à Pmax = 150W et T= 100°C). 100mmol d'acide acrylique sont alors lentement ajoutées dans le milieu et le tout est chauffé à 70°C pendant 24h. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction le précipité déliquescent se transforme en huile incolore. Après lavage du produit de réaction avec 2x25ml d'éther les produits ***60*** et ***61*** sont obtenus sous la forme d'une huile incolore.

N° Produit	Rdt (en%)
60	*83*
61	*77*



60 →X=PF_6 *Hexafluorophosphorurede N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium* [CBMIm][PF_6]

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 3,56ppm (3H, s) ; δH_{2+3} = 7,76ppm (2H, d) ; δH_4 = 9,18ppm (1H, s) ; δH_5 = 4,29ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,43ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 35,5ppm; δC_2 = 123ppm; δC_3 = 122,3ppm ; δC_4 = 136,8ppm ; δC_5 = 46,9ppm ; δC_6 = 37,7ppm ; δC_7 = 171,9ppm; δC_9 = 120ppm (q)

IR:

$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1178 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+}$: 1572cm^{-1}, ν_{P-F} : 828 cm^{-1}, $\nu_{OHstretch}$: 2963cm^{-1}; ν_{OHbend} : 1409cm^{-1}

61 →X=BF_4 *Tetrafluoroborure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium* [CBMIm][BF_4]

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 3,56ppm (3H, s) ; δH_{2+3} = 7,76ppm (2H, d) ; δH_4 = 9,18ppm (1H, s) ; δH_5 = 4,29ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,43ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 35,5ppm; δC_2 = 123ppm; δC_3 = 122,3ppm ; δC_4 = 136,8ppm ; δC_5 = 46,9ppm ; δC_6 = 37,7ppm ; δC_7 = 171,9ppm; δC_9 = 120ppm (q)

IR:

$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1178 cm^{-1}, $\nu_{C=N^+}$: 1572cm^{-1}, ν_{B-F} : 1036 cm^{-1}, $\nu_{OHstretch}$: 2963cm^{-1}; ν_{OHbend} : 1409cm^{-1}

III.B. Synthèse "one-pot" en quatre étapes: utilisation d'acide bromhydrique et de sels d'ammonium

III.B.1. Etape 1: Préparation du bromure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium

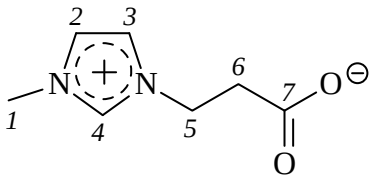
III.B.1.a. Méthode 1 :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de N-méthylimidazole et 100mmol d'acide bromhydrique (HBr 48%). Le tout est agité pendant 10min à température ambiante. Un précipité blanc, insoluble dans la phase aqueuse, apparaît. Afin d'éliminer l'eau présente on effectue un séchage du produit obtenu au four micro-onde. Le réacteur est placé dans la cavité d'un four micro-onde équipé d'un montage d'extraction d'eau et irradié pendant 5min (Pmax = 150W et T= 100°C). On obtient ainsi une poudre blanche de bromure de N-méthylimidazolium (***65***) que l'on fait réagir avec 100mmol d'acide acrylique. Le tout est chauffé à 70°C. Au bout de 24h d'agitation l'aspect du mélange réactionnel n'a toujours pas évolué. L'analyse RMN1H confirme que la réaction n'a pas eu lieu et que nous sommes en présence des deux entités de départ: le bromure de N-méthylimidazolium (***65***) et l'acide acrylique.

III.B.1.b. Méthode 2 :

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol de N-méthylimidazole et 100mmol d'acide acrylique. Le tout est agité pendant 24h à 50°C. On obtient un composé zwitterionique intermédiaire (***66***) sous la forme d'une huile incolore. La réaction se poursuit par l'ajout de l'acide bromhydrique (HBr 48%), qui après quelques minutes d'agitation à température ambiante, permet de former le bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium (***64***). L'eau présente en fin de

réaction est éliminée par micro-onde (5min, Pmax = 150W, T= 50°C).Le produit de réaction est lavé à l'éther (2x25ml) afin d'obtenir le composé (***64***) sous la forme d'une huile incolore.



66 → N-propylcarboxylate-N'-méthylimidazolium

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 3,85ppm (3H, s) ; δH_2 = 7,78ppm (1H, d) ; δH_3 = 7,69ppm (1H, d) ; δH_4 = 9,38ppm (1H, s) ; δH_5 = 4,29ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,59ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 35,5ppm; δC_2 = 123ppm; δC_3 = 122,3ppm ; δC_4 = 136,8ppm ; δC_5 = 46,9ppm ; δC_6 = 37,7ppm ; δC_7 = 171,9ppm

IR:

$\nu_{C=O}$: 1717 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1178 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1574cm^{-1}, $\nu_{CO2\ asy\ stretch}$: 1556 cm^{-1}; $\nu_{CO2\ sy\ stretch}$: 1376 cm^{-1}

III.B.1.c. Méthode 3 :

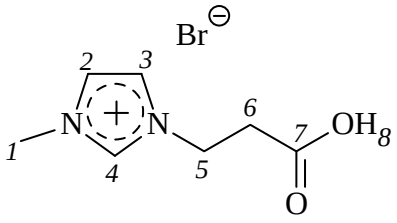
• Chauffage à 50°C:

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol d'acide acrylique et 100mmol d'acide bromhydrique (HBr 48%). Le tout est agité à température ambiante pendant 12h. Un précipité blanc, insoluble dans la phase aqueuse, apparaît. Afin d'éliminer l'eau présente on effectue un séchage du produit obtenu au four micro-onde. Le réacteur est placé dans la cavité d'un four micro-onde équipé d'un montage d'extraction d'eau et irradié pendant 5min (Pmax = 150W et T= 100°C). On obtient ainsi une poudre blanche d'acide 3-bromopropionique (***67***) que l'on fait réagir avec 100mmol de N-méthylimidazole. Le tout est chauffé à 50°C. Au bout de 12h d'agitation la poudre s'est totalement transformée en liquide visqueux incolore. Ce dernier est lavé à l'éther (2x25ml) afin d'obtenir le bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium (***64***).

• Chauffage à 70°C:

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100mmol d'acide acrylique et 100mmol d'acide bromhydrique (HBr 48%). Le tout est agité à température ambiante pendant 12h. Un précipité blanc, insoluble

dans la phase aqueuse, apparaît. Afin d'éliminer l'eau présente on effectue un séchage du produit obtenu au four micro-onde. Le réacteur est placé dans la cavité d'un four micro-onde équipé d'un montage d'extraction d'eau et irradié pendant 5min (Pmax = 150W et T= 100°C). On obtient ainsi une poudre blanche d'acide 3-bromopropionique (***67***) que l'on fait réagir avec 100mmol de N-méthylimidazole. Le tout est chauffé à 70°C. Au bout de 12h d'agitation, l'analyse RMN1H révèle que deux composés sont présents dans le produit final en plus du bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium (***64***): le bromure de N-méthylimidazolium (***65***) et l'acide acrylique. Ces deux produits résultent d'une réaction secondaire entre l'acide 3-bromopropionique (***67***) et le N-méthylimidazole qui est rendue possible grâce à la température de réaction plus élevée.



64 → Bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium [CBMIm][Br]

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

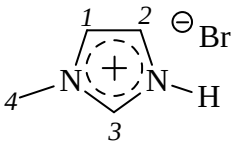
δH_1 = 3,85ppm (3H, s) ; δH_2 = 7,78ppm (1H, d) ; δH_3 = 7,69ppm (1H, d) ; δH_4 = 9,38ppm (1H, s) ; δH_5 = 4,29ppm (2H, t) ; δH_6 = 2,59ppm (2H, t)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 35,5ppm; δC_2 = 123ppm; δC_3 = 122,3ppm ; δC_4 = 136,8ppm ; δC_5 = 46,9ppm ; δC_6 = 37,7ppm ; δC_7 = 171,9ppm

IR:

$\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1},ν_{C-C-O}: 1178 cm^{-1}, $\nu_{C=N^{+}-}$: 1572cm^{-1}, $\nu_{OHstretch}$: 2963cm^{-1}; ν_{OHbend} : 1409cm^{-1}



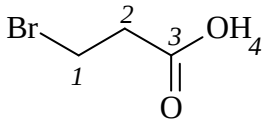
65 → Bromure de N-méthylimidazolium

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{1+2} = 7,46ppm (2H, d) ; δH_3 = 8,74ppm (1H, s); δH_4 = 3,89ppm (3H, s)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 123ppm; δC_2 = 122ppm; δC_3 = 136ppm ; δC_4 = 35ppm



67 → Acide 3-bromopropionique

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 3,58ppm (2H, t) ; δH_2 = 2,99ppm (2H, t)

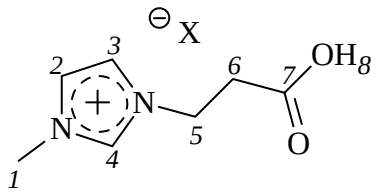
RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 37,5ppm ; δC_2 = 26,9ppm ; δC_3 = 177ppm

III.B.1. Etape 2: Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel d'ammonium

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 10mmol de bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium dissout dans 10ml d'acétone. 10mmol de sel d'ammonium sont ensuite ajoutés par petites quantités dans le milieu réactionnel. Au fur et à mesure de l'ajout, un précipité blanc de NH_4Br, insoluble dans l'acétone, apparaît dans le milieu. A la fin de l'addition l'agitation est poursuivie quelques minutes à température ambiante. Le précipité est éliminé par filtration sur entonnoir fritté puis le filtrat est évaporé sous pression réduite. On obtient ainsi les composés ***60*** et ***61*** sous forme d'une huile incolore.

N° Produit	Etape 1		Rdt (en %)
	Méthode 2	Méthode 3	
60	X		*72*
		X	*69*
61	X		*82*
		X	*80*



60 →X=PF_6 *Hexafluorophosphorurede N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium*

61 →X=BF_4 *Tetrafluoroborure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium*

IV. Synthèse du benzyl phényl thiaéther catalysée par les monomères liquides ioniques synthétisés déposés sur alumine (SILCAs)

IV.A. Préparation des SILCAs

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 0,2925mmol de monomère liquide ionique dissout dans 15ml de chloroforme et 0,1g d'alumine. Le tout est porté à ébullition pendant 1h puis le solvant est évaporé à pression réduite afin d'obtenir le SILCA, correspondant au liquide ionique introduit, sous la forme d'une poudre blanche.

IV.B. Synthèse du benzyl phényl thiaéther

IV.B.1. Sans catalyseur

IV.B.1.a. Sans alumine (Essai 1)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 6mmol de NaOH en pastilles dissoutes dans 50ml d'eau ainsi que 6mmol de thiaphénol. Puis on ajoute 6mmol de bromure de benzyle diluées dans 50ml de CH_2Cl_2. Le tout est porté à reflux et vivement agité pendant 4h. Après retour à température ambiante, le contenu du réacteur est placé dans une ampoule à décanter et la phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO4. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une huile incolore. L'analyse RMN^{1}H de cette huile révèle la présence d'une petite quantité de benzyl phényl thiaéther (***69***) (***Taux de conversion = 25%***) et d'une grande quantité de bromure de benzyle (***68***), qui est un des composés de départ.

IV.B.1.a. En présence d'alumine (Essai 2)

Le protocole expérimental est le même que celui décrit plus haut (IV.B.1.a), seuls 0,1g d'alumine sont introduits en plus dans le réacteur avant le début de la réaction.
L'analyse RMN^{1}H l'huile obtenue révèle la présence en quantités quasi-équivalentes de benzyl phényl thiaéther (***69***) (***Taux de conversion = 43%***) et de bromure de benzyle (***68***).

IV.B.2. En présence d'un catalyseur

IV.B.2.a. L'Aliquat 336

• Sans alumine (Essai 30)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 6mmol de NaOH en pastilles dissoutes dans 50ml d'eau ainsi que 6mmol de thiaphénol. Puis on ajoute 6mmol de bromure de benzyle diluées dans 50ml de CH_2Cl_2 et enfin 0,2925mmol d'Aliquat 336. Le tout est porté à reflux et vivement agité pendant 4h. Après retour à température ambiante, le contenu du réacteur est placé dans une ampoule à décanter et la phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO4. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une huile incolore. L'analyse RMN^{1}H de cette huile révèle la présence d'une grande quantité de benzyl phényl thiaéther (***69***) (***Taux de conversion = 84%***) et d'une petite quantité de bromure de benzyle (***68***).

• En présence d'alumine (Essai 31)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 0,2925mmol d'Aliquat 336 dissout dans 15ml de chloroforme et 0,1g d'alumine. Le tout est porté à ébullition pendant 1h puis le solvant est évaporé à pression réduite afin d'obtenir le catalyseur déposé sur alumine sous la forme d'une pâte blanche. On introduit ensuite 6mmol de NaOH en pastilles dissoutes dans 50ml d'eau ainsi que 6mmol de thiaphénol. Puis on ajoute 6mmol de bromure de benzyle diluées dans 50ml de CH_2Cl_2. Le tout est porté à reflux et vivement agité pendant 4h. Après retour à température ambiante, le contenu du réacteur est placé dans une ampoule à décanter et la phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO4. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une huile incolore. L'analyse RMN^{1}H de cette huile révèle la présence d'une grande quantité de benzyl

phényl thiaéther (***69***) (***Taux de conversion = 92%***) et d'une quantité faible de bromure de benzyle (***68***).

IV.B.2.b. Monomères liquides ioniques

- **En présence d'alumine: SILCAs (Essais 3 à 22)**

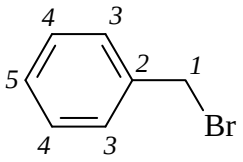
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit le SILCA préalablement préparé, 6mmol de NaOH en pastilles dissoutes dans 50ml d'eau ainsi que 6mmol de thiaphénol. Puis on ajoute 6mmol de bromure de benzyle diluées dans 50ml de CH_2Cl_2. Le tout est porté à reflux et vivement agité pendant 4h. Après retour à température ambiante, le contenu du réacteur est placé dans une ampoule à décanter et la phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO4. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une huile incolore. L'analyse RMN^{1}H de cette huile révèle la présence de benzyl phényl thiaéther (***69***) et de bromure de benzyle (***68***) dans des proportions variables selon le SILCA employé.

- **Sans alumine: présence des monomères liquides ioniques en quantité catalytique (Essais 23 à 29)**

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un barreau aimanté et d'un thermomètre, on introduit 0,2925mmol de monomère liquide ionique, 6mmol de NaOH en pastilles dissoutes dans 50ml d'eau ainsi que 6mmol de thiophénol. Puis on ajoute 6mmol de bromure de benzyle diluées dans 50ml de CH_2Cl_2. Le tout est porté à reflux et vivement agité pendant 4h. Après retour à température ambiante, le contenu du réacteur est placé dans une ampoule à décanter et la phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO4. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une huile incolore. L'analyse RMN^{1}H de cette huile révèle la présence de benzyl phényl thioéther (***69***) et de bromure de benzyle (***68***) dans des proportions variables selon le monomère liquide ionique employé.

Essai	Catalyseur					Taux de conversion composé *69* (en %)
	LI				alumine	
	n	R	Y	N° Produit		
1					non	***25***
2					oui	***43***
3	3	Me	Cl	***15***	oui	***96***
4	3	Me	Br	***14***	oui	***87,5***
5	3	Me	PF_6	***20***	oui	***100***
6	3	Me	BF_4	***21***	oui	***73***
7	3	Me	NTf_2	***22***	oui	***75***
8	3	H	Cl	***13***	oui	***90***
9	3	H	Br	***12***	oui	***68***
10	3	H	PF_6	***23***	oui	***65***
11	3	H	BF_4	***24***	oui	***73***
12	3	H	NTf_2	***25***	oui	***53***
13	6	Me	Cl	***19***	oui	***100***
14	6	Me	Br	***18***	oui	***100***
15	6	Me	PF_6	***26***	oui	***100***
16	6	Me	BF_4	***27***	oui	***100***
17	6	Me	NTf_2	***28***	oui	***100***
18	6	H	Cl	***17***	oui	***90***
19	6	H	Br	***16***	oui	***99***
20	6	H	PF_6	***29***	oui	***92***
21	6	H	BF_4	***30***	oui	***100***
22	6	H	NTf_2	***31***	oui	***84***
23	3	Me	Cl	***15***	non	***89***
24	3	Me	Br	***14***	non	***96***
25	3	Me	PF_6	***20***	non	***90***
26	3	Me	BF_4	***21***	non	***97***
27	3	Me	NTf_2	***22***	non	***69***
28	6	Me	Cl	***19***	non	***100***

29	6	H	BF_4	***30***	non	***94***



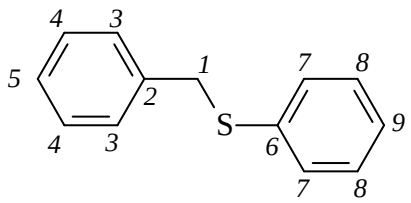
68 → Bromure de benzyle

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 4,44ppm (2H, s) ; $\delta H_{3à5}$ = 7,09-7,51ppm (5H, m)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 33,4ppm ; δC_2 = 137,7ppm ; δC_3 = 128,9ppm ; δC_4 = 128,7ppm ; δC_5 = 128,3ppm



69 → Benzyl phényle thioéther

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_1 = 4,09ppm (2H, s) ; $\delta H_{3à9}$ = 7-7,44ppm (10H, m)

RMN ^{13}C : (dans $CDCl_3$)

δC_1 = 38,9ppm ; δC_2 = 137,4ppm ; δC_3 = 128,4ppm ; δC_4 = 128,7ppm ; δC_5 = 127,1ppm ; δC_6 = 136,4ppm ; δC_7 = 129,7ppm ; δC_8 = 128,7ppm ; δC_9 = 126,2ppm

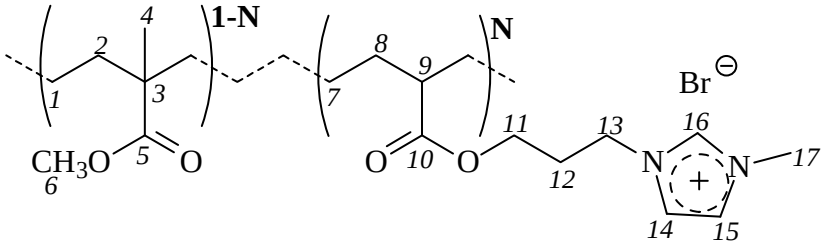
V. Préparation des (Co)polymères ioniques

V.A. Etude de l'influence de la variation de la quantité d'amorceur introduite sur la taille du (co)polymère obtenu

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 20mmol d'[APMIm][Br] (***12***), 80mmol de méthacrylate de méthyle, 1 à 20%mol d'AIBN et 20ml d'éthanol. Un dégazage à l'azote du milieu réactionnel est effectué pendant 30min, puis le tout est porté à reflux pendant 4H. Le produit de réaction est refroidi à température ambiante puis dilué dans 5 fois son volume d'éthanol. La solution est alors versée goutte à goutte dans un grand volume de cyclohexane en agitation. Le copolymère (***70***) précipite et est récupéré

par filtration sous la forme d'une poudre blanche. Après solubilisation dans du THF, ce composé est analysé en HPLC pour déterminer sa masse molaire en poids (**M_W**) et en nombre (**M_N**).

Essai N°	N° produit	AIBN (en %mol)	Taux de conversion (en %)	M_W	M_N
1		1	***92***	1291	1227
2		2	***97***	11240	1209
3	***70***	5	***95***	1235	1203
4		10	***95***	1232	1207
5		20	***93***	1187	1119



70 → Copoly (Bromure de N-acryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium-aléa-méthacrylate de méthyle)

RMN ^{1}H : (dans D_2O)

δH_{2+8} = 1,71ppm (m) ; δH_4 = 1,51ppm (3H, s) ;δH_6 = 3,51ppm (3H, s) ; δH_9 = 2,36ppm (m) ; δH_{11} = 4,29ppm (2H, t) ; δH_{12} = 2,21 (2H, q) ; δH_{13} = 4,10ppm (2H, t) ; δH_{14} = 7,51ppm (1H, d) ; δH_{15} = 7,45ppm (1H, d) ; δH_{16} = 8,78ppm (1H, s) ; δH_{17} = 3,86ppm (3H, s)

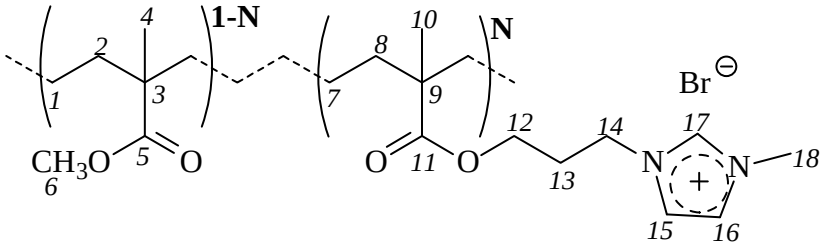
V.B. Détermination des rapports de réactivité de la copolymérisation

V.B.1. Entre le méthacrylate de méthyle et [APMIm][Br] ou [MAPMIm][Br]

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100N mmol d'[APMIm][Br] (***12***) ou de [MAPMIm][Br] (***14***) (N étant compris entre 0,1 et 0,9), 100(1-N) mmol de méthacrylate de méthyle, 1%mol d'AIBN et 20ml d'éthanol. Un dégazage à l'azote du milieu réactionnel est effectué pendant 30min, puis le tout est porté à reflux pendant 4H. Le produit de réaction est refroidi à température ambiante puis dilué dans 5 fois son volume

d'éthanol. La solution est alors versée goutte à goutte dans un grand volume de cyclohexane en agitation. Les copolymères (***70***) ou (***71***) précipitent et sont récupérés par filtration sous la forme d'une poudre blanche.

N° produit	N° essai	R	N théorique	N calculé	Taux de conversion (en %)	N° produit	N° essai	R	N théorique	N calculé	Taux de conversion (en %)
70	**6**	H	0,2	0.173	***31,2***	*71*	**1**	Me	0,2	0.203	***33,4***
	7	H	0,4	0.378	***34,7***		**2**	Me	0,4	0.450	***41,2***
	8	H	0,5	0.500	***32,8***		**3**	Me	0,5	0.504	***39,6***
	9	H	0,7	0.698	***36,5***		**4**	Me	0,7	0.658	***38,4***
	10	H	0,8	0.803	***30,9***		**5**	Me	0,8	0.792	***34,4***



71 → Copoly (Bromure de N-méthacryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium-aléa-méthacrylate de méthyle)

RMN ^{1}H : (dans D_2O)

δH_{2+8} = 1,71ppm (m) ; δH_{4+10} = 1,51ppm (s) ;δH_6 = 3,6ppm (3H, s) ; δH_{12} = 4,32ppm (2H, t) ; δH_{13} = 2,26 (2H, q) ; δH_{14} = 4,06ppm (2H, t) ; δH_{15} = 7,52ppm (1H, d) ; δH_{16} = 7,45ppm (1H, d) ; δH_{17} = 8,80ppm (1H, s) ; δH_{18} = 3,87ppm (3H, s)

V.B.2. Entre le méthacrylate de méthyle et [AB][MIm] ou [MAB][MIm]

V.B.2.a. Dans l'éthanol

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit 100N mmol d'[AB][MIm] (***50***) ou de [MAB][MIm] (***48***) (N étant compris entre 0,1 et 1), 100(1-N) mmol de méthacrylate de méthyle, 1%mol d'AIBN et 20ml d'éthanol. Un dégazage à l'azote du milieu réactionnel est effectué pendant 30min, puis le tout est porté à reflux pendant 4h. Le produit de réaction est refroidi à température ambiante puis dilué dans 5 fois son volume d'éthanol. La solution est alors versée goutte à goutte dans un grand volume de cyclohexane

en agitation. Les copolymères (*72*) ou (*73*) précipitent et sont récupérés par filtration sous la forme d'une poudre blanche. Après solubilisation dans du THF, ces composés sont analysés en HPLC pour déterminer leur masse molaire en poids (**M_W**) et en nombre (**M_N**).

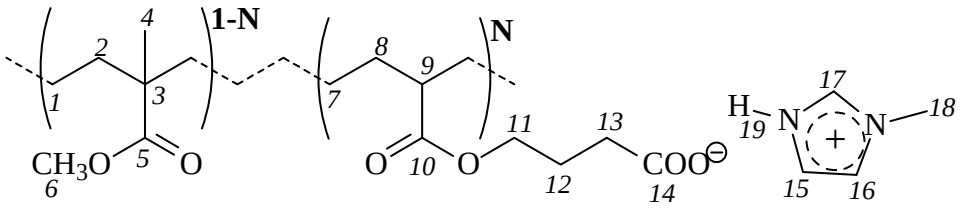
N° produit	N° essai	R	N théorique	N calculé	Taux de conversion (en %)	N° produit	N° essai	R	N théorique	N calculé	Taux de conversion (en %)
72	**1**	H	0,2	0,198	*98*	*73*	**1**	Me	0,2	0,222	*81*
	2	H	0,4	0,379	*69*		**2**	Me	0,4	0,37	*62*
	3	H	0,5	0,553	*77*		**3**	Me	0,5	0,57	*74*
	4	H	0,7	0,647	*84*		**4**	Me	0,7	0,625	*71*
	5	H	0,8	0,727	*99*		**5**	Me	0,8	0,8	*85*

N° produit	R	N	M_W	M_N	N° produit	R	N	M_W	M_N
72	H	0,1	6330	6330	*73*	Me	0,1	6470	6030
	H	0,2	6370	2650		Me	0,2	3300	3150
	H	0,3	5280	4950		Me	0,3	2740	2610
	H	0,4	4180	2360		Me	0,4	1520	1470
	H	0,5	3680	3510		Me	0,5	2520	2390
	H	0,6	2890	2810		Me	0,6	2120	1910
	H	0,7	2580	2510		Me	0,7	2170	1580
	H	0,8	3010	2080		Me	0,8	2020	1450
	H	0,9	2520	1830		Me	0,9	3480	3460
	H	1				Me	1		

V.B.2.b. Dans d'autres solvants

Le mode opératoire est identique à celui employé pour la copolymérisation dans l'éthanol, seul le solvant change. Pour la polymérisation dans l'eau on utilise un initiateur hydrosoluble (l'AZAP) pour remplacer l'AIBN.

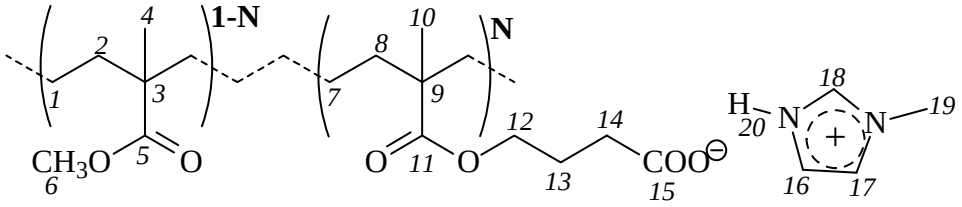
Après solubilisation dans du THF, les composés (*72*) et (*73*) sont analysés en HPLC pour déterminer leur masse molaire en poids (**M_W**) et en nombre (**M_N**).



72 → Copoly (4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium -aléa-méthacrylate de méthyle)

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{2+8} = 1,72ppm (m) ; δH_4 = 1,53ppm (3H, s) ; δH_6 = 3,60ppm (3H, s) ; δH_{11} = 4,08ppm (2H, t); δH_{12} = 1,92ppm (2H, q) ; δH_{13} = 2,42ppm (2H, t) ; δH_{15} = 7,11ppm (1H, s); δH_{16} = 6,9ppm (1H, s) ; δH_{17} = 7,68ppm (1H, s) ; δH_{18} = 3,7ppm (3H, s)



73 → Copoly (4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium -aléa-méthacrylate de méthyle)

RMN ^{1}H : (dans $CDCl_3$)

δH_{2+8} = 1,70ppm (m) ; δH_{4+10} = 1,50ppm (m) ; δH_6 = 3,60ppm (3H, s) ; δH_{12} = 4,00ppm (2H, t); δH_{13} = 1,90ppm (2H, q) ; δH_{14} = 2,40ppm (2H, t) ; δH_{16} = 7,10ppm (1H, s); δH_{17} = 6,90ppm (1H, s) ; δH_{18} = 7,60ppm (1H, s) ; δH_{19} = 3,70ppm (3H, s)

ANNEXES

Annexe 1: Points d'ébullition de différentes amines (Données Sigma-Aldrich)

Nom	Poids moléculaire	Température d'ébullition
Ethylamine	45,08 g/mol	16,6°C
Butylamine	73,14 g/mol	78°C
Triéthylamine	101,19 g/mol	88,8°C
Tributylamine	185,35 g/mol	216°C
Triphenylamine	245,32 g/mol	347°C
N-Méthylimidazole	82,10 g/mol	198°C

Annexe 2: Prix des différents composés employés lors de la synthèse des liquides ioniques (Données Sigma-Aldrich)

1-methylimidazole, 99% : 100ml → 28,40€

Acide acrylique, 99% : 1L → 23,40€

Acide méthacrylique, 99% : 1L → 32,10€

3-bromopropan-1-ol, 97% : 25g → 80,80€

6-bromohexan-1-ol, 97% : 5g → 81,80€

1,3-propanediol, 98% : 100g → 22€

1,6-hexanediol, 99% : 50g → 15,30€

3-chloro-1-bromopropane: 250ml→ 18,30€

Bis(trifluorométhanesulfone)imide: 5g→ 62€

Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de lithium: 25g→ 76€

Annexe 3: Principe Ultrasonique

Le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur en énergie électrique de haute fréquence. Cette énergie électrique est changée dans le convertisseur en vibrations mécaniques. Les vibrations du convertisseur sont intensifiées par la sonde créant des ondes de

compression dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques (les cavités) qui se propagent pendant la phase de pression négative et implosent violemment pendant la phase de pression positive. Lorsque les cavitations implosent, des fortes pressions et températures se développent localement sur les sites de dépression et les ondes de choc irradient vers l'intérieur des sites. De ce fait l'irradiation ultrasonique est une technique particulièrement adaptée pour les liquides immiscibles. L'éclatement des cavitations projette un liquide sur l'autre et crée une émulsion améliorant les surfaces de contact. Plus le diamètre de la sonde est grand, plus le volume pouvant être traité est important mais à une intensité plus faible et inversement. La zone de cavitation est limitée à un cône ayant pour base la surface de la sonde.

Annexe 4: Les Micro-ondes

Une micro-onde est une forme d'énergie électromagnétique dont la fréquence se situe au niveau le plus bas du spectre électromagnétique (compris entre 300 et 300 000 mégahertz). (***Schéma A-1***).

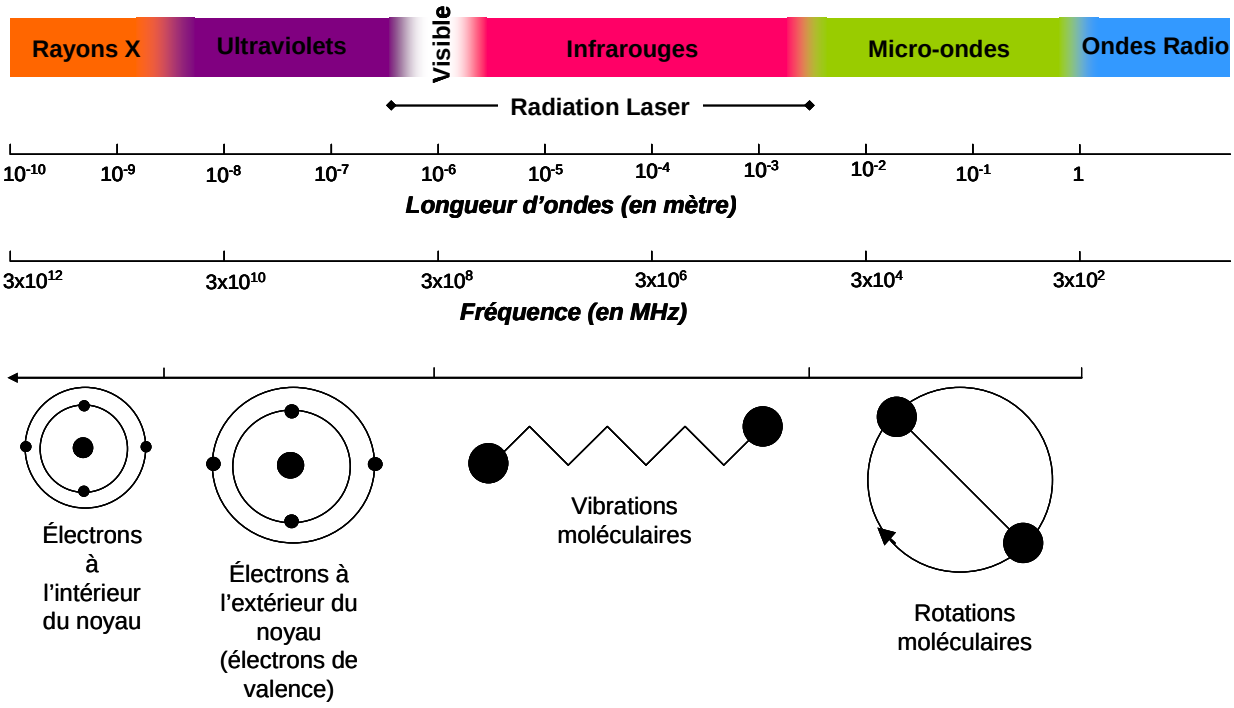


Schéma A-1 *: Le spectre électromagnétique*

L'énergie électromagnétique dispensée par les micro-ondes affecte uniquement la rotation des molécules sans modifier leur structure. L'énergie des micro-ondes est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique (***Schéma A-2***), mais seul le champ électrique va transférer de l'énergie permettant de chauffer une substance ; de manière générale, le champ magnétique n'intervient pas dans les synthèses chimiques.

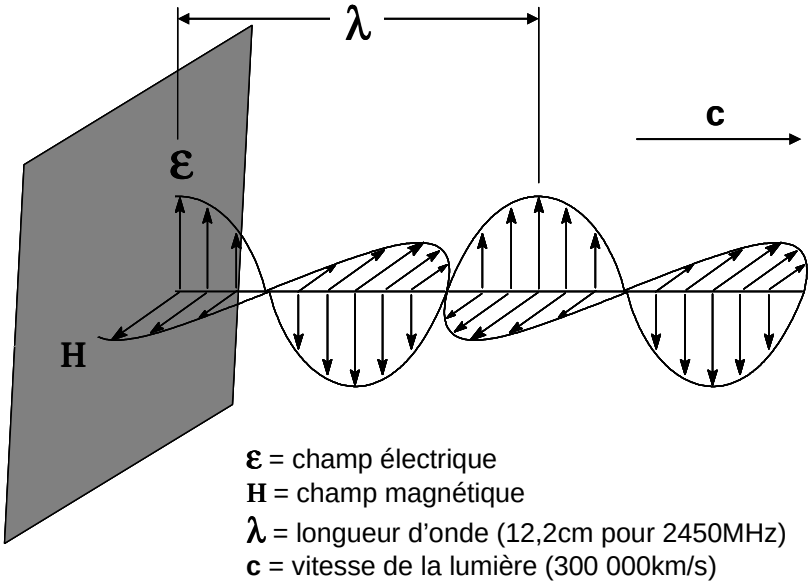


Schéma A-2 *: Schématisation d'une micro-onde*

Contrairement au chauffage classique, le chauffage par micro-ondes n'est pas dépendant de la conductivité thermique du réacteur employé, il s'effectue directement au niveau des molécules ce qui entraîne une forte et rapide montée en température du milieu de réaction (***Schéma A-3***).

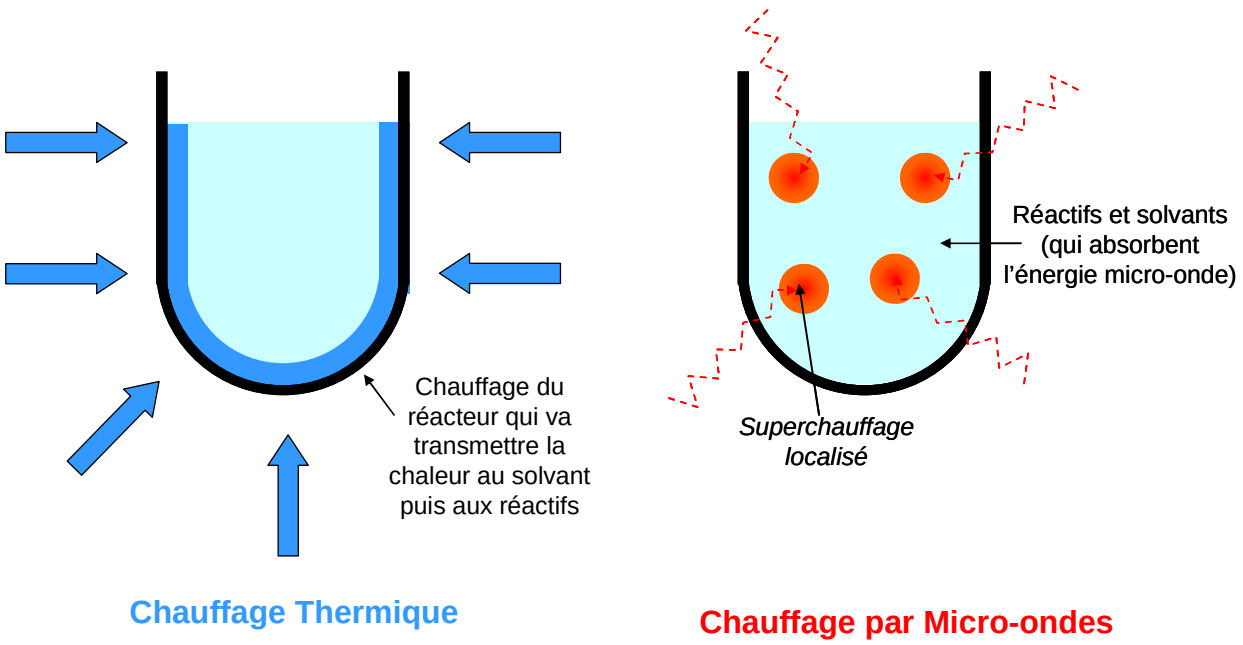
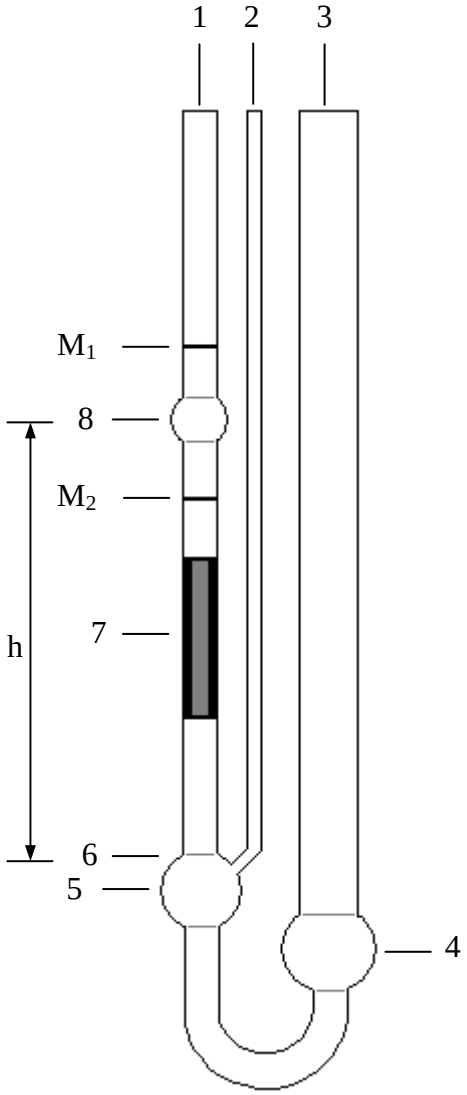


Schéma A-3 *: Schématisation du chauffage thermique et par micro-ondes*

L'utilisation de micro-ondes permet un chauffage très rapide et très localisé de toute molécule possédant un moment dipolaire. Les molécules polaires tentent de s'aligner avec le champ électrique des micro-ondes qui change sans arrêt et très rapidement de polarité : la molécule subit donc une rotation selon la polarité du champ électrique des micro-ondes qui entraîne son échauffement. A l'instar des molécules polaires, les espèces ioniques sont également très sensibles aux micro-ondes ; ainsi l'utilisation de micro-ondes est tout à fait adaptée à la préparation et l'utilisation de liquides ioniques.

Annexe 5: Détermination de la viscosité cinématique des liquides ioniques synthétisés à l'aide d'un (micro)viscosimètre de Ubbelohde



1 Tube avec capillaire
2 Tube de ventilation
3 Tube de remplissage
4 Réservoir
5 Récipient de détente
6 Calotte sphérique
7 Tube capillaire
8 Boule de mesure
M_1 Marque annulaire supérieure
M_2 Marque annulaire inférieure

***Schéma A-4** : Représentation d'un microviscosimètre de Ubbelohde*

Le liquide dont on veut mesurer la viscosité est introduit dans le tube de remplissage (2-3ml), puis est aspiré à l'aide d'une pompe dans le tube avec capillaire. On chronomètre alors le temps que met le liquide pour passer de la marque M_1 à la marque M_2. Plus le diamètre du capillaire est petit, plus le liquide mettra de temps pour s'écouler. Par conséquent on utilisera un microviscosimètre possédant un capillaire à petit diamètre pour mesurer la viscosité d'un produit fluide et celui avec un capillaire de diamètre plus élevé pour les produits plus visqueux.

Selon la taille du capillaire, une constante K est associée au microviscosimètre. Cette constante va nous permettre d'obtenir la viscosité cinématique de notre composé grâce à l'équation :

$$\nu = K\,(t - \vartheta)$$

où : ν est la viscosité cinématique du composé (en mm²/s ou cSt)

K est la constante associée au microviscosimètre

t est le temps mis par le liquide pour s'écouler entre M_1 et M_2

ϑ est la correction d'énergie cinétique

Pour réaliser les mesures de viscosité, nous avons employé deux microviscosimètres possédant des capillaires de diamètres différents. Nous avons regroupé leurs caractéristiques dans le tableau suivant :

Référence du microviscosimètre	**Tube capillaire ∅i (en mm)**	**Constante K associée**	**Limites des mesures (en mm²/s ou cSt)**
IIc	0,95	0,3	12 à 180
III	1,26	1	40 à 800

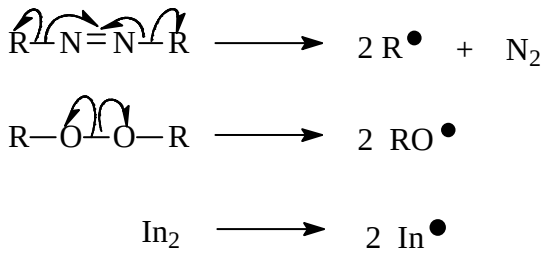
La correction de l'énergie cinétique est déterminée à partir d'un tableau fourni avec le microviscosimètre et est fonction du temps de passage du liquide entre les marques M_1 et M_2 (la valeur de la correction est inversement proportionnelle au temps de passage). Dans le cas de nos deux microviscosimètres, la correction est nulle, par conséquent la valeur de la viscosité cinématique des liquides ioniques que nous avons préparés sera égale à :

$$\nu = K\,t$$

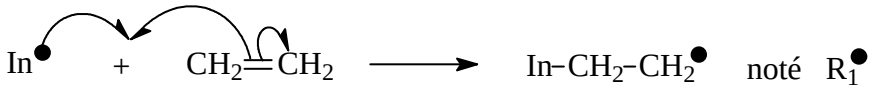
Le temps de passage du liquide ionique dans le capillaire est mesuré plusieurs fois ; **t** représente donc la moyenne des 4 temps de passage du produit entre les marques M_1 et M_2.

Annexe 6: Mécanisme de polymérisation radicalaire (polymérisation de l'éthylène)

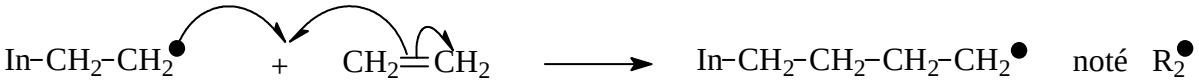
• **Amorçage :** les amorceurs les plus couramment utilisés sont les peroxydes ou les composés azotés. Sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement UV ils se dissocient en radicaux libres :



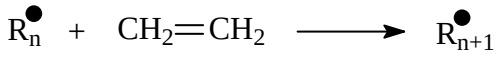
• **Transfert :**



• **Propagation :**



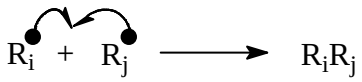
Et ainsi de suite, chaque étape de propagation peut être schématisée comme suit :



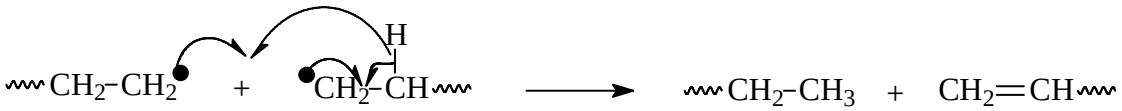
Ces réactions peuvent se produire tant qu'il reste du monomère et qu'aucune réaction de rupture ou de transfert ne s'est produite.

• **Terminaison :**

- par recombinaison de radicaux :



- par dismutation :

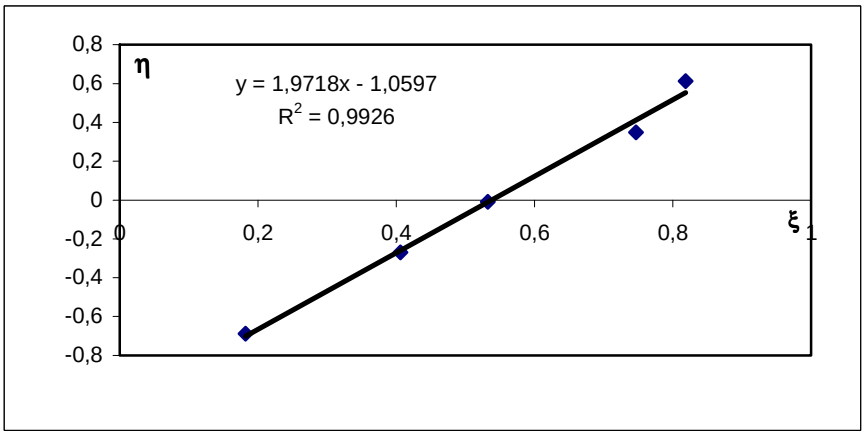


Annexe 7: Détails des calculs de rapports de réactivité des différents copolymères

Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère [MAPMIm][Br] / MAM

$n_{(LI)}$	$n_{(MAM)}$	X_0	X'	Y'	y	w	ξ_2	ξ_1	z	G	F	η	ξ
1,05E-03	**5,04E-03**	**0,209**	**0,176**	**0,824**	**0,214**	**0,334**	**0,331**	**0,339**	**1,027**	**-0,766**	**0,202**	**-0,688**	**0,182**
2,16E-03	**3,56E-03**	**0,607**	**0,373**	**0,627**	**0,595**	**0,412**	**0,228**	**0,224**	**0,977**	**-0,415**	**0,623**	**-0,270**	**0,406**
4,09E-03	**4,08E-03**	**1,004**	**0,496**	**0,504**	**0,984**	**0,396**	**0,402**	**0,394**	**0,974**	**-0,016**	**1,037**	**-0,008**	**0,532**
4,01E-03	**1,73E-03**	**2,318**	**0,679**	**0,321**	**2,115**	**0,384**	**0,416**	**0,379**	**0,888**	**1,256**	**2,685**	**0,349**	**0,747**
4,28E-03	**1,05E-03**	**4,07**	**0,802**	**0,198**	**4,051**	**0,344**	**0,346**	**0,344**	**0,994**	**3,069**	**4,099**	**0,613**	**0,818**

Avec: μ = **0,346** et α = **0,911**



D'où: r_1 = **0,912**

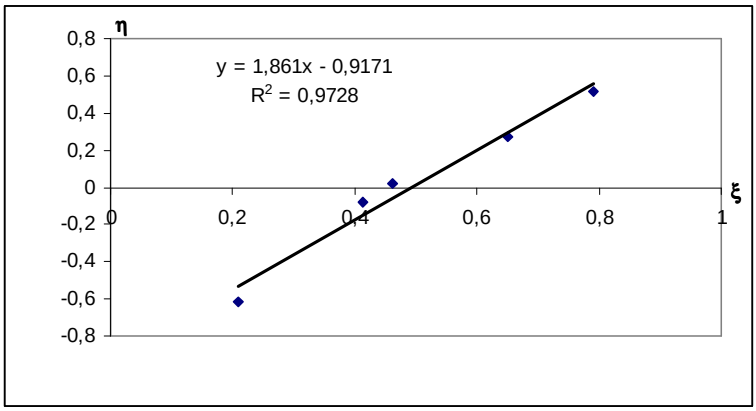
r_2 = **0,965**

$r_1.r_2$ = **0,880**

Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère [APMIm][Br] / MAM

$n_{(LI)}$	$n_{(MAM)}$	X_0	X'	Y'	y	w	ξ_2	ξ_1	z	G	F	η	ξ
2,35E-03	**9,16E-03**	**0,256**	**0,188**	**0,812**	**0,232**	**0,312**	**0,325**	**0,294**	**0,886**	**-0,868**	**0,295**	**-0,612**	**0,208**
2,24E-03	**2,74E-03**	**0,817**	**0,456**	**0,544**	**0,838**	**0,347**	**0,178**	**0,182**	**1,029**	**-0,157**	**0,792**	**-0,082**	**0,414**
4,36E-03	**4,30E-03**	**1,014**	**0,512**	**0,488**	**1,049**	**0,328**	**0,320**	**0,331**	**1,043**	**0,047**	**0,965**	**0,023**	**0,462**
4,19E-03	**2,18E-03**	**1,921**	**0,645**	**0,355**	**1,817**	**0,365**	**0,382**	**0,362**	**0,932**	**0,877**	**2,094**	**0,273**	**0,651**
4,19E-03	**1,10E-03**	**3,814**	**0,779**	**0,221**	**3,525**	**0,309**	**0,332**	**0,307**	**0,908**	**2,780**	**4,272**	**0,515**	**0,792**

Avec: μ = **0,364** et α = **1,123**



D'où: r_1 = **0,944**

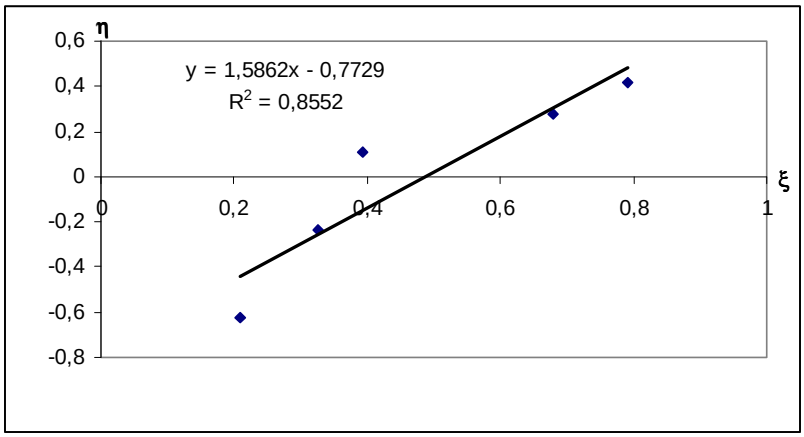
r_2 = **1,030**

$r_1.r_2$ = **0,972**

Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère [AB][MIm] / MAM

$n_{(LI)}$	$n_{(MAM)}$	X_0	X'	Y'	y	w	ξ_2	ξ_1	z	G	F	η	ξ
1,25E-03	**4,99E-03**	**0,251**	**0,198**	**0,802**	**0,247**	**0,41**	**0,412**	**0,406**	**0,979**	**-0,769**	**0,258**	**-0,624**	**0,209**
1,28E-03	**2,35E-03**	**0,546**	**0,379**	**0,621**	**0,61**	**0,355**	**0,234**	**0,261**	**1,137**	**-0,343**	**0,472**	**-0,237**	**0,326**
1,26E-03	**1,27E-03**	**0,991**	**0,553**	**0,447**	**1,237**	**0,564**	**0,480**	**0,599**	**1,398**	**0,170**	**0,633**	**0,105**	**0,394**
1,28E-03	**6,80E-04**	**1,881**	**0,647**	**0,363**	**1,783**	**0,461**	**0,482**	**0,456**	**0,928**	**0,844**	**2,070**	**0,277**	**0,680**
1,30E-03	**4,30E-04**	**3,014**	**0,727**	**0,273**	**2,667**	**0,398**	**0,443**	**0,392**	**0,850**	**1,960**	**3,689**	**0,420**	**0,791**

Avec: μ = **0,417** et α = **0,975**



D'où: r_1 = **1,089**

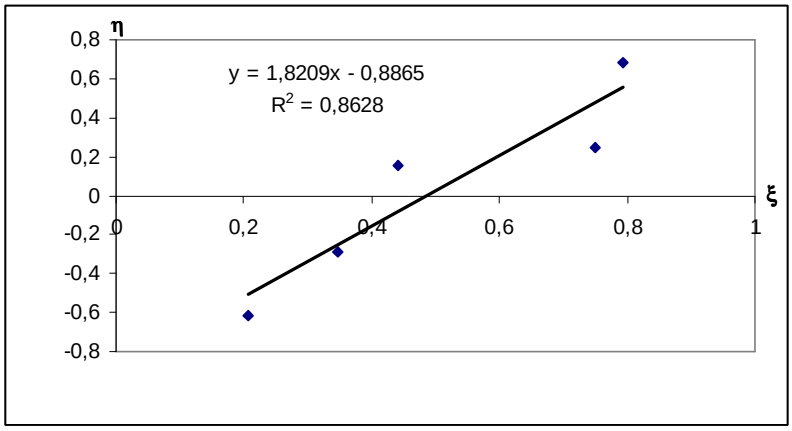
r_2 = **0,753**

$r_1.r_2$ = **0,821**

Calcul des rapports de réactivité pour le copolymère [MAB][MIm]

$n_{(LI)}$	$n_{(MAM)}$	X_0	X'	Y'	y	w	ξ_2	ξ_1	z	G	F	η	ξ
1,19E-03	**4,77E-03**	**0,249**	**0,222**	**0,788**	**0,282**	**0,35**	**0,333**	**0,377**	**1,168**	**-0,615**	**0,207**	**-0,615**	**0,206**
1,19E-03	**2,33E-03**	**0,512**	**0,37**	**0,63**	**0,587**	**0,458**	**0,279**	**0,320**	**1,179**	**-0,350**	**0,422**	**-0,288**	**0,347**
1,23E-03	**1,23E-03**	**0,996**	**0,57**	**0,43**	**1,326**	**0,436**	**0,352**	**0,469**	**1,457**	**0,223**	**0,624**	**0,157**	**0,440**
1,19E-03	**6,20E-04**	**1,913**	**0,625**	**0,375**	**1,667**	**0,375**	**0,420**	**0,366**	**0,836**	**0,797**	**2,383**	**0,251**	**0,750**
1,23E-03	**3,40E-04**	**3,604**	**0,8**	**0,2**	**4**	**0,407**	**0,370**	**0,411**	**1,144**	**2,621**	**3,054**	**0,681**	**0,794**

Avec: μ = **0,395** et α = **0,794**



D'où: r_1 = **0,934**

r_2 = **0,704**

$r_1.r_2$ = **0,657**

Annexe 8 : Caractérisation LSER des deux liquides ioniques

A:

Solutés	Descripteurs LSER				
	E	**S**	**A**	**B**	**L**
Hexane	0	0	0	0	2,668
Heptane	0	0	0	0	3,173
Octane	0	0	0	0	3,677
Nonane	0	0	0	0	4,182
Cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964
Benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768
Toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325
Ethylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778
m-Xylène	0,623	0,52	0	0,16	3,839
o-Xylène	0,663	0,56	0	0,16	3,939
1-Hexene	0,078	0,08	0	0,07	2,572
1-Hexyne	0,166	0,23	0,12	0,1	2,51
1-Heptyne	0,16	0,23	0,12	0,1	3
2-Butanone	0,166	0,7	0	0,51	2,287
2-Pentanone	0,143	0,68	0	0,51	2,755
1,4-Dioxane	0,329	0,75	0	0,64	2,892
Methanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97
Ethanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485
1-Propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031
2-Propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	1,764
2-Methyl-1-propanol	0,217	0,39	0,37	0,48	2,413
1-Butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	2,601
Diethylether	0,041	0,25	0	0,45	2,015
Chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48
Dichloromethane	0,387	0,57	0,1	0,05	2,019
Tetrachloromethane	0,458	0,38	0	0	2,833
Acetonitrile	0,237	0,9	0,07	0,32	1,739
1-Nitropropane	0,242	0,95	0	0,31	2,894
Thiophène	0,687	0,57	0	0,15	2,819

B:

Composé	Descripteurs LSER						Statistiques		
	e	**s**	**a**	**b**	**l**	**c**	**n** (Nbre de solutés testés)	**SE** (Erreur standard d'estimation)	**ρ** (coef. de corrélation multiple)
[APMIm][Br]	0	2,88	5,5	0	0,48	-1,03	30	0,08	0,99
[MAHMIm][Br]	0	2,46	5,36	0	0,57	-0,87	28	0,088	0,99
1-propenyl-3-methylimidazolium bromide	0	2,16	5,19	0	0,53	-1,86	28	0,089	0,99
1-butyl-3-methylimidazolium octyl sulfate	0	1,47	4,05	0	0,68	-0,237	29	0,082	0,99
1-ethyl-3-methylimidazolium tosylate	0,54	2,4	4,81	0,17	0,48	-0,84	29	0,08	0,99
n-butylammonium thiocyanate	0,14	1,65	2,76	1,32	0,45	-0,75	23	0,032	0,998
n-propylammonium nitrate	0,25	2,02	3,5	0,9	0,36	-0,97	23	0,037	0,998
2-hydroxy-4-morpholinepropanesulfonate	0	1,76	3,2	0	0,49	-0,91	18	0,053	0,994
squalane	0,07	0	0	0	0,73	-0,19	22	0,025	0,999
Carbowax 20M	0,27	1,52	2,16	0	0,53	-0,42	21	0,053	0,994

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Pour la Science n°311, Septembre 2003

[2] Décret ministériel 2002-680 relatif aux solvants, www.clean3.com

[3] Règlement sanitaire départemental type- Circulaire du 9 août 1978

[4] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochimica Acta*, **2000**, *357-358*, 97

[5] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, *39*, 3772

[6] Handbook of Chemistry and Physics, 61st Edition, 1980-1981, CRC Press

[7] J.S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 73

[8] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* (St Petersburg), **1914**, 1800

[9] CAS registry number 78041-07-3

[10] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 480

[11] J.H. Davis Jr ; C.M. Gordon ; C. Hilger ; P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, **2003**,Wiley-VCH, 7-21

[12] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1263

[13] H-C. Kan, M-C. Tseng, Y-H. Chu, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1644

[14] A.E. Bradley, C. Hardacre, J.D. Holbrey, S. Johnston, S.E.J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 629

[15] R.S. Varma, V.V. Namboodiri, *Chem. Comm.*, **2001**, 643
Ultrason. Sonochem., **2007**, *13*, 189

[16] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168

[17] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *Chem.Commun.*, **1998**, 2341

[18] B.Ni, S. Garre, A.D. Headley, *Tet. Lett.*, **2007**, *48*, 1999

[19] M. Egashira, Y. Yamamoto, T. Fukutake, N. Yoshimoto, M. Morita, *J. Fluorine Chemistry*, **2006**, *127*, 1261

[20] D.F. Evans, A.Yamouchi, G.J. Wei, V.A. Bloomfield, *J.Phys.Chem.*, **1983**, *87*, 3537

[21] C.K. Lee, H.W. Huang, I.J.B. Lin, *Chem. Commun.*, **2000**, 1911

[22] J. Zimmermann, I. Tkatchenko, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 402

[23] P. Wasserscheid, B. Drießen-Hölscher, R. van Hal, H.C. Steffens, J. Zimmermann, *Chem. Comm.*, **2003**, 2038

[24] J.S. Wilkes, M.J. Zwarotko, *Chem. Comm.*, **1992**, 965

[25] J.H. Davis Jr., K.J. Forrester, *Tet. Lett.*, **1999**, *40*,1621

[26] J.H. Davis Jr., K.J. Forrester, T. Merrigan, *Tet. Lett.*, **1998**, *39*, 8955

[27] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168

[28] J. Fraga-Dubreuil, J-P. Bazureau, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 6121

[29] C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2627

[30] N.L. Lancaster, T. Welton, G.B. Young, *J.Chem. Soc. Perkin Trans.2*, **2001**, 2267

[31] J.S. Lee, N.D. Quan, J.M. Hwang, J.Y. Bae, H. Kim, B.W. Cho, H.S. Kim, H. Lee, *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*, 460

[32] J. Fraga-Dubreuil, J-P. Bazureau, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 6121

[33] N.A. Mentshutkin, *Phys. Chem.*, **1890**, *6*, 41

[34] http://en.wikipedia.org/wiki/Finkelstein_reaction

[35] K.W. Kottsieper, O.Stelzer, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal. A*, **2001**, *175*, 285

[36] D.E. Kaufman, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett*, **1996**, 1091

[37] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1992**, 965

[38] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1999**, 2133

[39] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, *J.Electrochem.Soc.*, **1997**, *144*, 3881

[40] A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, *J.Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 1687

[41] A. Noda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1265

[42] K.R. Seddon, A. Stark, M-J. Torres, *Pure Appl.Chem.*, **2000**, *72*, 2275

[43] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, J.H. Davis Jr., R.D. Rogers, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, *Chem. Comm.*, **2001**, 135

[44] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J.M. Ramos, C.A.M. Afonso, *Chem.Eur.J.*, **2002**, *8*, 3671

[45] J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J-P. Bazureau, J. Hamelin, *Catal. Commun*, **2002**, *3*, 185

[46] K. Przybysz, E. Drzewiska, A. Stanisawska, A.Wysocka-Robak, A. Cieniecka-Rosonkiewicz, J. Foksowicz-Flaczyk, J. Pernak, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **2005**, *44*, 4599

[47] J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Pozniak, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **2001**, *40*, 2379

[48] X-L. Tao, M. Lei, Y-G. Wang, *Tet.Lett.*, **2007**, *48*, 5143

[49] J. Fraga-Dubreuil and J-P. Bazureau, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 6121

[50] N. E. Leadbeater, H. M. Torenius, *J.Org.Chem.*, **2002**, *67*, 3145

[51] J. Fraga Dubreuil, J-P. Bazureau, *Tet.Lett.*, **2000**, *41*, 7351

[52] D. Li, F. Shi, J. Peng, S. Guo, Y. Deng, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 3582

[53] M. Cataldo, E. Nieddu, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *J.Mol. Catal.A: chemical*, **1999**, *142*, 305

[54] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R.M.S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis Jr, R.D. Rogers, *Environ.Sci.Technol.*, **2002**, *36*, 2523

[55] A.C. Cole, J.L. Jensen, I.Ntai, K.L.T. Tran, K.J. Weaver, D.C. Forbes, J.H. Davis, Jr, . *J.Am.Chem.Soc.*, **2002**, *124*, 5962

[56] M.Yoshizawa, M.Hirao, K.Ito-Akita, H.Ohno, *J.Mater.Chem.*, **2001**, *11*, 1057

[57] J.Fraga-Dubreuil, K.Bourahla, M.Rahmouni, J.-P. Bazureau, J. Hamelin, *Catal.Commun.*, **2002**, *3*, 185

[58] S.Anjaiah, S.Chandrasekhar, R.Grée, *Tet.Lett.*, **2004**, *45*, 569

[59] M.Yoshizawa, H.Ohno, *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 1723

[60] M.Hirao, K.Ito, H.Ohno, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1291

[61] H.Ohno, M.Yoshizawa, W.Ogihara, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 255

[62] Hiroyuki Ohno, Kaori Ito, *Chem.Lett.*, **1998**, 751

[63] M.Hirao, K.Ito-Akita, H.Ohno, *Polym.Adv.Technol.*, **2000**, *11*, 534

[64] M.A. Ratner, D.F. Shriver, *Chem.Rev.*, **1988**, *88*, 109

[65] A.M.Christie, S.J.Lilley, E.Staunton, Y.G.Andreev, P.G. Bruce, *Nature*, **2005**, *433*, 50

[66] A.Reiche, T.Steurich, B.Sandner, P.Lobitz, G.Fleischer, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2153

[67] D.R.MacFarlane, J.Sun, P.Meakin, P.Fasoulopoulos, J.Hey, M.Forsyth, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2131

[68] M.Forsyth, D.R.MacFarlane, P.Meakin, M.E.Smith, T.J.Bastow, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2343

[69] A.Noda, M.Watanabe, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1265

[70] H.Ohno, *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 1407

[71] S.Washiro, M.Yoshizawa, H.Nakajima, H.Ohno*; Polymer*, **2004**, *45*, 1577

[72] H.Nakajima, H.Ohno, *Polymer*, **2005**, *46*, 11499

[73] B. Yu, F. Zhou, C. Wang, W. Liu, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 2699

[74] C. Dubosclard-Gottardi, P. Caubère, Y. Fort, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 2561

[75] Y. Fort, C. Gottardi, P. Caubère, *Tet. Lett.*, **1993**, *34*, 3857

[76] A.H. Ford-Moore, B.J. Perry, *Organic Synthesis IV*, **1963**, 955

[77] K.Suk-Ku, K.Won-Sup, M.Byoung-Ho, *Synthesis*, **1985**, 1161

[78] Thèse Martine CERF**,** *Etude de monomères acryliques et thioacryliques soufres et phosphores***, 1991**

[79] V.V.Namboodiri, R.S.Varma, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3161

[80] J. Estager, J-M. Levêque, G. Cravotto, L. Boffa, W. Benrath, M. Draye, *ChemInform*, **2007**, vol.38, issue 52

[81] J-M. Levêque, J. Estager, M. Draye, G. Cravotto, L. Boffa, W. Benrath, *ChemInform*, **2007**, vol.39, issue 4

[82] J-M. Levêque, S. Desset, J. Suptil, C. Fachinger, M. Draye, W. Benrath, G. Cravotto,

[83] R.S.Varma, V.V.Namboodiri, *Pure Appl. Chem.*, **2001,** *73*, 1309

[84] G. Vo-Thanh, B.Pégot, A.Loupy, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *5*, 1112

[85] B.M.Khadilkar, G.L.Rebeiro, *Org. Process. Res. Dev.*, **2002**, *6*, 826

[86] C.M.Gordon, J.D.Holbrey, A.R.Kennedy, K.R.Seddon, *J.Mater.Chem.*, **1998**, *8*, 2627

[87] Thèse Bernard PEES, *Synthèse et polymerisation de monomers acryliques perfluorés – Caractérisation physicochimique de leurs polymers*, **1999**

[88] A. Hamilton, R.C.G. Moggridge, F.N. Woodward, *J.Chem.Soc.*, **1948**, 47

[89] M.H. Goodrow, W.K. Musker, *Synthesis*, **1981**, *6*, 457

[90] Thèse Jean-Luc MIELOSZYNSKI, *Etude et synthèse d'additifs pour lubrifiants*, **1982**

[91] J.-C.Aloup, J.Bouchaudon, D.Farge, C.James, J.Deregnaucourt, M.Hardy-Houis, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1987**, *30*, 24

[92] U.Schöberl, T.F.Magnera, R.M.Harrison, F.Fleischer, J.L.Pflug, P.F.H.Schwab, X.Meng, D.Lipiak, B.C.Noll, V.S.Allured, T.Rudalevige, S.Lee, J.Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3907

[93] Thèse Michèle CURCI, *Synthèse de monomères (méth)acryliques soufrés et/ou phosphorés comportant des fonctions pouvant générer des sels*, **1992**

[94] Thèse Pascal CHAUDRON, *Synthèse de monomères méthacryliques phosphorés – Application à l'ignif*ugation, **1999**

[95] M.S. Karash, C.F. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **1947**, 97

[96] Thèse Jean-Yves MELWIG, *Etude de la synthèse de composés acryliques via une réaction de protection-déprotection de la fonction polymérisable*, **1995**

[97] *Journal Officiel*, 8 octobre 2003

[98] P.Wasserscheid, B.Drießen-Hölscher, R.Van Hal, H.C.Steffens, J.Zimmermann, *Chem. Comm.*, **2003**, 2038

[99] J. Sun, M. Forsyth, M.D.R.MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 8858

[100] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, **2001**, *3*, 156

[101] N.A. Hamill, K.R. Seddon, A. Stark, M-J. Torres, *Viscosity and density of 1-alkyl-3-alkylimidazolium ionic liquids*, Chem. Soc. 221st JEC, **2001**, 279

[102] K.N. Marsh, J.A. Bexall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, *219*, 93

[103] M. H. Abraham, P. L. Grellier, R. A. McGill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987,** 797-803

[104] M. H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.*,**1993,** *22*, 73-83

[105] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1990**, 1451

[106] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely, *J. Chromatogr.*, **1991,** *587*, 213

[107] F. Mutelet, J-N. Jaubert, M. Rogalski, J. Harmand, M. Sindt, J-L. Mieloszynski, *J. Phys. Chem.*, **2008**, *112*, 3773

[108] H. L. Liao, D. E. Martire, *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 498

[109] J. R. Condet, D. C. Locke, J. H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, **1969**, *73*, 700

[110] B.Pégot, G.Vo-Thanh, *Synlett*, **2005**, *9*, 1409

[111] R. N. Nikolov, *J. Chromatogr.*, **1982**, *241*, 237

[112] A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, *Proc. R. Soc. London* A295, **1966**, 259

[113] D. W. Grant, *Gas-Liquid Chromatography*, Van Nostrand Reinhold, London, **1971**

[114] G. Giraud, K. Wynee, *J. Chem. Phys.*, **2003,** *119*, 464

[115] A. Berthod, M. J. Ruiz-Angel, S. Carda-Broch, *J. Chromatogr. A*, **2008,** *1184*, 648

[116] S. Pandey, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *556*, 38

[117] F. Pacholec, H. T. Butler, C. F. Poole, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1938

[118] F. Pacholec, C. F. Poole, *Chromatographia*, **1983**, *17*, 370

[119] D. W. Armstrong, L. He, Y. Liu, *Anal. Chem.*, **1999,** *71*, 3872

[120] D. Tiegs, J. Gmehling, A. Medina, M. Soares, J. Bastos, P. Alessi, I. Kikic, DECHEMA Chemistry Data Series IX, Part 1, DECHEMA, Frankfurt/Main, **1986**

[121] C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, **1974**, *20*, 263

[122] C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, **1975**, *21*, 827

[123] C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, **1978**, *24*, 1112

[124] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids* (Chemical Engineering Series), McGraw-Hill, New York, 3rd Ed., **1977**

[125] F. Mutelet, J-N. Jaubert, M. Rogalski, M. Boukherissa, A. Dicko, *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, *51*, 1274

[126] W. David, T. M. Letcher, D. Ramjugernath, J. D. Raal, *J. Chem. Thermodyn.*, **2003,** *35*, 1335

[127] G.M. Foco, S. B. Bottini, N. Quezada, J.C. De La Fuente, C. J. Peters, *J. Chem. Eng. Data*, **2006,** *51*, 1088

[128] Z.Duan, Y.Gu, Y.Deng, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2006**, *246*, 70

[129] T.Yoshino, S.Imori, H.Togo, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 1309

[130] T.Joseph, S.Sahoo, S.B.Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2005**, *234*, 107

[131] C.W.Lee, *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 2461

[132] J.Howarth, K.Hanlon, D.Fayne, P.McCormac, *Tet. Lett.*, **1997**, *38*, 3097

[133] J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, J.S.S.Reddy, R.S.Rao, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1599

[134] T.Fischer, A.Sethi, T.Welton, J.Woolf, *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 793

[135] J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, G.Kondaji, S.Sowjanya, K.Nagaiah, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2006**, *258*, 361

[136] C.G.Blanco, D.C.Banciella, M.D.González Azpíroz, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2006**, *253*, 203

[137] C. R. Brindaban, B. Subhash, J. Ranjan, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 776

[138] C.-Z.Qiao, Y.-F.Zhang, J.-C.Zhang, C.-Y.Li, *Applied Catalysis A : General*, **2004**, *276*, 61

[139] X.Sun, S.Zhao, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2006**, *14*, 289

[140] Z.Zhao, W.Qiao, X.Wang, G.Wang, Z.Li, L.Cheng, *Applied Catalysis A : General*, **2005**, *290*, 133

[141] S.-L.Chen, S.-J.Ji, T.-P.Loh, *Tet. Lett.*, **2003**, *44*, 2405

[142] H.Sun, J.Li, X.C.Cai, D.Jiang, L.Y.Dai, *Chinese Chemical Letters*, **2007**, *18*, 279

[143] K.Qiao, H.Hagiwara, C.Yokoyama, *Journal of Molecular Catalysis A :Chemical*, **2006**, *246*, 65

[144] J.-P.T.Mikkola, P.P.Virtanen, K.Kordás, H.Karhu, T.O.Salmi, *Applied Catalysis A General*, **2007**, *328*, 68

[145] N.Žilková, A.Zukal, J.Čejka, *Microporous and mesoporous materials*, **2006**, *95*, 176

[146] H.Park, S.H.Yang, Y.-S.Jun, W.H.Hong, J.K.Kang, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 535

[147] *Microporous and mesoporous materials* In press corrected proof available 24/04/07)

[148] J-M. Ndong Mebah, C. Schies, J.C. Wilhem, M. Schneider, J-L. Mieloszynski, D. Paquer, *Sulfur Lett.*, **1994**, *17*, 251

[149] V. Dodin-Carnot, B. Stephan, M. Curci, J-L. Mieloszynski, D. Paquer, *Phosph. Sulfur. Silicon end Relat. Elem.*, **1996**, *117*, 225

[150] D. Robert, M. Schneider, M. Born, J-L. Mieloszynski, D. Paquer, *Comptes rendus de l'académie des sciences*, **1996**, *323*, IIb 127

[151] B. Pees, A. Cahuzac, M. Sindt, B. Ameduri, J-M. Paul, B. Boutevin, *J. Fluor. Chem.*, **2001**, *108*, 133

[152] H. Thomas, N. Oget, J-L. Mieloszynski, J. Inc. Phenom. *Macrocyl. Chem.*, **2006**, *54*, 139

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction 9

I. Structure des Liquides Ioniques 14

II. Préparation des Liquides Ioniques 19

II.A. Généralités sur la synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium 19

II.A.1. Etape 1 : Formation du cation (quaternisation) et insertion d'une chaîne latérale 20

II.A.1.a. Méthode 1 : par substitution nucléophile 20

- Utilisation d'un halogénoalcane 20
- Autres méthodes 23

Utilisation d'un triflate d'alkyle 23

Utilisation d'un tosylate d'alkyle 24

Utilisation du réactif de Meerwein (réactif de méthylation) 25

II.A.1.b. Méthode 2 : par protonation du N-alkylimidazole puis addition de type Michaël 25

II.A.2. Etape2 : Métathèse du contre-ion 28

II.A.3. Purification des liquides ioniques 35

II.B. Synthèse de liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs) : quelques exemples 38

II.B.1. Liquides ioniques possédant une fonction alcool et/ou éther 38

II.B.2. Liquides ioniques possédant une fonction acide carboxylique 44

II.B.3. Liquides ioniques possédant une fonction thioéther 47

II.B.4. Liquides ioniques possédant une fonction acide sulfonique 48

II.B.5. Liquides ioniques possédant une double liaison 49

II.C. Polymérisation des monomères liquides ioniques : préparation de nouveaux polymères électrolytes 54

Conclusion 57

CHAPITRE II : SYNTHESE DE NOUVEAUX LIQUIDES IONIQUES A PARTIR D'UN COMPOSE DE TYPE (METH)ACRYLIQUE

Introduction 61

I. Synthèse de Monomères Liquides Ioniques : VOIE 1 65

I.A. Monomères cationiques 65

I.A.1. Monomères de 1ère Génération 67

I.A.1.a. Etape préliminaire: Préparation de l'halogénoalcool 67

I.A.1.b. Etape 1 : Synthèse du (méth)acrylate d'halogénoalkyle 69

Estérification avec l'acide (méth)acrylique 69

Estérification avec le chlorure de (méth)acryloyle 71

I.A.1.c. Etape 2 : Synthèse de l'halogénure de 1-(méth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium 73

Quaternisation par chauffage classique 73

Quaternisation via d'autres méthodes 80

- Sonochimie 80
- Micro-ondes 81

I.A.2. Monomères de 2ème Génération 82

I.A.2.a. Métathèse de l'anion en présence d'acides libres 83

I.A.2.b. Métathèse de l'anion en présence de sel d'ammonium 85

I.A.2.c. Métathèse de l'anion en présence de sel de lithium 86

I.A.3. Monomères Spéciaux 88

I.A.3.a. Etape 1 : préparation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane 90

Méthode A : Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et le 3-bromo-1-propanol 90

Méthode B : Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et l'alcool allylique 90

I.A.3.b. Etape 2 : préparation du méthacrylate de 6-hydroxy-3-thiahexyle 91

I.A.3.c. Etape 2bis : monobromation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane 94

I.A.3.d. Etape 1bis : Synthèse du 6-halogéno-1-hydroxy-3-thiahexane 97

I.A.3.e. Etape 3bis : Préparation du (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle 99

I.A.3.f. Etape 4 : Formation du chlorure de N-(6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium ([MATHMIm][Cl] et [ATHMIm][Cl]) 100

I.B. Monomères anioniques 102

I.B.1. Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [(M)AB][MIm] 103

I.B.1.a. Etape 1 : formation du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle 104
I.B.1.b. Etape 2 : Préparation de l'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque 106
I.B.1.c. Etape 3 : Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium: [MAB][MIm] (*48*) et [AB][MIm] (*50*) 108
I.B.2. Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium : [MATH][MIm] et [ATH][MIm] 113
I.B.2.a. Etape 1 : Préparation du 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle 114
I.B.2.b. Etape 2 : Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-butyle 116
I.B.2.c. Etape 3 : Préparation de l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque 117
I.B.2.d. Etape 4 : Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium 118

II. Synthèse de liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium à partir d'acide acrylique : VOIE 2 120

II.A. Synthèse "one-pot" en deux étapes : utilisation d'acides fluorés 120
II.A.1. Méthode 1: Réaction à 50°C 120
II.A.2. Etude de l'influence de l'ordre d'introduction des composés dans le réacteur 122
II.A.3. Méthode 2 : Réaction à 70°C 123
II.A.3.a. Réaction en présence d'eau 125
II.A.3.b. Réaction en conditions anhydres 125

II.B. Synthèse en quatre étapes de type "one-pot" : utilisation d'acide bromhydrique et de sels d'ammonium 127
II.B.1. Etape 1: Préparation du bromure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium 128
II.B.1.a. Méthode 1 128
II.B.1.b. Méthode 2 129
II.B.1.c. Méthode 3 130
II.B.2. Etape 2 : Métathèse du contre-ion 131

Conclusion 132

CHAPITRE III : ANALYSES ET APPLICATIONS DES MONOMERES LIQUIDES IONIQUES SYNTHETISES

Introduction 131

I. Viscosité et point de fusion 131

I.A. Cas des solides : détermination du point de fusion 131

I.B. Cas des liquides: détermination de la viscosité 132

II. Etude des propriétés thermodynamiques des monomères liquides ioniques 134

II.A. Caractérisation LSER des deux liquides ioniques 136

II.B. Détermination de la sélectivité de [APMIm][Br] et [MAHMIm][Br] pour un mélange de composés donné (hexane/benzène) 138

III. Synthèse du benzyl phényl thioéther catalysée par les monomères liquides ioniques synthétisés adsorbés sur alumine (SILCAs) 141

III.A. Utilisation des liquides ioniques en tant que catalyseurs : quelques exemples… 141

III.B. Préparation des monomères liquides ioniques adsorbés sur alumine (SILCAs) 143

III.C. Utilisation des SILCAs comme catalyseur dans la synthèse du benzyl phényl thioéther 144

IV. (Co)Polymérisation 152

IV.A. Influence de la quantité d'amorceur sur la taille du (co)polymère obtenu 154

IV.A.1. Préparation des copolymères en faisant varier la quantité d'AIBN 154

IV.A.2. Détermination des masses molaires des copolymères obtenus 155

IV.B. Détermination des rapports de réactivités de la copolymérisation 156

IV.B.1. Détermination des rapports de réactivité: généralités 156

IV.B.2. Préparation des différents copolymères en faisant varier la proportion de monomère liquide ionique 159

IV.B.2.a. Préparation des copolymères cationiques 160

IV.B.2.b. Préparation des copolymères anioniques 161

IV.B.3. Détermination des rapports de réactivité 162

IV.B.3.a. Rapports de réactivité des copolymères cationiques 162

IV.B.3.b. Rapports de réactivité des copolymères anioniques..... 163

IV.C. Influence du solvant de polymérisation sur la taille des (co)polymères obtenus..... 164

IV.C.1. Copolymérisation des monomères anioniques dans l'éthanol: mesure des masses molaires164

IV.C.2. Copolymérisation des monomères anioniques dans d'autres solvants: mesure des masses molaires..... 165

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Appareillage d'analyse 175

II. Synthèse de monomères à partir d'un composé (méth)acrylique : VOIE 1 176

II.A. Monomères cationiques 176

II.A.1. Monomère de 1ère Génération 176

II.A.1.a. Préparation du 6-bromohexan-1-ol 176

• A l'aide de PBr_3 176

• A l'aide de HBr 176

II.A.1.b. Préparation des (méth)acrylates d'halogénoalkyle 177

• A partir d'acide (méth)acrylique 177

• A partir de chlorure de (méth)acryloyle 178

II.A.1.c. Synthèse de l'halogénure de 1-(meth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium 182

• Chauffage classique 182

• Par Sonochimie 183

• Par Micro-Ondes 184

II.A.2. Monomères de 2ème Génération 188

II.A.2.a. Métathèse du contre-ion à l'aide d'un acide libre (HPF_6, HBF_4 et $HN(SO_2CF_3)_2$...) 188

II.A.2.b. Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel d'ammonium (NH_4BF_4) 189

II.A.2.c.Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel de lithium ($LiN(SO_2CF_3)_2$) 189

II.A.3. Monomères Spéciaux : Synthèse du chlorure de N-(6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium 195

II.A.3.a. Préparation du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane 195

• Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et le 3-bromo-1-propanol 195

• Réaction entre le 2-mercaptoéthanol et l'alcool allylique 196

II.A.3.b. Estérification du 1,6-dihydroxy-3-thiahexane à l'aide de l'acide méthacrylique 196

• dans le toluène 196

• dans le cyclohexane 197

II.A.3.c. Réaction entre le 1,6-dihydroxy-3-thiahexane et HBr 48%: formation de 3-bromo-1-propanol et de 1,4-dithiane 198

II.A.3.d. Synthèse du 6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane 199

II.A.3.e. Préparation du (méth)acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle 199

II.A.3.f. Formation du chlorure de N-(6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium: [MATHMIm][Cl] et [ATHMIm][Cl] 201

II.B. Monomères anioniques 202

II.B.1. Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium: [MAB][MIm] et [AB][MIm] 202

II.B.1.a. Estérification du 1,4-butanol: Formation du (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle 202

• A l'aide d'acide méthacrylique 202

• A l'aide de chlorure de (méth)acryloyle 203

II.B.1.b. Préparation de l'acide 4-(méth)acryloyloxy butanoïque 205

• Méthode de traitement 1: 205

• Méthode de traitement 2: 205

II.B.1.c. Préparation du 4-(méth)acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium: [AB][MIm] et [MAB][MIm] 206

- Préparation du 4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [MAB][MIm] 206

• Chauffage classique (T=50°C) pendant 48h 206

• Chauffage classique (T=50°C) pendant 3h 207

• Par sonochimie 207

- Préparation du 4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium [AB][MIm] 208

• Chauffage classique (T=50°C) pendant 3h 208

• Par sonochimie 209

• A température ambiante 209

II.B.2. Préparation du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium: [ATH][MIm] et [MATH][MIm] 210

II.B.2.a. Préparation du 6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-butyle 210

• Addition radicalaire: avec AIBN dans cyclohexane 210

• Addition électrophile: avec Triton B sans solvant 211

II.B.2.b. Synthèse du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-butyle 211

• Traitement avec H_2SO_4, 6N 211

• Traitement avec HCl 10% 212

II.B.2.c. Synthèse de l'acide 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoïque 213

II.B.2.d. Synthèse du 6-(méth)acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium 215

III. Synthèse de liquides ioniques de type N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium à partir d'acide acrylique : VOIE 2 216

III.A. Synthèse "one-pot" en trois étapes: utilisation d'acides fluorés 216

III.A.1. Méthode 1: Réaction à 50°C (Ordre 1) 216

III.A.2. Etude de l'influence de l'ordre d'introduction des composés dans le réacteur 217

III.A.2.a. Ordre 2: N-méthylimlidazole/ Acide fluoré/ Acide acrylique 217

III.A.2.b. Ordre 3: Acide acrylique/ Acide fluoré/ N-méthyl imlidazole 217

III.A.3. Méthode 2: Réaction à 70°C 219

III.A.3.a. Réaction en présence d'eau 219

III.A.3.b. Réaction en conditions anhydres 219

III.B. Synthèse "one-pot" en quatre étapes: utilisation d'acide bromhydrique et de sels d'ammonium 221

III.B.1. Etape 1: Préparation du bromure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium 221

III.B.1.a. Méthode 1 : 221

III.B.1.b. Méthode 2 : 221

III.B.1.c. Méthode 3 : 222

- Chauffage à 50°C: 222
- Chauffage à 70°C: 222

III.B.1. Etape 2: Métathèse du contre-ion à l'aide d'un sel d'ammonium 224

IV. Synthèse du benzyl phényl thiaéther catalysée par les monomères liquides ioniques synthétisés déposés sur alumine (SILCAs) 225

IV.A. Préparation des SILCAs 225

IV.B. Synthèse du benzyl phényl thiaéther 225

IV.B.1. Sans catalyseur 225

IV.B.1.a. Sans alumine (Essai 1) 225

IV.B.1.a. En présence d'alumine (Essai 2) 226

IV.B.2. En présence d'un catalyseur 226

IV.B.2.a. L'Aliquat 336 226

- Sans alumine (Essai 30) 226
- En présence d'alumine (Essai 31) 226

IV.B.2.b. Monomères liquides ioniques 227

- En présence d'alumine: SILCAs (Essais 3 à 22) 227

• Sans alumine: présence des monomères liquides ioniques en quantité catalytique (Essais 23 à 29) 227

V. Préparation des (Co)polymères ioniques 229

V.A. Etude de l'influence de la variation de la quantité d'amorceur introduite sur la taille du (co)polymère obtenu 229

V.B. Détermination des rapports de réactivité de la copolymérisation 230

V.B.1. Entre le méthacrylate de méthyle et [APMIm][Br] ou [MAPMIm][Br] 230

V.B.2. Entre le méthacrylate de méthyle et [AB][MIm] ou [MAB][MIm] 231

V.B.2.a. Dans l'éthanol 231

V.B.2.b. Dans d'autres solvants 232

ANNEXES

Annexe 1: Points d'ébullition de différentes amines (Données Sigma-Aldrich) 235

Annexe 2: Prix des différents composés employés lors de la synthèse des liquides ioniques (Données Sigma-Aldrich) 235

Annexe 3: Principe Ultrasonique 235

Annexe 4: Les Micro-ondes 236

Annexe 5: Détermination de la viscosité cinématique des liquides ioniques synthétisés à l'aide d'un (micro)viscosimètre de Ubbelohde 239

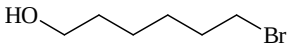
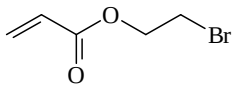
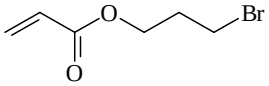
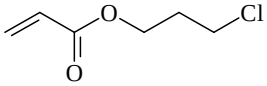
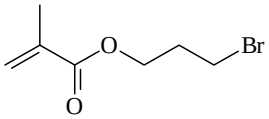
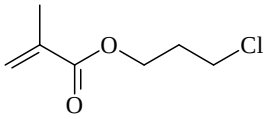
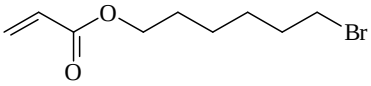
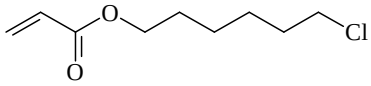
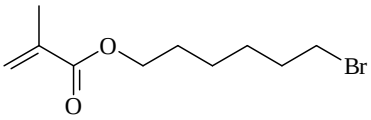
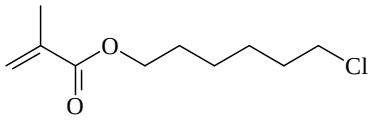
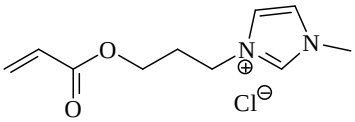
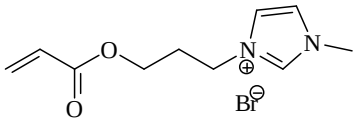
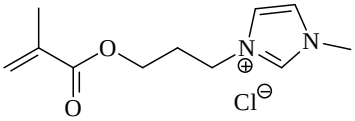
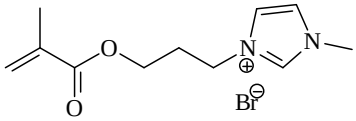
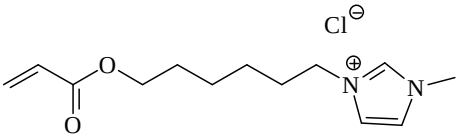
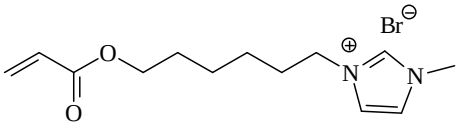
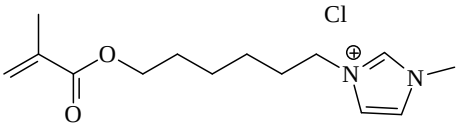
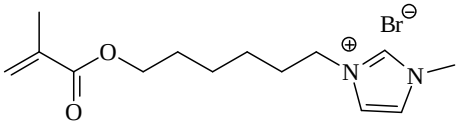
Annexe 6: Mécanisme de polymérisation radicalaire (polymérisation de l'éthylène) 241

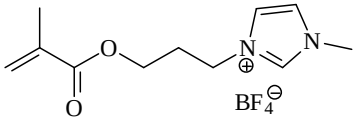
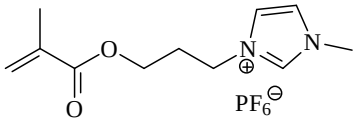
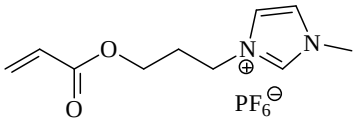
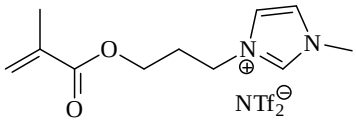
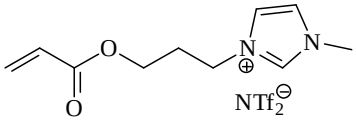
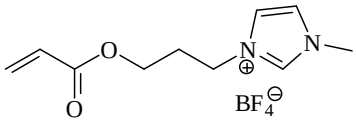
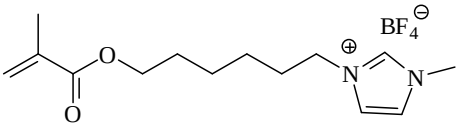
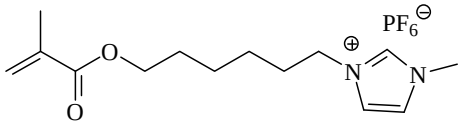
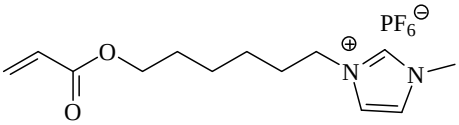
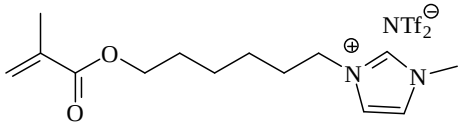
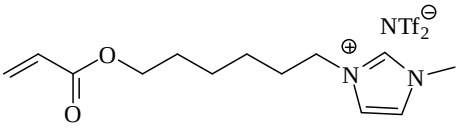
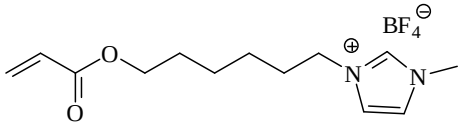
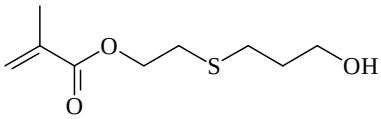
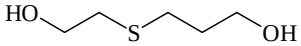
Annexe 7: Détails des calculs de rapports de réactivité des différents copolymères 242

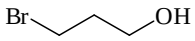
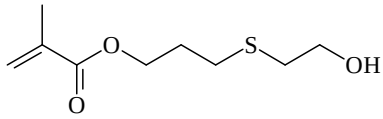
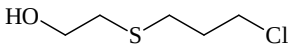
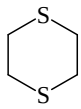
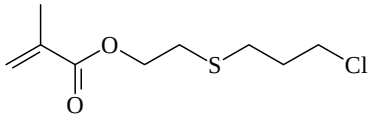
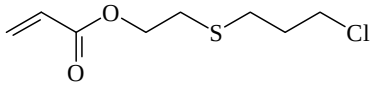
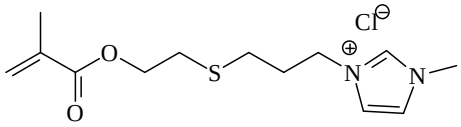
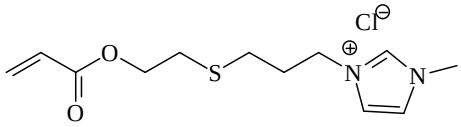
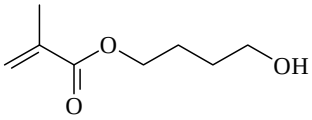
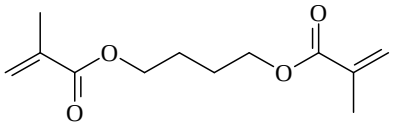
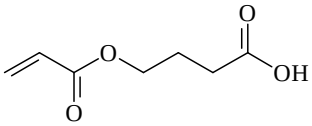
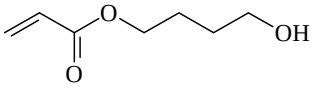
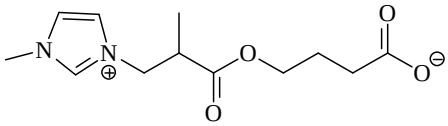
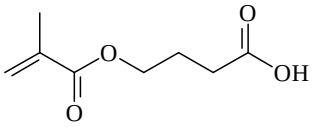
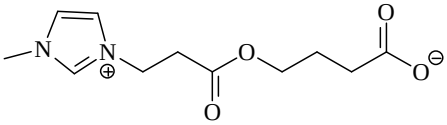
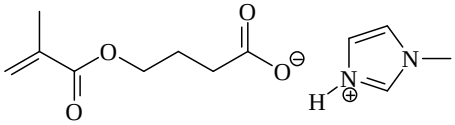
Annexe 8 : Caractérisation LSER des deux liquides ioniques 246

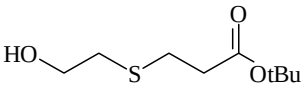
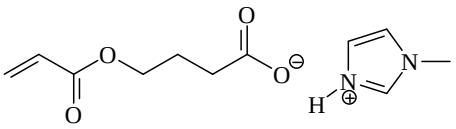
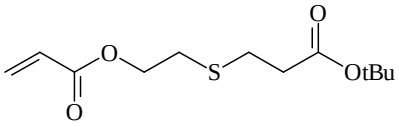
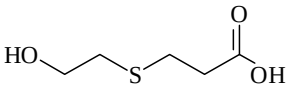
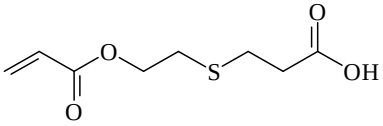
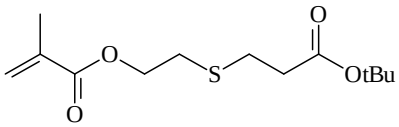
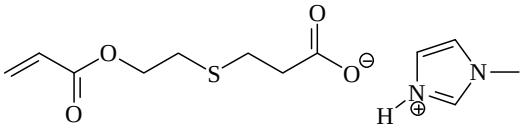
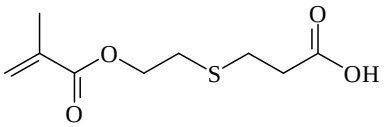
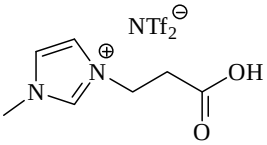
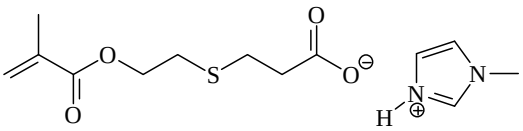
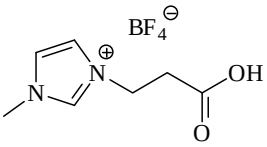
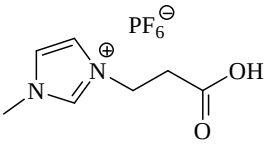
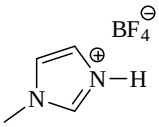
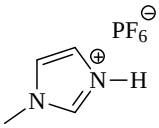
ABREVIATIONS

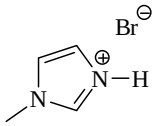
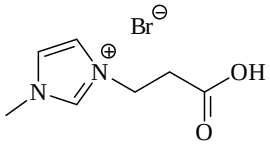
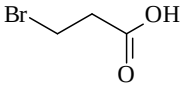
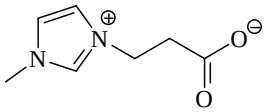
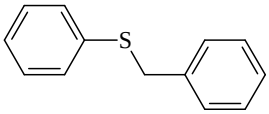
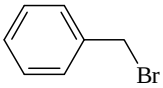
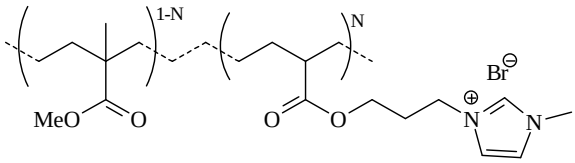
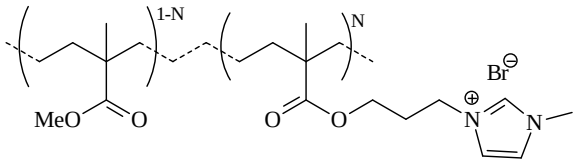
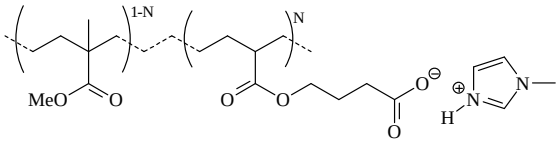
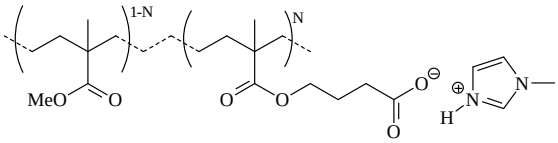
CFC :	**C**hloro**F**luoro**C**arbones
COV :	**C**omposés **O**rganiques **V**olatils
RMN :	**R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire
RTILs :	**R**oom **T**emperature **I**onic **L**iquids
TSILs :	**T**ask **S**pecific **I**onic **L**iquids
IL ou **LI** :	**I**onic **L**iquids ou **L**iquides **I**oniques
)))) :	ultrasons
MO :	micro-ondes
HPLC :	**H**igh **P**ressure **L**iquid Chromatography
SILCAs :	**S**upported **I**onic **L**iquids **CA**talysts
PEO :	oxyde de polyéthylène
T°amb :	température ambiante
gtte à gtte:	goutte à goutte
pdt :	pendant
IR :	infrarouge
DHPI:	6,7-dihydro-5H-pyrrolo[1,2-α]imidazole
EMHQ:	**E**ther **M**onométhylique de l'**H**ydro**Q**uinone
APTS :	**A**cide **P**ara**T**oluène **S**ulfonique
AZAP:	acide azobisamidinopropane dihydrochlorique
MAM :	**M**éth**A**crylate de **M**éthyle

1 → *6-bromo-1-hexanol* 	***2*** → *Acrylate de 2-bromoéthyle* 
3 → *Acrylate de 3-bromopropyle* 	***4*** → *Acrylate de 3-chloropropyle* 
5 → *Méthacrylate de 3-bromopropyle* 	***6*** → *Méthacrylate de 3-chloropropyle* 
7 → *Acrylate de 6-bromohexyle* 	***8*** → *Acrylate de 6-chlorohexyle* 
9 → *Méthacrylate de 6-bromohexyle* 	***10*** → *Méthacrylate de 6-chlorohexyle* 
13 → **[APMIm][Cl]** *Chlorure de 3-acryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 	***12*** → **[APMIm][Br]** *Bromure de 3-acryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 
15 → **[MAPMIm][Cl]***Chlorure de 3-méthacryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 	***14*** →**[MAPMIm][Br]** *Bromure de 3-méthacryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 
17 → **[AHMIm][Cl]***Chlorure de 3-acryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 	***16*** → **[AHMIm][Br]***Bromure de 3-acryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 
19 → **[MAHMIm][Cl]** *Chlorure de 3-méthacryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 	***18*** → **[MAHMIm][Br]** *Bromure de 3-méthacryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 

21 **→[MAPMIm][BF_4]** *Tetrafluoroborure de 3-méthacryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 	***20*** **→[MAPMIm][PF_6]** *Hexafluorophosphorure de 3-méthacryloyloxypropyle-1-méthyl imidazolium* 
23 **→ [APMIm][PF_6]** *Hexafluorophosphorure de 3-acryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 	***22*** **→[MAPMIm][NTf_2]** *Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de 3-méthacryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 
25 **→[APMIm][NTf_2]** *Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de 3-acryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 	***24*** **→ [APMIm][BF_4]** *Tetrafluoroborure de 3-acryloyloxypropyle-1-méthylimidazolium* 
27 **→[MAHMIm][BF_4]** *Tetrafluoroborure de 3-méthacryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 	***26*** **→[MAHMIm][PF_6]** *Hexafluorophosphorure de 3-méthacryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 
29 **→[AHMIm][PF_6]** *Hexafluorophosphorure de 3-acryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 	***28*** **→[MAHMIm][NTf_2]** *Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de 3-méthacryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 
31 **→[AHMIm][NTf_2]** *Bis(trifluorométhanesulfone)imidure de 3-acryloyloxyhexyle-1-méthyl imidazolium* 	***30*** **→[AHMIm][BF_4]** *Tetrafluoroborure de 3-acryloyloxyhexyle-1-méthylimidazolium* 
33 **→** *méthacrylate de 6-hydroxy-3-thiahexane* 	***32*** **→** *1,6-dihydroxy-3-thiahexane* 

35 → *3-bromo-1-propanol* 	***34*** → *méthacrylate de 6-hydroxy-4-thiahexane* 
37 → *6-chloro-1-hydroxy-3-thiahexane* 	***36*** → *1,4-dithiane* 
39 → *Méthacrylate de 6-chloro-3-thiahexyle* 	***38*** → *Acrylate de 6-chloro-3-thiahexyle* 
41 → **[MATHMIm][Cl]** *Chlorure de N-(6-méthacryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium* 	***40*** → **[ATHMIm][Cl]** *Chlorure de N-(6-acryloyloxy-4-thiahexyl)-N'-méthylimidazolium* 
43 → *Acrylate de 4-hydroxybutyle* 	***42*** → *1,4-diméthacrylate de butyle* 
45 → *Acide 4-acryloyloxy butanoïque* 	***44*** → *Méthacrylate de 4-hydroxybutyle* 
47 → *N-(2-méthylpropanoate de butanoate)-N'-méthylimidazolium* 	***46*** → *Acide 4-méthacryloyloxy butanoïque* 
49 → *N-(propanoate de butanoate)-N'-méthylimidazolium* 	***48*** → **[MAB][MIm]** *4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium* 

51 → *6-hydroxy-4-thiahexanoate de ter-Butyle* 	***50*** → **[AB][MIm]** *4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium* 
53 → *6-acryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-Butyle* 	***52*** → *Acide 6-hydroxy-4-thiahexanoïque* 
55 →*Acide 6-acryloyloxy-4-thiahexanoïque* 	***54*** → *6-méthacryloyloxy-4-thiahexanoate de ter-Butyle* 
57 → **[ATH][MIm]** *6-acryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium* 	***56*** → *Acide 6-méthacryloyloxy-4-thiahexanoïque* 
59 → **[CBMIm][NTf$_2$]** *Bis(trifluorométhan esulfone)imidure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium* 	***58*** →**[MATH][MIm]** *6-méthacryloyloxy-4-thiahexanoate de N-méthylimidazolium* 
61 → **[CBMIm][BF$_4$]** *Tetrafluoroborure de N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium* 	***60*** → **[CBMIm][PF$_6$]** *Hexafluoro phosphorurede N-carboxypropyl-N'-méthylimidazolium* 
63 → *Tetrafluoroborure de N-méthylimidazolium* 	***62*** → *Hexafluorophosphorure de N-méthylimidazolium* 

65 → *Bromure de N-méthylimidazolium* 	***64*** → **[CBMIm][Br]** *Bromure de N-carboxypropyle-N'-méthylimidazolium* 
67 → *Acide 3-bromopropionique* 	***66*** → *N-propylcarboxylate-N'-méthylimidazolium* 
69 → *Benzyl phényle thioéther* 	***68*** → *Bromure de benzyle* 
71 → *Copoly (Bromure de N-méthacryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium-aléa-méthacrylate de méthyle)* 	***70*** → *Copoly (Bromure de N-acryloyloxypropyl-N'-méthylimidazolium-aléa-méthacrylate de méthyle)* 
73 → *Copoly (4-méthacryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium -aléa-méthacrylate de méthyle)* 	***72*** → *Copoly (4-acryloyloxybutanoate de N-méthylimidazolium -aléa-méthacrylate de méthyle)*