



Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

UMR CNRS 7312, Institut de Chimie Moléculaire de Reims, Reims

Ecole Doctorale Sciences, Technologie et Santé

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Chimie

par

M. Ahmed MESSADI

le 25/10/2013

**Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté
azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine :
Application à l'extraction liquide-liquide de métaux**

Directeurs de thèse

M. Laurent DUPONT, Professeur

M. Aminou MOHAMADOU, Maître de Conférence

Jury :

M. Michel MEYER, Chargé de Recherche CNRS 1^{ère} classe ,
Université de Bourgogne,

Rapporteur

M. Bernard HENRY, Professeur,
Université de Lorraine,

Président de jury & Rapporteur

M. Laurent DUPONT, Professeur,
Université de Reims Champagne-Ardenne,

Directeur de thèse

M. Aminou MOHAMADOU, Maître de Conférences,
Université de Reims Champagne-Ardenne,

Directeur de thèse

N° attribué par la bibliothèque

| | R | E | I | | | | |

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont pu collaborer, de près ou de loin, à ces travaux de recherche, et plus particulièrement mes encadrants, Aminou et Laurent, qui m'ont soutenu durant ces années passées à l'ICMR.

Merci à ma famille pour m'avoir porté et encouragé jusque là.

Un remerciement tout particulier à Bernadette qui a su me transmettre sa passion de l'analyse chimique.

Un grand merci à tous mes camarades doctorants, passés et présents, avec qui j'ai partagé d'intenses moments, aussi bien tristes que joyeux. Courage *Adlr*, ne lâche rien !

Une attention particulière aussi à tout mon entourage rémois, notamment *Patap'* et *Jahmon* avec qui j'ai pu passer d'excellents moments malgré le climat champenois.

Enfin, une dédicace spéciale au *Grow Chat Tout Noir*, grand gourou et contrôleur temporel, qui a su canaliser nos forces quand il le fallait. Bon voyage vers d'autres horizons sur ton tapis volant...



ABSTRACT

This work deals with copper(II) and nickel(II) complexation of a polydentate tripodal ligand and with, on a second part, the synthesis and characterization of ionic liquids derived from betaine and their use in liquid-liquid extraction.

On the first part, a heptadentate ligand, tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoethyl]amine (H₃trenala), has been synthesized as its tetrahydrochloride salt; its protonation constants and the stability constants of the copper(II) and nickel(II) chelates have been determined by potentiometry. Mononuclear species with protonated, neutral, or deprotonated forms of the ligand, [Cu(H₅trenala)]⁴⁺, [M(H₄trenala)]³⁺, [M(H₃trenala)]²⁺, [M(H₂trenala)]⁺, and [M(Htrenala)] (M=Cu²⁺ and Ni²⁺) have been detected in all cases, while only Cu²⁺ gives dinuclear [Cu₂(H₂trenala)]²⁺, [Cu₂(Htrenala)]²⁺, [Cu₂(trenala)]⁺, and [Cu₂(trenala)(OH)] species. Two dinuclear copper(II) complexes have been prepared and characterized by spectroscopic techniques (IR, UV-Vis, mass electro-spray) and thermogravimetric analysis. These two dinuclear copper(II) complexes have revealed weak catalytic activity in catechol oxidation.

On the second part, a series of salts based on ethyl ester betaine derivatives [trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium or N-(1-methylpyrrolidyl-2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium cations] with alkyl chains [ethyl, *n*-propyl and *n*-butyl] have been synthesized. These cations generate hydrophobic ionic liquids with bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, tetrafluoroborate or dicyanamide anions. The influence of the alkyl chain length and the chemical nature of the counteranion on physicochemical properties such as density, melting point, glass transition and decomposition temperatures, viscosity, and electrochemical window have been investigated. In addition, molten salts have been generated from these organic cations with hexafluorophosphate, perchlorate, tetrafluoroborate or dicyanamide anions. Their physicochemical properties and crystal structure have been investigated.

The extraction of the different metal cations (Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺) in aqueous solution by hydrophobic ionic liquids synthesized was performed. The extraction yields, determined by the measurements of the residual metal concentration in aqueous solution, depend not only the length of the alkyl chain of the ammonium but also on the nature of the associated anion. The most promising results are obtained with ILs whose anion has a chelating ability. The mechanism of metal transfer has been studied and was related to the hydrophobicity of the cationic synthon. Increasing the hydrophobicity of the cationic synthon leads to an increase of extraction yield, thus limiting the ion exchange and promoting ion pairing extraction. Electrodeposition in ionic liquid phase and liquid-liquid desextraction of metallic ions have also been investigated.

Keywords : *Copper(II); Nickel(II); Alanyl; Potentiometry; Stability constant; Catecholase; Hydrophobic ionic liquid; Glycine-betaine; Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; Dicyanamide, Tetrafluoroborate; Hexafluorophosphate; Perchlorate; Liquid-liquid extraction; Extraction mechanism; Electrodeposition; Liquid-liquid desextraction.*

RESUME

Ces travaux abordent, d'une part l'étude de la coordination du cuivre(II) et nickel(II) avec un ligand heptadenté tripode, et d'autre part la synthèse et la caractérisation de liquides ioniques dérivés de la bétaine.

Tout d'abord, le ligand heptadenté, le tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine (H₃trenala), a été synthétisé sous forme de sel de chlorure ; ses constantes de protonation ainsi que les constantes de stabilité des complexes de Cu(II) et de Ni(II) ont été déterminées par potentiométrie. Des espèces complexes mononucléaires dans lesquels le ligand est protonné ([Cu(H₃trenala)]⁴⁺, [M(H₄trenala)]³⁺), neutre ([M(H₃trenala)]²⁺) ou déprotonné ([M(H₂trenala)]⁺, [M(Htrenala)]) (M = Cu²⁺ ou Ni²⁺) ont été mises en évidence. Seul le Cu(II) donne des espèces dinucléaires dans lesquels le ligand est uniquement déprotonné ([Cu₂(H₂trenala)]²⁺, [Cu₂(Htrenala)]²⁺, [Cu₂(trenala)]⁺, [Cu₂(trenala)(OH)]). A l'état solide, deux complexes dinucléaires de cuivre(II) ont pu être isolés et caractérisés (IR, UV-Vis, masse électrospray, ATG). L'étude des propriétés catalytiques de ces deux complexes montre une faible activité vis-à-vis de la réaction d'oxydation du catéchol.

La seconde partie de ce travail présente la synthèse de liquides ioniques constitués par des synthons cationiques dérivés d'ester de glycine-bétaine {trialkyl(2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium (alkyl = éthyl, *n*-propyl et *n*-butyl), N-(1-méthylpyrrolidyl-2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium} et des anions inorganiques {bis(trifluorosulfonyl)imide (NTf₂⁻), dicyanamide (Dca⁻), tétrafluoroborate (BF₄⁻)}. Les influences de la longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote ammonium et de la nature de l'anion associé sur les propriétés physicochimiques telles que la densité, les températures de fusion, de transition vitreuse et de décomposition, la viscosité et les fenêtres électrochimiques, ont été déterminées. De plus, des sels fondus ont pu être générés à partir de ces cations organiques associés aux anions tétrafluoroborate, dicyanamide, hexafluorophosphate (PF₆⁻) et perchlorate (ClO₄⁻), et leurs propriétés physicochimiques ainsi que leurs structures cristallines ont été déterminées.

Ensuite, les liquides ioniques hydrophobes sont utilisés pour l'extraction des cations métalliques [Cu(II), Ni(II), Cd(II) et Pb(II)] en phase aqueuse. Cette étude montre que les rendements d'extraction d'ions métalliques, déterminés par mesure de la concentration résiduelle en métal en phase aqueuse, dépendent de la longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote ammonium et des propriétés chélatantes de l'anion. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec les liquides ioniques dont l'anion possède des propriétés chélatantes. L'étude du transfert du métal montre qu'il est dépendant de l'hydrophobie du synthon cationique. Une augmentation de l'hydrophobie du synthon cationique conduit à une augmentation du rendement d'extraction, tout en limitant l'échange ionique et en privilégiant une extraction par paires d'ions. Enfin, l'électrodéposition en phase liquide ionique et la dés extraction liquide-liquide des ions métalliques ont été étudiées.

Mots clés : Cu(II) ; Ni(II) ; Alanyl ; Potentiométrie ; Constante de stabilité ; Catécholase ; Liquide ionique hydrophobe ; Glycine-bétaine ; Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ; Dicyanamide ; Tétrafluoroborate ; Hexafluorophosphate ; Perchlorate ; Extraction liquide-liquide ; Mécanisme d'extraction ; Electrodéposition ; Dés extraction liquide-liquide.

SOMMAIRE

Introduction	11
Chapitre 1 : Synthèse, étude thermodynamique et caractérisation des complexes de Cu(II) et Ni(II) avec le ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine : Application à la réaction de catécholase.	14
1.I Introduction	15
1.II Travaux au sein de l'équipe de recherche du laboratoire	16
1.III Présentation des travaux effectués	20
1.IV Synthèse du ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine (H ₃ trenala)	20
1.IV-1 Activation de la fonction carbonyle par le pentachlorure de phosphore (PCl ₅)	21
1.IV-2 Activation de la fonction carbonyle par le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	21
1.IV-3 Activation de la fonction carbonyle par le triphénylphosphite (P(OPh) ₃)	21
1.V Etude protométrique et spectroscopique	22
1.VI Synthèse et caractérisation des complexes solides	22
1.VII Etude des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation des catéchols	22
<i>Publication parue dans Journal of Coordination Chemistry (2012, 65, 2442-2458).</i>	25
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de liquides ioniques hydrophobes dérivés d'ester de glycine-bétaïne : Application à l'extraction des cations métalliques.	43
2.I Introduction	44
2.II Constitution des liquides ioniques	45
2.II-1 Synthèse et purification des liquides ioniques	46
2.II-2 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	46
2.II-2.1 Point de fusion	47
2.II-2.2 Stabilité thermique	47
2.II-2.3 Densité	47
2.II-2.4 Viscosité	48

2.II-2.5 Toxicité et biodégradabilité	48
2.II-2.6 Comportement vis-à-vis d'autres solvants	48
2.III Liquides ioniques en synthèse organique	50
2.III-1 Aspects généraux	50
2.III-2 Hydroformylation d'alcènes	51
2.III-3 Hydrogénation des liaisons C=C	52
2.III-4 Réaction de Heck	53
2.III-5 Réaction de Diels-Alder	53
2.III-6 Réaction de Friedels-Craft	54
2.III-7 Réactivité spécifique en milieu liquide ionique	54
2.IV Liquides ioniques et extraction	56
2.IV-1 Chromatographie en phase gazeuse	56
2.IV-2 Chromatographie en phase liquide	56
2.IV-3 Liquide ionique et extraction liquide-liquide	57
2.IV-3.1 Principe de l'extraction liquide liquide	57
2.IV-3.2 Champs d'application de l'extraction liquide-liquide aux liquides ioniques	59
2.IV-4 Extraction liquide liquide de métaux par les liquides ioniques	60
2.IV-5 Processus d'extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques	65
2.IV-5.1 Les extractions par échange de cations	65
2.IV-5.2 Les extractions par échange d'anions	65
2.IV-5.3 Les extractions non compensées ou par paires d'ions	66
2.IV-6 Paramètres influençant les processus d'extraction	66
2.IV-7 Applications environnementales avec les LITs	71
2.V Liquide ionique et électrochimie	72
2.VI Liquides ioniques dérivés d'acides aminés	73
2.VII Synthèse et propriétés des liquides ioniques hydrophobes	75
Publication parue dans <i>Journal of Molecular Liquids</i> (2013, 184, 68-72).	77

2.VIII Synthèse et propriétés des sels fondus	83
2.IX Détermination structurale des composés par diffraction des rayons X	83
2.X Caractérisation des sels fondus	90
2.X-1 Analyse élémentaire et point de fusion	90
2.X-2 Spectroscopie RMN ¹ H et IR	90
2.XI Etude des mécanismes d'extraction	93
<i>Publication parue dans Separation and Purification Technology (2013, 107, 172-178).</i>	94
2.XII Extraction liquide-liquide des cations métalliques avec les liquides ioniques	102
2.XIII Etude de la réversibilité de l'extraction	104
2.XIV Détermination des fenêtres électrochimiques	105
2.XV Essai d'électrodéposition des cations métalliques	105
2.XV-1 Principe d'électrodéposition des cations métalliques	105
2.XV-2 Mise au point des conditions expérimentales	105
2.XV-3 Electrodeposition des cations métalliques et analyses des dépôts	108
Chapitre 3 : Techniques expérimentales d'analyse	111
3.I Chimie de coordination : protométrie et méthodes spectroscopiques	112
3.I-1 Protométrie	112
3.I-1.1 Principe	112
3.I-1.2 Préparation des réactifs	113
3.I-1.3 Dispositif expérimental et acquisition des données	113
3.I-1.4 Mesures protométriques et exploitation des données	114
3.I-1.5 Affinement des données protométriques	115
3.I-2 Résonance paramagnétique électronique (RPE)	116
3.I-2.1 Principe	116
3.I-2.2 Cas des complexes de cuivre(II)	117
3.I-2.3 Structure hyperfine	118

3.I-2.4 Instrumentation	118
3.I-2.5 Conditions expérimentales	119
3.I-3 Spectroscopie de masse par ionisation électrospray (ESI-MS)	119
3.I-3.1 Principe	119
3.I-3.2 Instrumentation et mesures spectroscopiques	120
3.I-4 Spectroscopie UV-Visible	121
3.I-4.1 Principe	121
3.I-4.2 Instrumentation	122
3.I-5 Spectroscopie ICP/AES	122
3.I-5.1 Principe	122
3.I-5.2 Instrumentation	122
3.II Caractérisation des composés solides	123
3.II-1 Résonnance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	123
3.II-2 Analyses élémentaires	123
3.II-3 Spectroscopie infrarouge (IR)	123
3.II-4 Température de point de fusion	123
3.II-5 Susceptibilité magnétique	124
3.II-6 Analyse thermogravimétrique (ATG)	124
3.II-7 Diffraction des rayons X (DRX)	125
3.II-7.1 Principe	125
3.II-7.2 Instrumentation	125
3.III Caractérisation des liquides ioniques liquides à température ambiante	126
3.III-1 Dosage de l'eau par la méthode Karl-Fisher	126
3.III-1.1 Principe	126
3.III-1.2 Instrumentation	126
3.III-2 Mesures de densité	127
3.III-3 Mesures de viscosité	127

3.III-4 Analyse calorimétrique différentielle	127
3.III-5 Détermination des taux d'extraction des cations métalliques	128
3.III-5.1 Détermination du taux d'extraction métallique par une phase liquide ionique hydrophobe	128
3.III-5.2 Mesure du Carbone Organique Total (COT)	128
3.III-6 Spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)	128
Chapitre 4 : Conclusions et perspectives	129
4.I Conclusions	130
4.II Perspectives	133
Bibliographie	134

INTRODUCTION

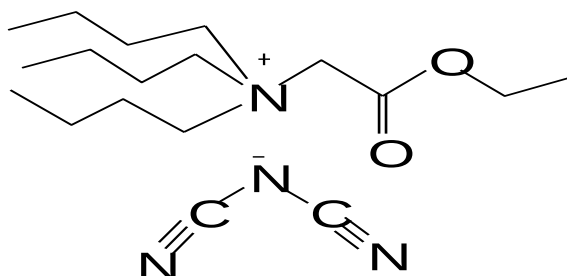
Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur deux thématiques différentes :

- d'une part, la complexation d'un ligand possédant des groupements alanyles avec des métaux de transition,
- d'autre part, la synthèse et la caractérisation de liquides ioniques et leur utilisation dans des applications d'intérêts environnementaux.

Le fil conducteur de ces travaux est l'utilisation de dérivés d'acides aminés comme réactifs pour l'élaboration du ligand et des liquides ioniques.

La première partie porte sur l'étude de la coordination du cuivre(II) et du nickel(II) avec un nouveau ligand polyazoté tripode, le tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine noté H₃trenala. Ce ligand, obtenu par réaction d'aminolyse de la (L)-alanine et du tris(2-aminoéthyl)amine, a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques (IR, RMN ¹H, ESI-MS), par analyse élémentaire et par analyse thermogravimétrique. L'étude potentiométrique en solution aqueuse du H₃trenala indique qu'il possède quatre constantes d'acidité. L'étude de la complexation en solution aqueuse du H₃trenala avec le Cu(II) et le Ni(II), réalisée par protométrie, spectrophotométrie visible et spectroscopie RPE, a permis de déterminer la stoechiométrie des complexes formés, les constantes de stabilité associées et l'environnement autour des cations métalliques. A l'état solide, seuls des composés dinucléaires de Cu(II) ont pu être isolés et caractérisés. L'étude des propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation des catéchols montre que ces complexes possèdent une activité catalytique inférieure à celle de l'acétate de Cu(II), pris comme référence. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Coordination Chemistry*, **2012**, 65, 2442-2458.

La seconde partie concerne l'étude de nouveaux liquides ioniques hydrophobes, liquides à température ambiante, leur application dans des procédés d'extraction liquide-liquide des cations métalliques et des essais de leur récupération par voie chimique et/ou électrochimique. Ces liquides ioniques sont obtenus à partir de dérivés d'ester de glycine-bétaïne associés à des différents anions inorganiques. La synthèse et la caractérisation de ces liquides ioniques hydrophobes ont fait l'objet d'une publication dans *Journal of Molecular Liquids*, **2013**, 184, 68-72. Lors de la synthèse de ces liquides ioniques, des sels fondus ($T_{\text{Fusion}} > 100\text{ °C}$) ont été obtenus et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (Spectroscopie IR, RMN ¹H, DSC, ATG, analyse élémentaire) et par diffraction des rayons X.



Dicyanamide de tri(n-butyl)[2-éthoxy-2-oxoéthyl]ammonium (BuGBOEt-Dca)

L'étude de l'extraction liquide-liquide de métaux d'intérêt environnemental (Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II)) en phase aqueuse montre que ces cations métalliques sont extraits par ces liquides ioniques hydrophobes avec d'excellents rendements. Le meilleur taux d'extraction est obtenu avec le liquide ionique dicyanamide de tri(*n*-butyl)[2-éthoxy-2-oxoéthyl]ammonium (BuGBOEt-Dca). Ce dernier a servi de modèle pour élucider les mécanismes mis en jeu au cours de ces extractions. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Separation and Purification Technology*, **2013**, 107, 172-178. Enfin, des essais de dés extraction des cations métalliques par des méthodes chimiques d'échange ionique ou par des méthodes électrochimiques d'électrodéposition ont été effectués.

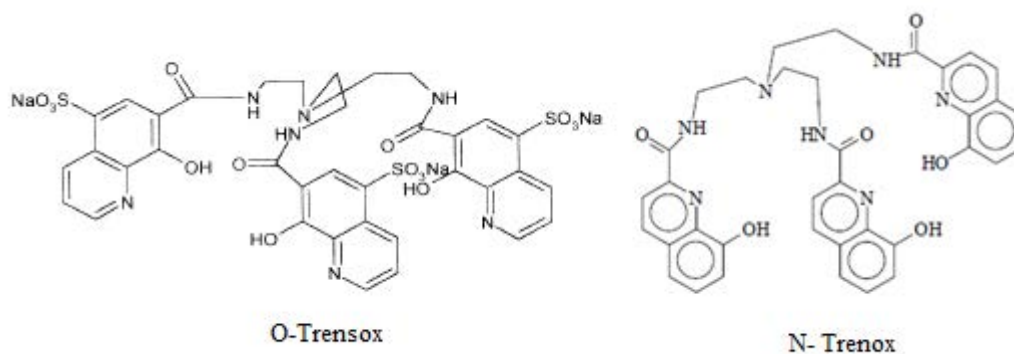
CHAPITRE 1

**SYNTHESE, ETUDE THERMODYNAMIQUE ET
CARACTERISATION DES COMPLEXES DE Cu(II) ET DE
Ni(II) AVEC LE LIGAND
TRIS[(L)-ALANYL-2-CARBOXAMIDOETHYL]AMINE :
APPLICATION A LA REACTION DE CATECHOLASE**

I. Introduction

La chimie bioinorganique est une discipline propre depuis les années 1960. Celle-ci a pour but l'étude de la chimie du vivant via l'étude de ses éléments inorganiques. En effet, les ions métalliques acquièrent un caractère important lorsqu'ils sont coordonnés à des acides aminés afin de former des métalloprotéines. Leurs principales fonctions sont le transport et le stockage du dioxygène (avec des ions cuivre ou fer [1]), le transfert d'électron ou la catalyse de réactions chimiques. Dans ce dernier cas, les métalloprotéines concernées deviennent des métalloenzymes. A titre d'exemple, la superoxyde dismutase, incluant du manganèse, du fer ou des ions cuivre et zinc [2], catalyse la dismutation du radical superoxyde en peroxyde d'hydrogène et en dioxygène. De nombreux mécanismes biologiques restent méconnus. C'est pourquoi, l'élaboration et l'étude de molécules mimétiques modèles peut contribuer à leur compréhension. Par ailleurs, ces molécules peuvent jouer un rôle de catalyseurs de réactions chimiques bio-inspirées, de substituants médicamenteux aux métalloprotéines.

La littérature nous montre que la plupart des ligands étudiés sont porteurs du motif pyridine carboxamide (ou picolinamide) [3]. Ces études traitent principalement de la synthèse et de la caractérisation de tels composés, ainsi que de l'étude de leurs propriétés d'oxydoréduction et de leurs pouvoirs catalytiques [4, 5]. Par ailleurs, l'étude de la complexation de ces molécules en solution aqueuse a été effectuée. En effet, des molécules modèles portant des groupements carboxamides ont été étudiées par Pierre et collaborateurs. [6-11], notamment avec l'étude de ligands tripodes possédant des groupements 8-hydroxyquinolinyll, tels que le O-Trensox ou le N-Trenox (figure suivante), modèles de sidérophores analogues de l'enterobactine, pour la coordination d'ions Fe^{3+} .



Les composés tripodes triamines contenant des azotes peuvent être classés en trois familles dont une est constituée des tris-pyrazoles [12-17], une autre des tris-imidazoles [18-20] et la dernière des tris-hydrooxazolines [21-24] (figure 1).

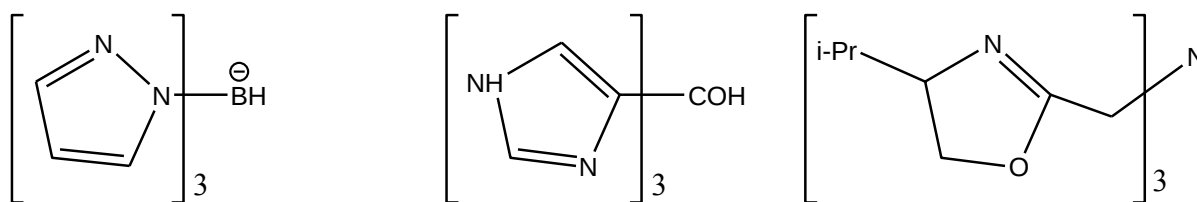


Figure 1 : Représentations de ligands tripodes tris-pyrazole, tris-imidazole et tris-hydrooxazoline (de gauche à droite) [12, 19, 22]

Dans les années 1980, ce type de composés a été essentiellement utilisé pour l'élaboration de modèles de métalloprotéines impliquant des complexes de cuivre [25-29]. Par la suite, vers les années 1990, la chimie de coordination de ces ligands tripodes s'est développée grâce à leur particularité structurale et aussi en raison de leur potentiel catalytique alors mis en évidence vis-à-vis de diverses réaction telles que la polymérisation de l'éthylène, la cyclisation du 1,5-hexadiène, ou des alkylations asymétriques [30-32].

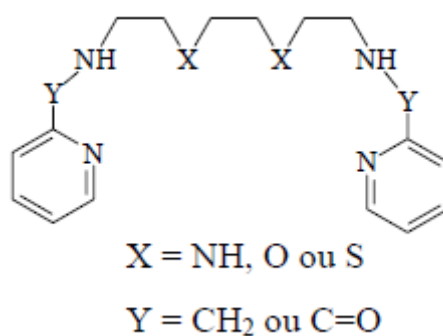
II. Travaux au sein de l'équipe de recherche du laboratoire

L'équipe de recherche du laboratoire a porté son attention sur l'étude de ligands linéaires ou tripodes possédant des groupements pyridylméthyles ou picolinamides.

Dans un premier temps, durant la décennie 1990, les travaux ont principalement portés sur la conception et l'étude de ligands dérivés de thiourée [33-35], montrant ainsi l'influence des substituants sur la géométrie et les propriétés d'oxydo-réduction des complexes formés. En effet, des réactions irréversibles cuivre(II)/cuivre(I) ont été identifiées et étudiées. De même, l'influence des fonctions azotées, par rapport à l'oxygène donneur, a été montrée.

L'importance de la fonctionnalisation et de la structuration des ligands pour la formation de complexes ayant ainsi été montrée, l'équipe s'est ensuite engagée dans la conception et l'étude de ligands polydentés linéaires et tripodes.

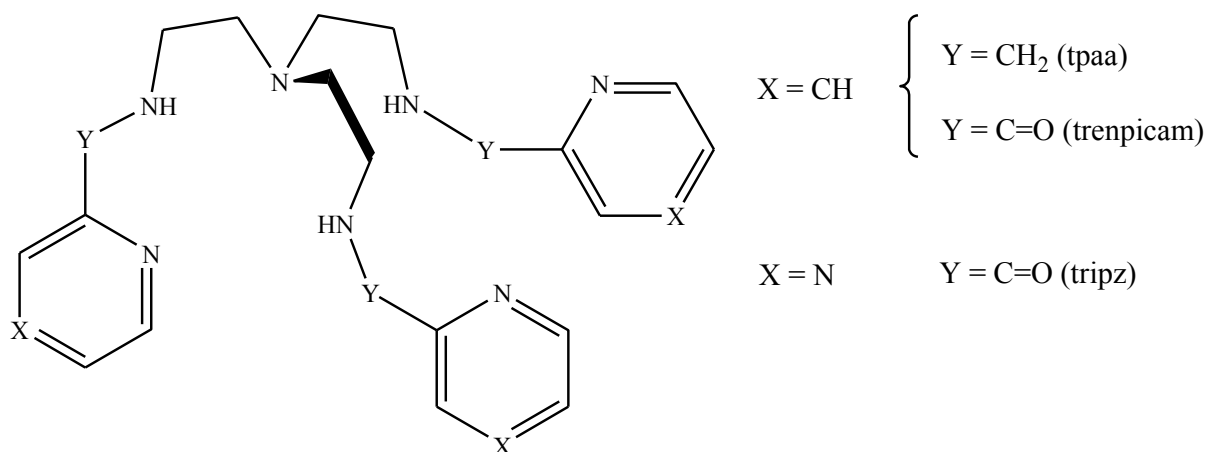
Des ligands linéaires hexadentés et porteurs d'hétéroatomes d'azote, de soufre ou d'oxygène ont été élaborés [36-39].



Les études menées sur la complexation de ces différents ligands avec les cations Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} ont mis en évidence que les atomes d'azote sont de meilleurs complexants que les atomes de soufre et d'oxygène ($\text{NH} \gg \text{S} > \text{O}$) [40, 41]. Les composés solides obtenus sont majoritairement mononucléaires. Dans le cas du cuivre(II), ils sont de coordinence 4, 5 ou 6 alors que pour les autres cations métalliques, la géométrie reste octaédrique et tous les atomes donneurs du ligand sont liés au cation. Il a été montré aussi que la coordination s'effectue avec les atomes d'azote des groupements amides, plutôt qu'avec les hétéroatomes d'oxygène, lorsque ces derniers sont présents [42].

Fort de ce savoir sur le comportement des ligands linéaires et de leur complexation avec des cations métalliques, l'équipe de recherche s'est alors tournée vers la conception et l'étude de ligands tripodes.

Les propriétés chélatantes plus importantes des groupements NH par rapport à l'oxygène ont orienté vers l'étude de la complexation des ligands dérivés du tris[2-aminoéthylamine] (tren). Ils présentent alors une structure heptadente de type :



Les études portant sur la complexation en solution aqueuse de ces ligands avec des ions cuivre(II) [43] et zinc(II) [44] montrent que les complexes formés sont, d'une part avec le *tpaa*, mononucléaires et d'autre part dinucléaires avec le *trenpicam* en présence de zinc(II).

Le ligand *trenpicam* a été largement étudié au cours de la thèse de Sandrine Hubert effectuée au sein de l'équipe de recherche. Les données obtenues avec ce ligand ont été comparées avec celles obtenues avec un autre ligand (*tripz*) de structure identique mais possédant des groupements pyrazilyles au lieu des groupements pyrazyles, afin d'étudier l'influence du groupement de fin de chaîne sur les propriétés de complexation. L'étude de la complexation en solution aqueuse de ces deux ligands avec les cations cuivre(II) et nickel(II) montre que les espèces complexes $[\text{MLH}_{-1}]^+$ et MLH_{-2} sont communes aux deux ligands, tandis que les espèces $[\text{MLH}]^{3+}$ et $[\text{ML}]^{2+}$ n'existent qu'avec le *trenpicam*. Dans le cas du cuivre(II), seul le *tripz* présente des espèces dinucléaires ($[\text{Cu}_2\text{tripzH}_{-2}]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{tripzH}_{-2})(\text{OH})]^+$ et $\text{Cu}_2(\text{tripzH}_{-2})(\text{OH})_2$) avec la déprotonation probable de deux fonctions amides sur trois. Par ailleurs, la comparaison avec des ligands linéaires hexadentés azotés montre la participation du troisième bras lors de la complexation. L'étude suivie en solution montre aussi que les tripodes ont un pouvoir complexant supérieur à celui des ligands

linéaires et que les complexes de cuivre(II) sont plus stables que les complexes de nickel(II). Des espèces solides ont pu être isolées avec le ligand *trenpicam* :

- Un complexe neutre de cobalt(III) avec le *trenpicam* tridéprotoné : $[\text{CotrenpicamH}_3]\cdot\text{NaClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'étude par diffraction des rayons X indique que le ligand est lié au cation par les trois groupements picolinamides déprotonés (figure 1).
- Un complexe cationique de cuivre(II) de stoechiométrie 1:2, dans lequel les deux ligands *trenpicam* sont protonés : $[\text{Cu}(\text{trenpicamH})_2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'étude par diffraction des rayons X de ce dernier a révélé une coordination inattendue du cation métallique : le cuivre(II) n'est lié que par un seul des bras de chacun des deux ligands à l'aide des groupements picolinamides et la coordinence 6 est complétée par deux anions perchlorate (figure 2).

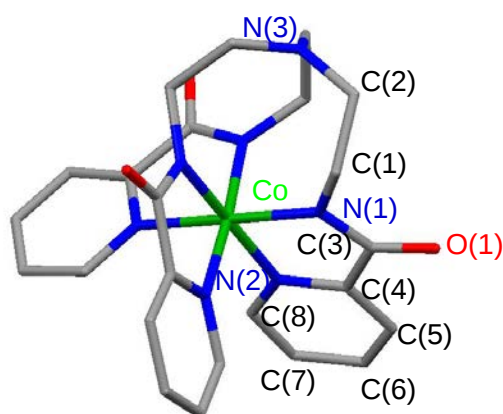


Figure 2 : Représentation Mercury de [CotrenpicamH₃]/[46]

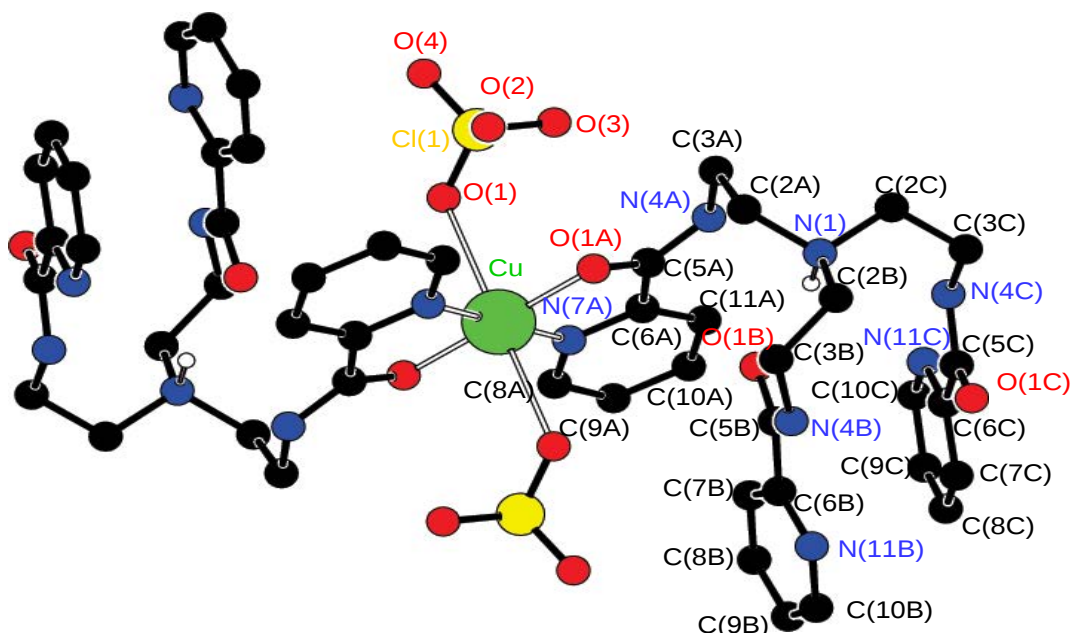


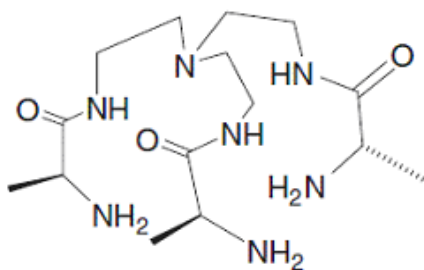
Figure 3 : Représentation Platon de $[\text{Cu}(\text{trenpicamH})_2(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ [46]

Ainsi les complexations avec les cations nickel(II) et cobalt(III) montrent la formation de complexes pseudo-octaédriques. En effet, l'azote du groupement pyridyle du troisième

bras n'intervient pas dans la coordination du centre métallique, octroyant ainsi un degré de liberté supplémentaire au complexe pour des fonctionnalisations ultérieures.

Les ligands tripodes révèlent alors un double intérêt. D'une part, la présence d'un troisième bras fonctionnalisé permet la conception de complexes aussi bien mono que dinucléaires, mais aussi d'autre part, la possibilité d'avoir un bras mobile non-coordiné qui n'influence pas la géométrie du complexe permet d'envisager des fonctionnalisations variées.

Partant de ce savoir-faire acquis au sein du laboratoire, nous nous sommes intéressés, dans la continuité de ces travaux, à l'étude de ligands tripodes dérivés du motif *tren* afin de profiter du pouvoir chélatant des atomes d'azote de la base tripode. Aussi, nous avons souhaité élaborer un motif *tren* fonctionnalisé par des groupements azotés (amines, amides) dont les propriétés complexantes ont été démontrées. Par ailleurs, les intérêts environnementaux nous ont poussés à réfléchir à l'utilisation de réactifs dérivés de bio-ressources pour nos travaux, c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'acides aminés, qui sont des molécules fonctionnalisées, abondantes et peu chères, pour la conception des ligands. Parmi les acides aminés, nous avons choisis d'utiliser la (L)-alanine, afin d'avoir éventuellement trois carbones asymétriques dans le ligand (schéma ci-dessous).



Ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine (H₃trenala)

Après avoir effectué un état de l'art, nous décrirons, dans la partie suivante, les travaux réalisés autour du ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine ($H_3trenalala$) ainsi que les résultats ayant donné lieu à une publication.

III. Présentation des travaux effectués

La coordination des centres métalliques avec des ligands possédant des fonctions carboxamides a été largement étudiée dans la littérature [45]. Leur analogie structurale avec certains peptides constitutifs des métalloenzymes présente un intérêt pour la conception de modèles en chimie bioinorganique. De ce point de vue, ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux effectués au sein du laboratoire, notamment ceux de C. Jubert [46] et S. Hubert [47] concernant l'étude de la coordination des cations métalliques de la première série de transition avec des ligands hexadentates linéaires et heptadentates tripodes impliquant des groupements picolinamides ou pyrazinamides et des hétéroatomes donneurs N/O ou N/S.

Ce travail est consacré d'abord à la synthèse et la caractérisation d'un ligand tripode tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine ($H_3trenalala$) dont la base tris(2-aminoéthyl)amine (tren) porte trois groupements alanyle (schéma 1). Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude de ses interactions vis-à-vis des cations métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} en solution aqueuse. Enfin, des complexes solides ont été synthétisés et caractérisés et l'étude de leur propriétés catalytiques vis à vis de la réaction d'oxydation des catéchols est également abordée.

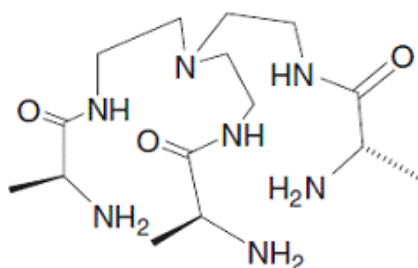


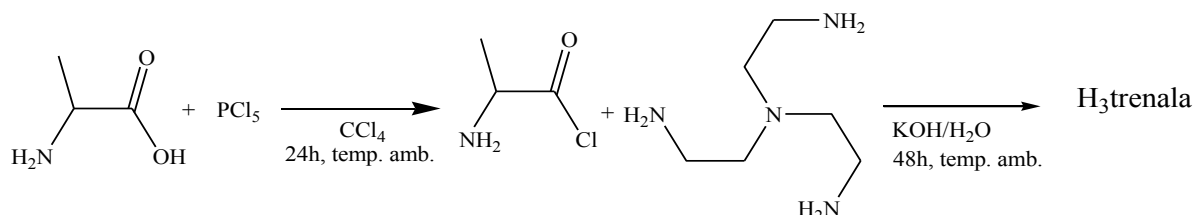
Schéma 1 : Représentation schématique du ligand tripode $H_3trenalala$

IV. Synthèse du ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine ($H_3trenalala$)

La formation d'une fonction amide à partir d'une amine et d'un acide nécessite l'activation du groupement carbonyle. Afin d'améliorer le caractère électrophile du carbone du groupement carboxylate de la (L)-alanine et ainsi optimiser le rendement de la réaction de synthèse du ligand tripode, nous avons utilisé trois agents acylant différents.

IV-1) Activation de la fonction carbonyle par le pentachlorure de phosphore (PCl₅)

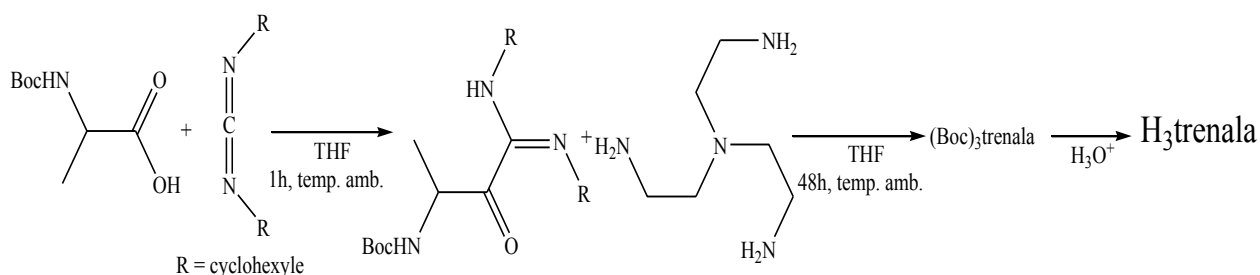
Le chlorure d'acyle dérivé de la (L)-alanine est obtenu par action de PCl₅ sur la (L)-alanine, comme l'indique le schéma réactionnel suivant :



Le rendement de la préparation du ligand par cette méthode est très faible (Rendement : 23 %).

IV-2) Activation de la fonction carbonyle par le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)

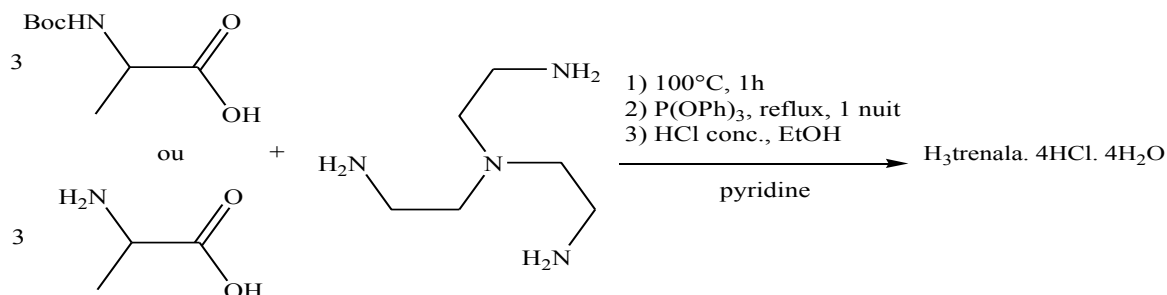
Après protection de l'amine terminale, le carbonyle de la (L)-alanine est activé par le DCC, puis mis à réagir avec la base tripode comme le montre le schéma suivant :



Comme dans le précédent cas, le ligand tripode a été isolé avec un rendement faible (Rendement : 25 %).

IV-3) Activation de la fonction carbonyle par le triphénylphosphite (P(OPh)₃)

La (L)-alanine est activée par le triphénylphosphite avant réaction avec la base tripode, comme indiqué par le schéma réactionnel suivant :



L'utilisation du triphénylphosphite comme agent acylant nous a permis d'obtenir le ligand tripode H₃trenala avec un rendement de l'ordre de 78% [48].

V. Etude protométrique et spectroscopique

L'étude protométrique en solution aqueuse a montré que le ligand H₃trenala possède quatre constantes d'acidité ($pK_{a1} = 4.65$; $pK_{a2} = 7.37$, $pK_{a3} = 7.80$ et $pK_{a4} = 8.69$). Les analyses des courbes potentiométriques et spectrophotométriques des solutions du ligand en présence de métal (Cu^{2+} ou Ni^{2+}) ont permis de déterminer les différentes constantes de formation des espèces. La spectrométrie de masse avec ionisation électrospray à différents pH a confirmé la stoechiométrie des différents complexes formés en solution aqueuse. Ainsi, quel que soit le cation métallique ($M = Cu^{2+}$ ou Ni^{2+}), nous avons mis en évidence la formation de complexes mononucléaires dans lequel le ligand tripode est protoné, $[Cu(H_3trenala)]^{4+}$, $[M(H_4trenala)]^{3+}$, neutre $[M(H_3trenala)]^{2+}$ ou déprotoné $[M(H_2trenala)]^+$, $[M(Htrenala)]$, alors que seul le cation Cu^{2+} donne les complexes dinucléaires $[Cu_2(H_2trenala)]^{2+}$, $[Cu_2(Htrenala)]^{2+}$, $[Cu_2(trenala)]^+$, $[Cu_2(trenala)(OH)]$. La combinaison des différents paramètres déterminés par spectrophotométrie UV-Visible et par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est en accord avec la coordination du ligand par les atomes d'azote amidique dans les composés où le ligand est déprotoné.

VI. Synthèse et caractérisation des complexes solides

En se basant sur les résultats obtenus lors de l'étude en solution aqueuse, plusieurs essais de préparation des complexes solides ont été effectués avec des rapports $[M]/[L]$ de 1 ou 2. Deux complexes dinucléaires de cuivre(II) ($[Cu_2(Htrenala)(OH)_4](ClO_4)_2$ et $[Cu_2(trenala)(OH)_4]ClO_4$) ont pu être isolés et caractérisés par des techniques spectroscopiques (IR, UV-Vis, masse électrospray) et par thermogravimétrie. Nous n'avons cependant pas obtenu de composés définis avec le nickel(II).

VII. Etudes des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation des catéchols

Il a été démontré [49, 50] que les complexes de Cu(II) possèdent des propriétés catalytiques spécifiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation du di-*tert*-butylcatéchol (DTBC) en di-*tert*-butylquinone (DTBQ) (figure 4), qui sert de réaction modèle pour appréhender les propriétés catalytiques des complexes de Cu(II) vis-à-vis de la catécholase. La catécholase est un processus enzymatique initiant la synthèse des mélanines de la peau. Ce processus est catalysé par des métalloenzymes à cuivre de type (III) ; c'est-à-dire avec un cœur métallique constitué de deux atomes de Cu(II) présentant un couplage antiferromagnétique.

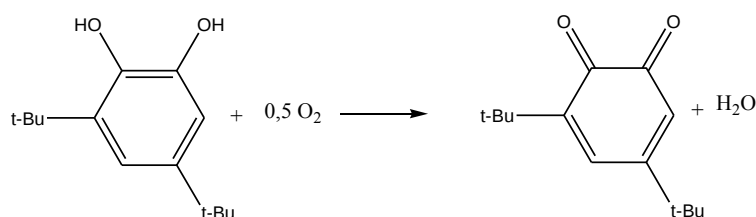


Figure 4 : réaction d'oxydation du DTBC en DTBQ

L'étude des propriétés complexantes du ligand H₃trenala vis-à-vis des ions Cu(II) montre que des complexes dinucléaires de Cu(II) peuvent être générés en ajustant le pH de la solution et le rapport [Ligand]/[Métal] (figure 5). Nous avons testé les potentialités des complexes dinucléaires de Cu(II) vis-à-vis de la réaction d'oxydation du catéchol.

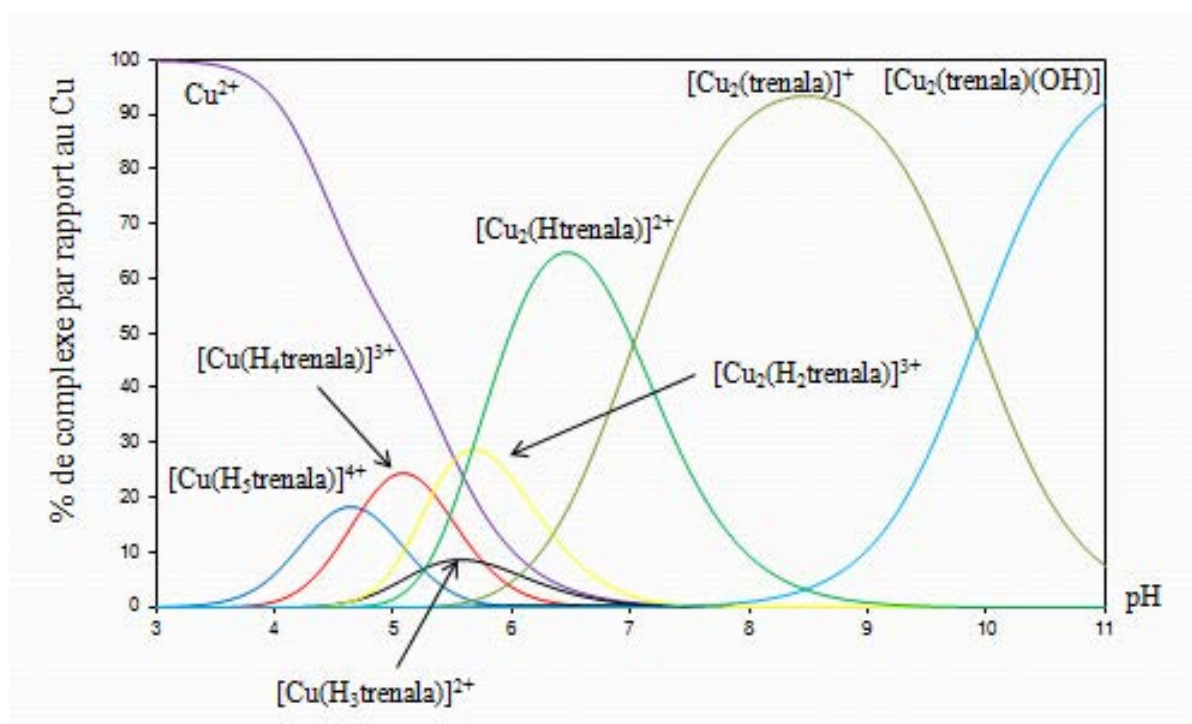


Figure 5 : Courbes de distribution Cu-H₃trenala, R=0.5

Nous avons utilisé les conditions classiques reportées dans la littérature. Les manipulations sont réalisées dans le méthanol. La concentration des solutions mères en complexe est de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de 3,5-di-*tert*-butylcatéchol (DTBC) de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans le cas des systèmes Cu(II)-H₃trenala en solution, la soude est ajoutée pour se placer dans les conditions de pH (déterminées en protométrie) pour lesquelles la formation de complexes dinucléaires est maximale (pH = 6.5 et 8.5 respectivement). Les rapports molaires [DTBC]/[Complexe] varient de 30 à 100 et la concentration en complexe dans la solution finale est de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La formation de quinone est suivie par spectrophotométrie UV-visible. La bande d'absorption caractéristique de la quinone se situe à 400 nm avec un coefficient d'extinction

moléculaire élevé ($\epsilon = 1900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) [51]. La réaction s'effectue dans un réacteur ouvert pour que la solution soit régulièrement approvisionnée en dioxygène atmosphérique. Le mélange complexe-catéchol est agité dans un ballon de 50 mL. Des prélèvements de la solution sont effectués, à intervalles de temps réguliers, pour réaliser le suivi spectrophotométrique de l'avancement de la réaction.

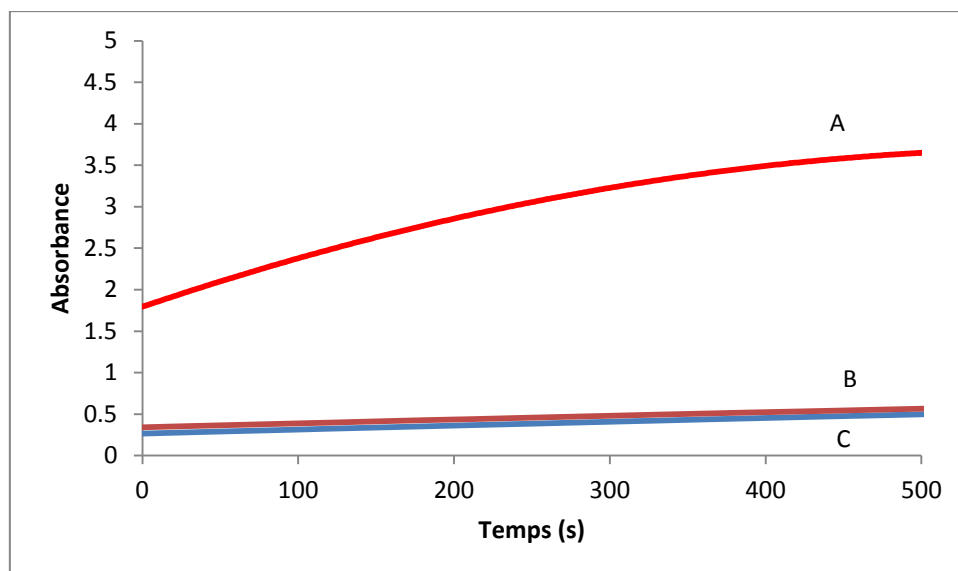


Figure 6 : Variation de l'absorbance du DTBC ($r = 50$) en fonction du temps pour différents complexes dinucléaires de cuivre(II) : l'acétate de cuivre(II) (courbe A), $[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})]^{2+}$ (courbe B) et $[\text{Cu}_2(\text{trenala})]^+$ (courbe C).

La figure précédente (figure 6), qui représente l'évolution des spectres d'absorption de solutions de DTBC en présence de complexes ($[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})]^{2+}$ et $[\text{Cu}_2(\text{trenala})]^+$), montre que ces composés présentent une activité catalytique puisque l'intensité de la bande d'absorption à 400 nm croît en fonction du temps. Le suivi cinétique de cette réaction d'oxydation montre que les performances catalytiques des complexes $[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})]^{2+}$ et $[\text{Cu}_2(\text{trenala})]^+$ restent largement inférieures à celle de l'acétate de cuivre(II), quelles que soient les conditions utilisées. Pour cette raison, nous n'avons pas entrepris d'études plus poussées sur les propriétés catalytiques de ces nouveaux complexes dinucléaires.

Ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Coordination Chemistry* (2012, 65, 2442-2458).

Syntheses, equilibrium, and structural studies of copper(II) and nickel(II) complexes with a tripodal alanine-based ligand

AHMED MESSADI, AMINOU MOHAMADOU*,
ISABELLE DÉCHAMP-OLIVIER and LAURENT DUPONT

Institut de Chimie Moléculaire de Reims, Groupe de Chimie de Coordination, CNRS UMR
7312, Université de Reims Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse, BP 1039 – 51687
Reims cedex 2, France

(Received 26 January 2012; in final form 20 April 2012)

A heptadentate ligand, tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoethyl]amine ($H_3trenalala$), has been synthesized as its tetrahydrochloride salt; its protonation constants and the stability constants of the copper(II) and nickel(II) chelates have been determined by potentiometry. Mononuclear species with protonated, neutral, or deprotonated forms of the ligand, $[Cu(H_5trenalala)]^{4+}$, $[M(H_4trenalala)]^{3+}$, $[M(H_3trenalala)]^{2+}$, $[M(H_2trenalala)]^+$, and $[M(Htrenalala)]$ ($M = Cu^{2+}$ and Ni^{2+}) have been detected in all cases, while only Cu^{2+} gives dinuclear $[Cu_2(H_2trenalala)]^{2+}$, $[Cu_2(Htrenalala)]^{2+}$, $[Cu_2(trenalala)]^+$, and $[Cu_2(trenalala)(OH)]$ species. Two dinuclear copper(II) complexes have been prepared and characterized by spectroscopic techniques (IR, UV-Vis, mass electro-spray) and thermogravimetric analysis.

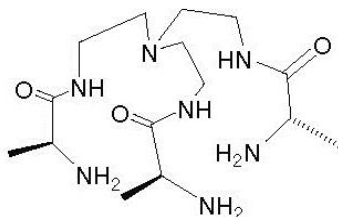
Keywords: Copper(II); Nickel(II); Alanine; Potentiometry; Stability constant

1. Introduction

The coordination chemistry of various metal centers with ligands containing carboxamide moieties has received much attention. Identification of deprotonated carboxamido *N*-coordination in bleomycin [1, 2] centers in nitrogenase [3] and nitrile hydratase [4] has raised interest in bioinorganic model studies [5–7]. For a better understanding of the physicochemical properties of complexes with ligands having pyridine-2-carboxamide, we investigated the coordination behavior of different metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}) with: (i) hexadentate linear ligands involving two picolinamide groups and containing NH, O, or S as the heteroatom donors [8, 9]; the structural, redox, and thermodynamic properties of these complexes depend on the nature of the two heteroatoms; (ii) a potentially tripodal ligand, containing three pyridylcarbamoyl groups connected to tris(2-aminoethyl)amine which allows the characterization of mononuclear and particularly the dinuclear zinc(II) complexes [10].

In order to obtain a more complete picture of the factors influencing the electronic and stereochemical properties of these metal complexes, we report here the

*Corresponding author. Email: aminou.mohamadou@univ-reims.fr



Scheme 1. Schematic representation of free ligand H₃trenala.

coordination of copper(II) and nickel(II) with a tripodal heptadentate ligand containing alanyl moieties (scheme 1). We thoroughly investigated the formation of complexes in aqueous solution as well as the preparation of solid complexes. The formation constants were determined by potentiometry. The speciation models, the stoichiometry of the species detected, and the structures for the main aqueous complexes were determined on the basis of electron paramagnetic resonance (EPR), electronic spectroscopy, and mass spectrometry. Two dinuclear copper(II) complexes have been synthesized and characterized by infrared (IR), UV-Vis, mass spectroscopy, and thermogravimetric analysis.

2. Experimental

2.1. Reagents

All solvents were purified by conventional procedures [11] and distilled prior to use. Chemicals commercially available (Aldrich) were used as supplied without purification.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of the ligand. *Tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoethyl]amine tetrahydrochloride tetrahydrate (H₃trenala 4HCl·4H₂O).* The ligand was obtained from coupling of the carboxylate moieties using triphenylphosphite. To a solution of (L)-Boc-alanine (4.73 g, 30 mmol) in pyridine (100 mL), a solution of tris(2-aminoethyl)amine (1.46 g, 10 mmol) in pyridine (25 mL) was added dropwise under stirring at room temperature. The resulting emulsion was stirred for 60 min at 70°C. To the solution obtained, triphenylphosphite (12.33 g, 45 mmol) was added dropwise under stirring. The mixture was refluxed overnight. After cooling the reaction mixture to room temperature and removal of solvent under reduced pressure, the orange brown oil thus obtained was dissolved in chloroform (100 mL). The resulting solution was washed three times with water, three times with a saturated ammonium chloride solution, and then with brine. The organic layer was dried over Na₂SO₄ and filtered. The filtrate was roto-evaporated to give a brown viscous liquid which was taken up in ethanol (50 mL). The solution was acidified with concentrated HCl (pH ≈ 1.5) and the pale brown crude crystalline product which precipitated was filtered off, washed with ethanol, and dried *in vacuo*. Yield: (4.43 g, 78%). Anal. Calcd for C₁₅H₄₅N₇O₇Cl₄ (%): C, 31.20; H, 7.86; N, 16.98; Cl, 24.56. Found: C, 31.50; H, 7.95; N, 16.80; Cl, 25.0. ¹H NMR (D₂O,

250 MHz, δ_{H} /ppm): 1.40 (3H, d, CH₃); 4.01 (1H, q, CH); 3.35 (2H, t, CH₂); 3.55 (2H, t, CH). IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3450 (vs, ν_{OH}); 3220 2950 (s, ν_{NH}); 2900 2800 (m, ν_{CH}); 1683 (vs, $\nu_{\text{C=O}}$); 1560 (m, ν_{CN} and δ_{NH}). MS ES⁺ (m/z): found 361.3, 289.2; Calcd for [H₅trenala]²⁺, [H₃trenala alanyl(C₃H₆NO) + 2H]⁺ 361.5 and 289.4, respectively.

2.2.2. Synthesis of copper(II) complexes. For the syntheses of the copper(II) complexes (**1** and **2**), a common procedure was carried out using copper(II) perchlorate hexahydrate and H₃trenala, as described below. To a solution of the ligand tetrahydrochloride tetrahydrate (0.58 g, 1 mmol) dissolved in water (40 mL), a solution of copper(II) perchlorate hexahydrate (0.74 g, 2 mmol) in water (10 mL) was added under stirring. Solid sodium carbonate was added in small portions to the mixture with stirring until the pH reached 6.5 (**1**) or 8.5 (**2**). After stirring at room temperature for 1 h, the solution was concentrated to *ca* 20 mL on a rotovap and 20 mL of ethanol was added. A blue filtrate was then collected from the resulting solution and kept at room temperature. After a few days, blue crystalline complexes were collected by filtration, followed by washing with ice-water and ethanol, and then drying in vacuum.

Caution! Although we have experienced no problems while handling any of the substances described herein, readers are cautioned to handle these compounds as potentially explosive compounds.

2.2.2.1. [Cu₂(Htrenala)(OH₂)₄](ClO₄)₂ (1**).** Yield: (0.49 g, 65%). Anal. Calcd for C₁₅H₃₉N₇O₇Cu₂Cl₂ (%): C, 23.85; H, 5.20; N, 12.98; Cu, 16.82. Found: C, 23.99; H, 4.90; N, 12.71; Cu, 16.50; m.p. 208°C. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3400 (vs, ν_{OH}); 3205 2930 (s, ν_{NH}); 2900 2800 (m, ν_{CH}); 1620 (vs, $\nu_{\text{C=O}}$); 1090 (vs, ν_{ClO_4}); 1520 (m, ν_{CN} and δ_{NH}). MS ES⁺ (m/z): found 482.05 and 421.13; calcd for [Cu₂(trenala)]⁺ and [Cu(trenala) + 2H]⁺ 482 and 421, respectively. UV-Vis [λ_{max} , nm (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹)]: (solid-state), 600; (DMF solution), 600 (183).

2.2.2.2. [Cu₂(trenala)(OH₂)₄]ClO₄ (2**).** Yield: (0.39 g, 60%). Anal. Calcd for C₁₅H₃₈N₇O₁₁Cu₂Cl (%): C, 27.50; H, 5.85; N, 14.97; Cu, 19.40. Found: C, 27.81; H, 5.92; N, 14.75; Cu, 19.15; m.p.: 222°C. IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3420 (vs, ν_{OH}); 3210 2935 (s, ν_{NH}); 2900 2800 (m, ν_{CH}); 1592 (vs, $\nu_{\text{C=O}}$); 1090 (vs, ν_{ClO_4}); 1520 (m, ν_{CN} and δ_{NH}). MS ES⁺ (m/z): found 482.05 and 421.13; calcd for [Cu₂(trenala)]⁺ and [Cu(trenala) + 2H]⁺ 482 and 421, respectively. UV-Vis [λ_{max} , nm (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹)]: (solid-state), 558; (DMF solution), 630 (130).

2.3. Physical measurements

Elemental analyses (carbon, hydrogen, and nitrogen) were determined using an automatic Perkin Elmer 2400 CHN elemental analyzer. UV-Vis spectra were recorded using a Shimadzu UV-2401-PC spectrophotometer equipped with a standard syringe sipper and a temperature-controlled cell holder TCC-240 A (equilibrium studies) and a Varian Cary 5000 spectrometer for the solid state (solid complex); the visible spectra were obtained by depositing the compound on Schleicher and Schul ash-free filter paper and the paper was used as the reference. IR spectra were obtained in KBr pellets with a Nicolet Avatar 320. ¹H NMR spectra were recorded in D₂O at room temperature with a Bruker AC 250 spectrometer. Chemical shifts (in ppm) for ¹H NMR spectra were

referenced to residual protic solvent peaks. X-band EPR spectra of the frozen solutions were recorded at 150 K using a Bruker ESP 300 spectrophotometer equipped with a Bruker E035M Gauss meter and a HP 5350B microwave frequency counter using DPPH ($g = 2.0037$) as a standard. Thermogravimetric experiments were carried out on a 2950 TA-Analyzer under nitrogen with a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from room temperature to 600°C . The metal analysis was performed on an ICP AES Liberty Series II Varian apparatus and chloride was determined potentiometrically using silver nitrate.

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) was carried out on a hybrid tandem quadrupole/time-of-flight (Q-TOF) instrument, equipped with a pneumatically assisted electrospray (Z-spray) ion source (Micromass, Manchester, UK) operated in positive mode. The electrospray potential was set to 3 kV in positive ion mode and the extraction cone voltage was varied between 30 and 90 V to obtain optimized mass spectra. Solutions of the complexes were prepared under similar conditions to the ones set out for the potentiometric study and were introduced using a syringe pump with a flow rate of $5\ \mu\text{L min}^{-1}$.

Peaks corresponding to the complex species were identified by analyzing their specific isotopic profile due to different Cu isotopes (e.g. ^{63}Cu , ^{65}Cu). The stoichiometries of the molecular associations were determined using the greater isotopic peak (e.g. ^{63}Cu) and further checked by simulating the different parts of the spectrum with the Isopro 3.0 software [12]. The difference between experimental and calculated m/z values was less than or equal to 0.1 unit. High-resolution mass spectra were monitored for solid compound on a Q-TOF Micromass positive ESI (CV = 30 V).

2.3.1. Potentiometric techniques. *Protometric.* Distilled and argon-bubbled water was used for preparation of all solutions. Stock solutions of metal nitrate were prepared from commercially available reagents (Fluka) of the highest purity (>99%) and were used without purification. The titrating solutions of carbonate-free NaOH and nitric acid $0.1\ \text{mol L}^{-1}$ were prepared from standardized molar solutions (Prolabo). All solutions were prepared with glass-distilled, de-ionized water, and degassed by argon saturation to remove all dissolved CO_2 .

Protometric titrations were carried out with an automatic titrator composed of a microprocessor burette Metrohm Dosimat 665 and a pH-meter Metrohm 713 connected to a computer. The combined type "U" glass electrode used has a very low alkaline error. The titration was fully automated. All measurements were performed within a thermoregulated cell at 25°C under an argon stream to avoid dissolution of carbon dioxide. All equilibrium measurements were carried out in 25.00 mL sample volumes under magnetic stirring. The ionic strength was adjusted to 0.1 with sodium chloride. A HCl solution of exactly $10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$ was used to calibrate the electrode. The electrode slope was checked by titration with an HCl solution, and no correction was necessary in the pH range 2–12. The titrant, a carbonate-free NaOH solution (Normadose), was standardized against a $0.05\ \text{mol L}^{-1}$ potassium hydrogen phthalate solution by pH-potentiometry. The ionic product of water was determined under these conditions ($\text{p}K_{\text{w}} = 13.76$) and used in the calculations.

For a classical titration, a total of 120–150 points (volume of titrant, pH) was taken. The protonation constants of $\text{H}_3\text{trenala}$ were determined from seven titrations. The concentrations of the ligand were $1.4 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$. In the case of the copper complexes the ligand and metal concentration ranged from 1 to $4 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$ with a

ratio C_L/C_M varying from 0.5 to 2. For nickel complexes the ligand concentration was equal to $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and the metal concentration varied from 1×10^{-3} to $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Thus, the ratio C_L/C_M ranges from 0.5 to 2.

Protometric computations. The protonation constants of the ligand and overall stability constants (β_{mlh}) of the metal complexes were calculated with the general computation program HYPERQUAD [13]:

$$\beta_{mlh} = \frac{[M_m L_l H_h]}{[M]^m [L]^l [H]^h},$$



(with M the metal ion, L the ligand, and H the proton, the charges are omitted). The computer program HYSS [14] was used to obtain the species distribution curves.

2.3.2. Spectroscopic studies. Spectrophotometric titrations of Cu(II) and Ni(II)-H₃trenala systems were monitored in aqueous solutions with the same concentration range as used for the potentiometric titration; an average of 40 spectra was recorded from pH 2.5 to 11.5.

Solutions for EPR study were prepared by adding appropriate volumes of the ligand and the metal solutions to obtain a $[L]/[Cu(II)]$ ratio of 0.5, 1, and 2. The pH was then adjusted with an NaOH solution (0.1 mol L^{-1}) according to values where the maximum percentage of one species was found in the species distribution diagrams; 20% ethylene glycol was added to ensure formation of glasses. The EPR spectra were simulated using XSophe software version 1.1.4 [15].

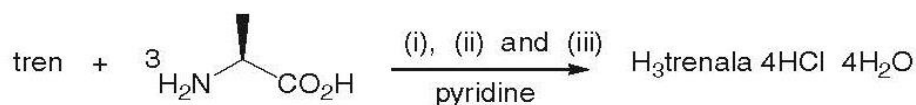
3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The new tripodal heptadentate H₃trenala containing alanyl groups is obtained *via* a single-step synthesis of the amide from tris(2-aminoethyl)amine (tren) and boc-alanine, activated by triphenylphosphite (scheme 2).

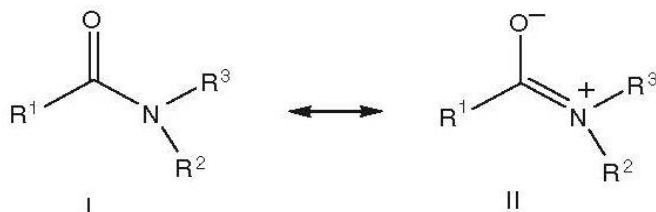
Potentiometric titration of the ligand by silver nitrate confirmed that this compound was isolated as the tetra-hydrochloride salt; four of the seven basic groups are likely to be protonated. The mass spectrum gave clear ions $[H_5\text{trenala}]^{2+}$ and $[H_3\text{trenala alanyl}]^+$ at m/z 361.3 and 289.2, respectively.

The blue copper(II) complexes **1** and **2** were synthesized by treating an aqueous solution of the ligand hydrochloride salt and copper(II) perchlorate hexahydrate in basic conditions (pH $\approx$ 6.5 and 8.5, respectively); carbonate acts as a base to deprotonate the NH amido groups of the ligand. The variation of the copper/ligand ratios in the synthesis has no influence on the stoichiometry of the final compounds. The two complexes were recrystallized from mixed water ethanol (1 : 1) but no suitable crystals for structure determination were obtained. All our attempts to isolate nickel(II) complexes resulted in precipitation of intractable yellowish solid.



(i) 100°C, 60 min; (ii) + P(OPh)₃, reflux overnight; (iii) = + HCl conc in EtOH

Scheme 2. Synthetic route of H₃trenala.



Scheme 3. Resonance of the amide.

3.2. Spectroscopic studies

3.2.1. Mass spectra. ESI-MS provide evidence for complex formation. The molecular peak for **1** and **2** can be identified as [Cu₂(trenala)]⁺ and [Cu(trenala) + 2H]⁺ at *m/z* 482 and 421.13.

3.2.2. IR spectra. IR spectra of these copper(II) complexes are similar to those of the ligand. We observed small shifts to lower energy for the characteristic secondary amine bands at 3210–2935 cm⁻¹, with a decrease in intensity. ClO₄⁻ in **1** and **2** has a strong band at *ca* 1090 cm⁻¹. H₃trenala has three amido groups and each group has resonance structures [16] shown in scheme 3; formula I predominates. Coordination through an oxygen atom increases the contribution of formula II. If coordination occurs through nitrogen, its hybridization will be sp³ and the C=O bond will become a complete double bond with loss of the resonance energy [17].

The amide I band consists mainly of ν_{C=O}, and the amide II and III bands arise from ν_{C-N} as well as from δ_{N-H}, although these modes are coupled to one another [18]. Consequently for an amide group coordinated through oxygen, the amide I band shifts to lower frequency and the amide II and III to higher frequencies. On the other hand, if amide-nitrogen coordinates, the amide I, II, III bands should shift in opposite directions. Our experimental data (see section 2) reveal that the amide bands of **1** and **2** shift in the direction expected for amide nitrogen coordination and coordination of the amide-nitrogen leads to its deprotonation.

3.2.3. Thermogravimetric analysis. The thermal stability of each new compound was probed by thermogravimetric analysis. H₃trenala shows one visible thermal step from 50°C to 150°C corresponding to the loss of four water molecules of crystallization (Obs. 13.2%, Calcd 12.5%). The destruction of the ligand starts at 150°C and continues until 370°C.

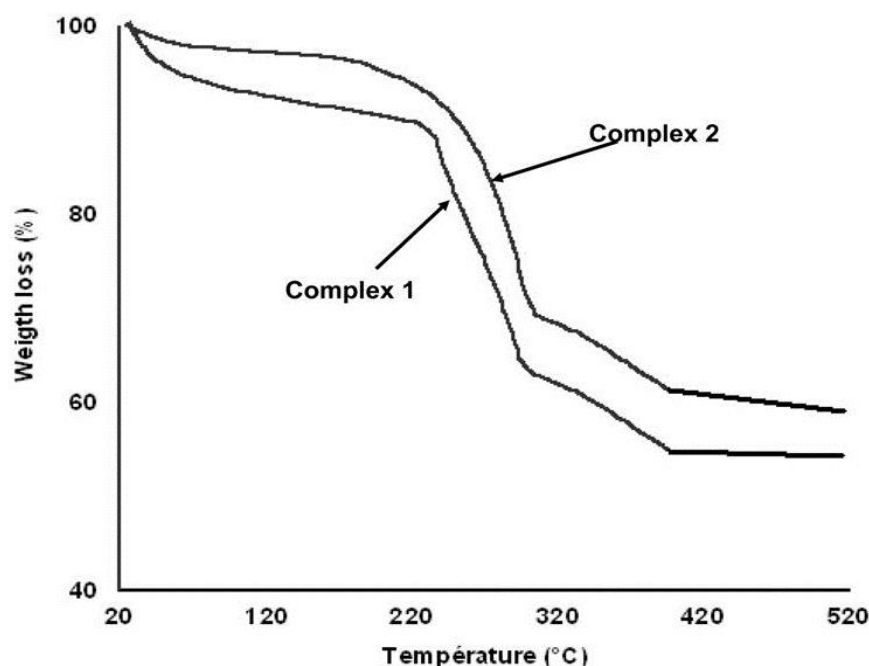


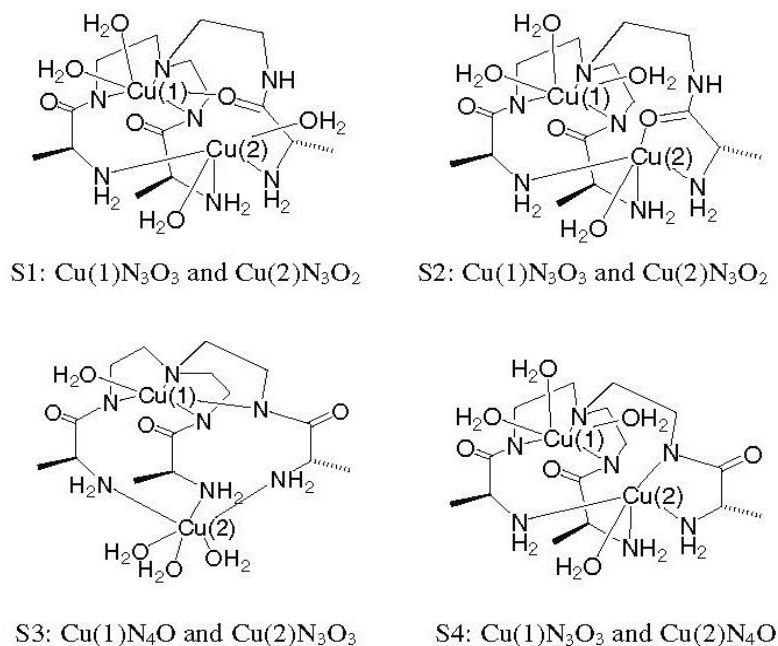
Figure 1. TGA of 1 and 2.

In order to avoid explosion of perchlorate during the decomposition of **1** and **2**, TGA experiments were carried out under nitrogen from room temperature to 500°C. These complexes show three thermal steps, followed by a continuous weight loss until 400°C (figure 1). The first weight loss (50–220°C) corresponds to loss of four coordinated water molecules (Obs. 9.3 and 10.8%, Calcd 9.5 and 11.0 % for **1** and **2**, respectively), indicating dehydration. The second weight loss (19.3 (**1**) and 22.1 % (**2**)) from 220°C to 300°C could be assigned to loss of two alanyl moieties (C_3H_6NO) of the ligand (Calcd 19.1 (**1**), 22.0 % (**2**)). The third weight loss (9.3 (**1**) and 10.9 % (**2**)) from 300°C to 400°C corresponds to degradation of the remaining alanyl of the ligand (Calcd 9.5 (**1**), 11.0 % (**2**)). From 400°C to 500°C, no weight loss was observed. The total weight loss of 37.9 (**1**) and 43.8% (**2**) correspond to the final residue being $[Cu_2(C_6H_{16}N_4)](ClO_4)_2$ (62.5%) and $[Cu_2(C_6H_{15}N_4)]ClO_4$ (56.9%), respectively ($C_6H_{16}N_4$ or $C_6H_{15}N_4$ being di or triprotonated tris(2-aminoethyl)amine).

The high residue percentage left without degradation in all the complexes reveals the stability of the coordination sphere around copper.

3.2.4. Electronic spectra. To investigate whether the solid state structure is retained in solution, UV-Vis spectral behavior was investigated in solution (DMF) as well as in the solid state. The overall patterns for spectra corresponding to each complex are similar. The electronic spectra for these complexes exhibit similar patterns in the 250–450 nm range, with strong bands that may be due to intra-ligand [19] and charge transfer transitions.

In the visible region a d–d band is obtained in each case. For **1**, the same spectrum is obtained in the solid state and in DMF solution. Thus, **1** exhibits a dissymmetric band with λ_{max} being 600 nm. The most significant differences are the blue shift (*ca* 72 nm) of



Scheme 4. Representation of the structure formulae for Cu(II) dinuclear complexes.

the $\lambda_{\max}$ value of **2** in DMF solution. This shift could be indicative of axial coordination by DMF substituting water or some structural rearrangement around Cu(II).

Thus, from mass, IR, UV-Vis spectral data, and thermal analysis, **1** and **2** are dinuclear compounds, in agreement with their silent EPR analysis. In these complexes, H₃trenala is doubly and triply deprotonated in **1** and **2**, respectively. Possible coordination polyhedra of these compounds can be exemplified as shown in scheme 4.

3.3. Solution equilibria

The affinity of H₃trenala (L) toward copper(II) and nickel(II) ions was studied in aqueous solution. The chemical model was established on the basis of potentiometric, UV-Vis spectrophotometric and mass spectrometric studies. Representative titration curves of the ligand alone and in the presence of Cu²⁺ or Ni²⁺ are depicted as $\bar{n}$ versus pH,

$$\bar{n} = \frac{1}{C_L} (nC_L - [H^+] + [OH^-] - C_B + C_H)$$

where $\bar{n}$ is the mean number of bound protons per mol of ligand, n is the number of protons in the neutral form of the ligand, C_L is the total concentration of the ligand, C_B is the concentration of the strong base added and C_H is the concentration of the strong acid initially added. Figure 2 represents the $\bar{n}$ variation for a solution of ligand alone and for metal-ligand solutions with the ratio $R = [L]/[M^{2+}] = 0.5, 1$ or 2 ($M = \text{Cu}$ or Ni).

Ligand protonation constant. In ligands containing amide groups, several authors [20, 21] have shown that protonation of the amidic nitrogen is not possible ($pK_a \approx -8$) and the deprotonation of this amidic nitrogen is not observed in water ($pK_a \geq 15$). Only

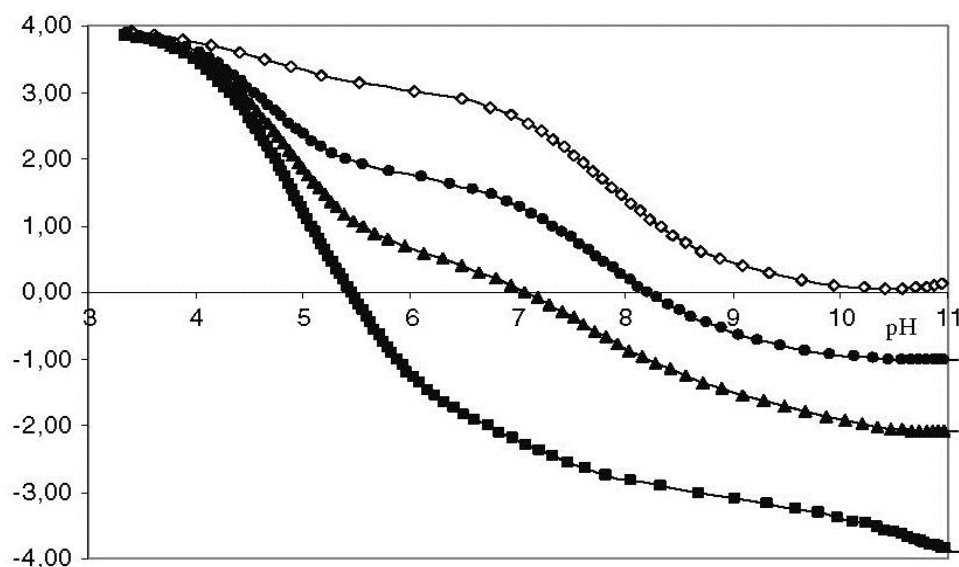


Figure 2. Average number of protons $\bar{n}$ bound per mole of H₃trenala as a function of pH Cu–H₃trenala solution ($\diamond$) ligand alone, ($\bullet$) $R=2$, ($\blacktriangle$) $R=1$, ($\blacksquare$) $R=0.5$.

Table 1. Logarithms of equilibrium constants of H₃trenala and Cu(II) and Ni(II) complexes; $I=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaCl); 298 K.

H ₃ trenala (L)			
$\log \beta_{011}$	8.69 (1)	HL^+/L	$\text{p}K_{\text{a}4}=8.69$
$\log \beta_{012}$	16.49 (1)	$\text{H}_2\text{L}^{2+}/\text{HL}^+$	$\text{p}K_{\text{a}3}=7.80$
$\log \beta_{013}$	23.86 (1)	$\text{H}_3\text{L}^{3+}/\text{H}_2\text{L}^{2+}$	$\text{p}K_{\text{a}2}=7.37$
$\log \beta_{014}$	28.51 (1)	$\text{H}_4\text{L}^{4+}/\text{H}_3\text{L}^{3+}$	$\text{p}K_{\text{a}1}=4.65$
$\text{H}_3\text{trenala} - \text{Cu}^{2+}$		$\text{H}_3\text{trenala} - \text{Ni}^{2+}$	
$\log \beta_{112}$	22.15 (2)	–	–
$\log \beta_{111}$	17.52 (3)	13.54 (2)	–
$\log \beta_{110}$	11.72 (2)	6.29 (2)	–
$\log \beta_{11-1}$	4.25 (2)	–2.30 (3)	–
$\log \beta_{11-2}$	–4.42 (1)	–12.51 (3)	–
$\log \beta_{21-2}$	3.74 (1)	–	–
$\log \beta_{21-3}$	–3.40 (2)	–	–
$\log \beta_{21-4}$	–13.32 (2)	–	–

the weak acidities of the protonated tertiary and secondary amino nitrogen atoms can be obtained from the protometric titration curves. The acid base behavior of the ligand showed that the H₃trenala ligand possesses four protonatable nitrogen sites. All the protonation constant values are determined by titration curve refinement and reported in table 1, with the corresponding acidity constant. The $\text{p}K_{\text{a}1}$ value corresponds to deprotonation of tertiary nitrogen whereas $\text{p}K_{\text{a}2}$ $\text{p}K_{\text{a}4}$ are ascribed to successive deprotonation of the three nitrogen atoms of the primary amine. The relatively low value of $\text{p}K_{\text{a}1}$ indicates that in H₃trenala the protons bound to tertiary nitrogen amine do not establish a hydrogen bond with oxygen of carbonyl as observed with another tripodal ligand [22].

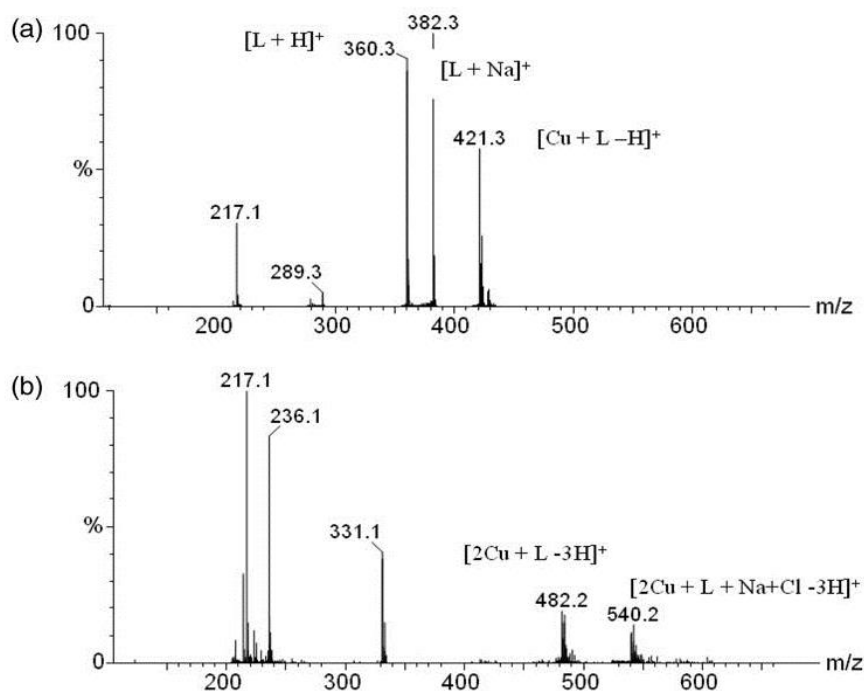
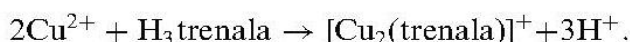


Figure 3. ESI-MS spectra from m/z 0 to 600 of Cu(II)–H₃trenala solutions with $C_L = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (L = H₃trenala): (a) $R = 1$ and (b) $R = 0.5$.

Major complex species in aqueous solution. The protometric titrations shows that interaction of H₃trenala with Cu²⁺ is effective above pH 4 and the negative values of $\bar{n}$ above pH 6 show formation of copper(II) complexes enables deprotonation of the amide group and/or coordinated water (figure 2). For the ratio $R = 2$ and $R = 1$, $\bar{n}$ versus pH curves display a plateau above pH 9 with $\bar{n}$ values of -1 and -2 . In both cases, these values correspond to neutralization of two protons per copper ion and the formation of [Cu(Htrenala)]⁺. For both ratios, the ESI-MS analysis in the positive mode (figure 3) confirms the major formation of 1 : 1 species detected as proton adduct at m/z 421.3 (Cu + trenala – H). For $R = 0.5$, the absence of precipitate and the plateau observed between pH 6 and 9 for a $\bar{n}$ value of -3 corresponding to loss of 1.5 protons per Cu²⁺ are in agreement with formation of the dinuclear species [Cu₂(trenala)]⁺ according to the reaction scheme:



This is corroborated by ESI-MS analysis which detects the formation of 2 : 1 species as proton [$m/z = 482.2$ (2Cu + L – 3H)] or sodium chloride adduct [$m/z = 542.2$ (2Cu + L + Na + Cl – 3H)]. The ligand has only three deprotonatable amidic nitrogen atoms, the decrease of $\bar{n}$ beyond -3 above pH 9 can be ascribed to deprotonation of coordinated water leading to [Cu₂(trenala)(OH)] species.

Variable pH-UV-VIS and pH-EPR studies confirmed the results obtained from potentiometry. Figure 4 shows the variation of molar absorbance of a Cu²⁺ H₃trenala system versus pH for various wavelengths. For $R = 0.5$, the absorbance of the solution below pH 4 is due to free Cu²⁺, the maximum observed at pH 6.5 shows the formation

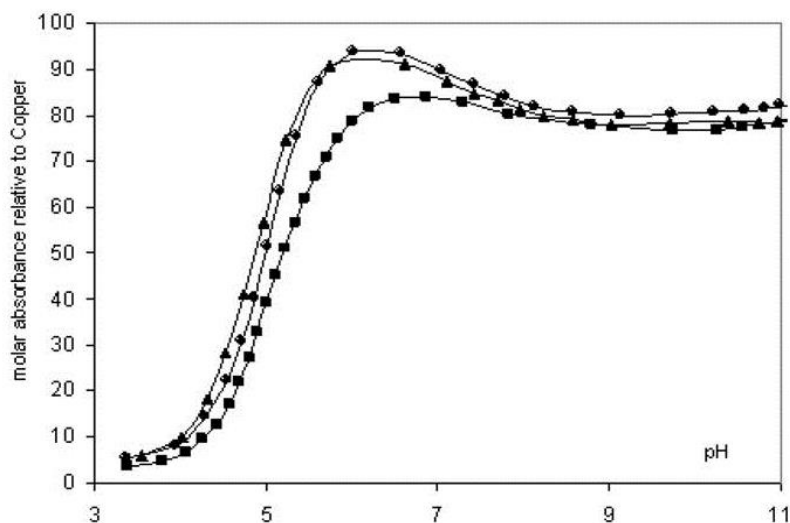


Figure 4. Molar absorbance as a function of pH of Cu-H₃trenala solutions with $C_L = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: (●) $R = 2$, (▲) $R = 1$, (■) $R = 0.5$.

of another adsorbing species in addition to $[\text{Cu}_2(\text{trenala})]^+$. At pH 6, $\bar{n}$ is equal to -2 (figure 2), in agreement with the release of one H^+ per copper giving thus the stoichiometry of 2:1 corresponding to $[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})]^{2+}$. The formation of dinuclear species is confirmed by EPR titrations (figure 5c), which show above pH 5 a loss of signal due to antiferromagnetic interactions between the two copper centers. For the ratio $R = 1$ and 2, whatever the pH, the EPR spectra are anisotropic and typical of axially symmetric mononuclear copper(II) complexes exhibiting tetragonal geometry.

Considering the whole results obtained on the Cu-H₃trenala system, the best chemical model corresponds to formation of $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{trenala})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{trenala})]^+$, $[\text{Cu}(\text{Htrenala})]$, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{trenala})]^{3+}$, $[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{trenala})]^+$, and $[\text{Cu}_2(\text{trenala})(\text{OH})]$. Computations were monitored taking into account protonated mononuclear species $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{trenala})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_5\text{trenala})]^{4+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_6\text{trenala})]^{5+}$ and the soluble hydroxo species $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ and $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$. Formation constants of the hydroxo species were available in the compilation “critical stability constants” [23]. The stability constants for the different copper(II) complexes are given in table 1. The low values (table 1) of the estimated standard deviation of the β_{mlh} constants (< 0.95) are indicative of the validity of the model for the fitting procedure. In order to make these equilibrium constants more explicit, the distribution curves of the various species were plotted as a function of pH for $R = 2$ and 0.5 (figure 6).

For the Ni(II) H₃trenala system, the $\bar{n}$ versus pH curve for a ratio $R = 1$ (figure 7) shows that the extra-deprotonation due to complexation is effective above pH 6. Considering the ligand in its neutral form, the $\bar{n}$ values above pH 10 indicate the release of two protons per ligand corresponding to formation of $[\text{Ni}(\text{Htrenala})]$. The refinement of the titration curves leads us to consider successive deprotonation of 1:1 (Ni:L) complexes: $[\text{Ni}(\text{H}_4\text{trenala})]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{trenala})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{trenala})]^+$, and $[\text{Ni}(\text{Htrenala})]$.

The existence of 1:1 species was confirmed by ESI-MS (figure 8) which shows the presence of these species as were detected as proton adduct at $m/z = 416.1$. The titration of Ni H₃trenala solution with $R < 1$ could not be investigated due to the presence of a precipitate.

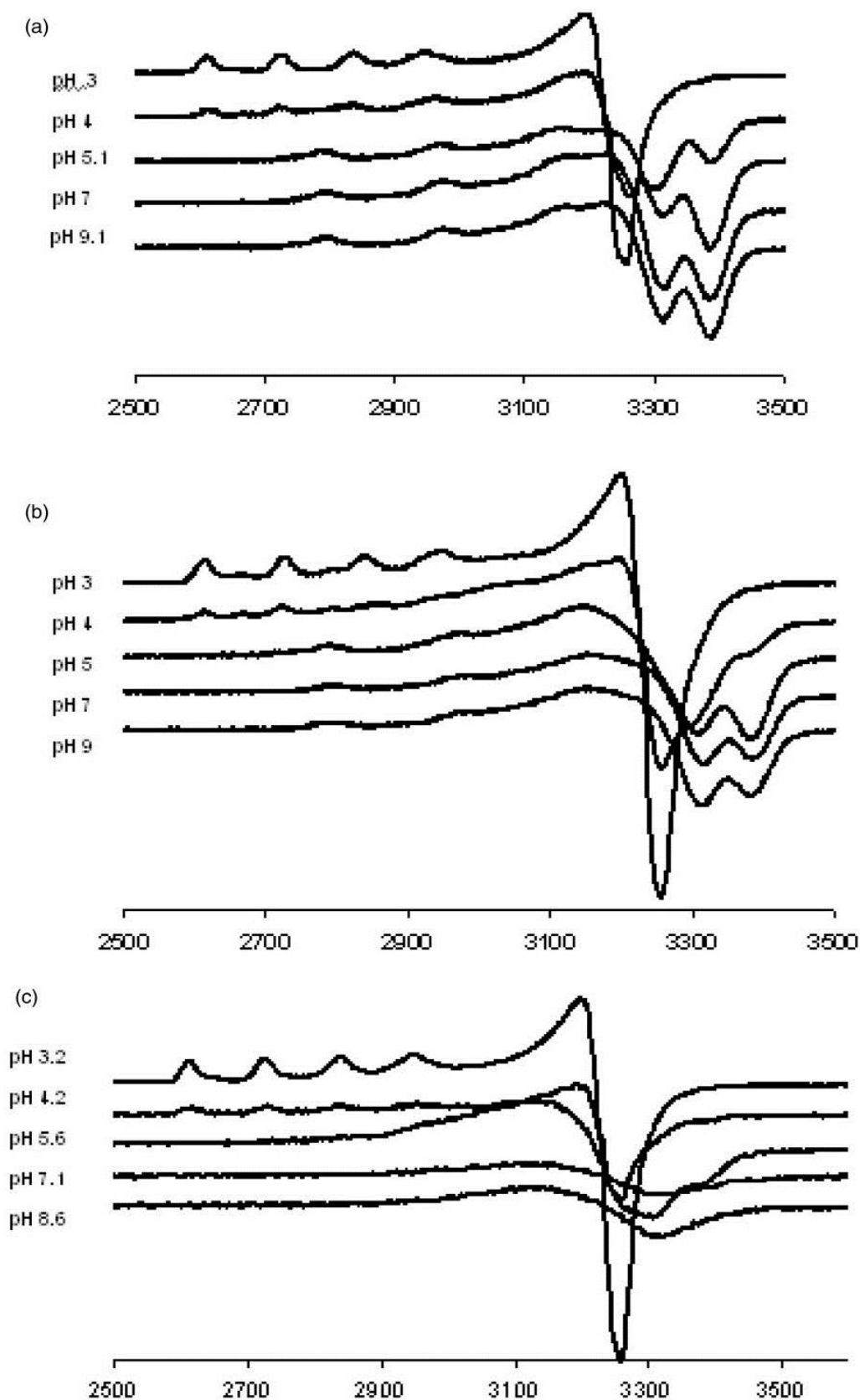


Figure 5. X-band EPR spectra recorded at 150 K of Cu(II)-H₃trenala solutions ($C_L = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): (a) $R=2$; (b) $R=1$ and (c) $R=0.5$.

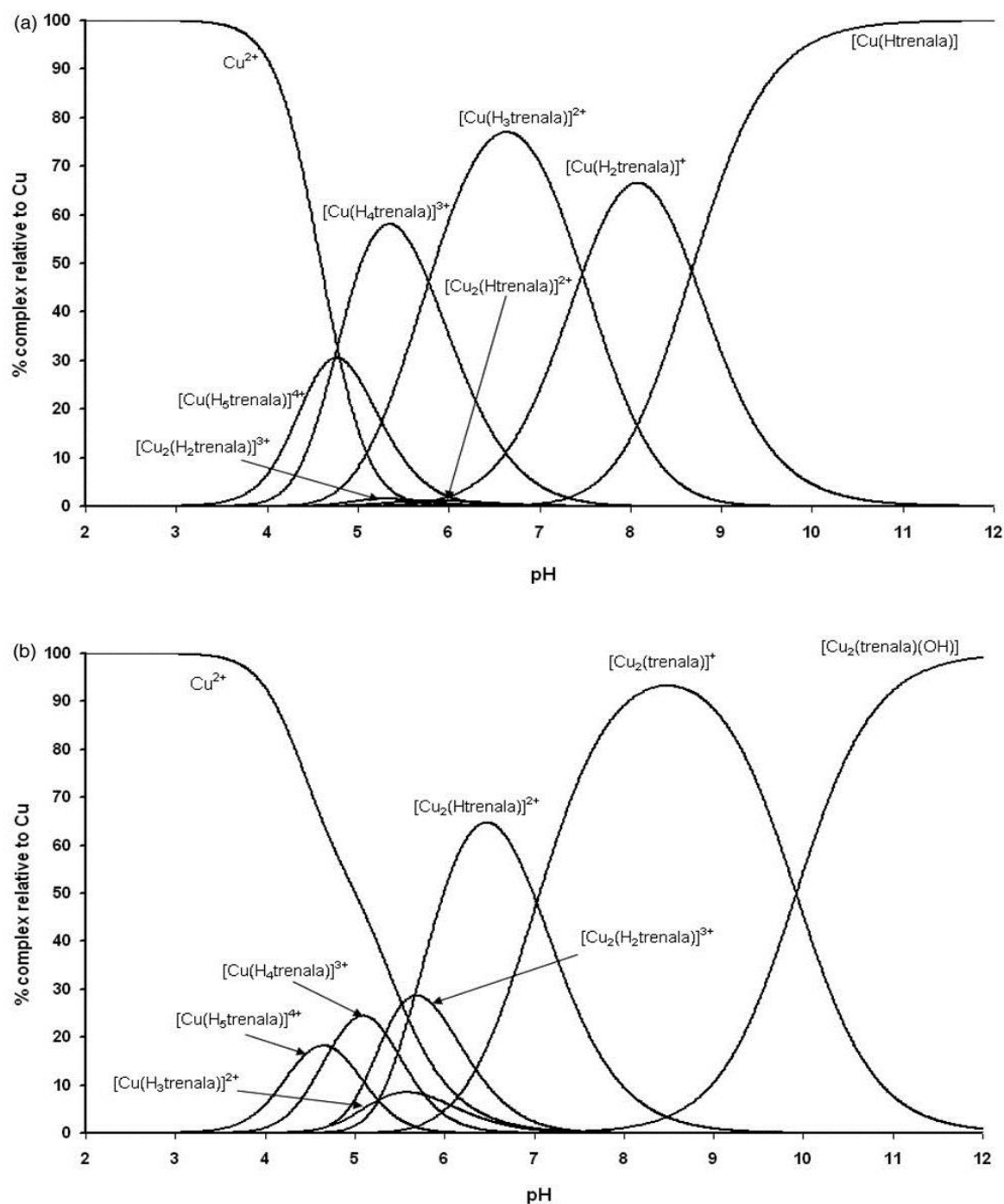


Figure 6. Distribution curves of the Cu(II)-H₃trenala system with $C_L = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: (a) $R = 2$ and (b) $R = 0.5$.

The stability constants of the nickel(II) complexes are reported in table 1 and distribution curves given in figure 9. The difference between the successive stability constants of Ni H₃trenala species, which are close to those of the ligand acidity constant (e.g. compare $\log \beta_{111} - \log \beta_{110}$ to $\text{p}K_{a2}$ and $\log \beta_{110} - \log \beta_{11-1}$ to $\text{p}K_{a3}$), indicate that two nitrogen atoms of the primary amine are not involved in metal

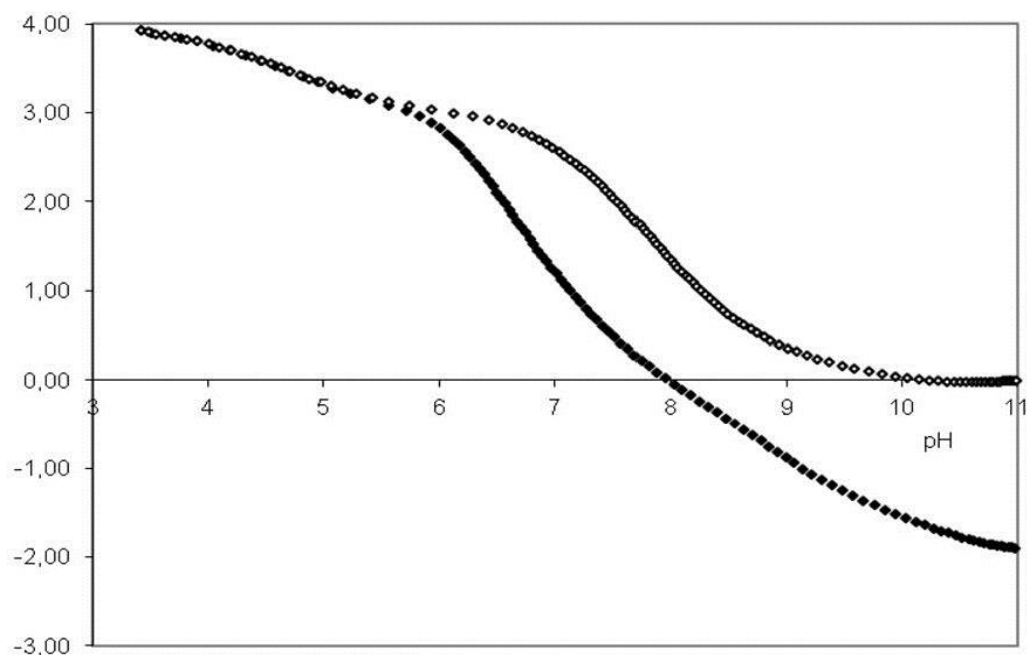


Figure 7. Average number of protons $\bar{n}$ bound per mole of $H_3trenala$ as a function of pH Ni- $H_3trenala$ solution (◇) ligand alone, (▲) $R=1$.

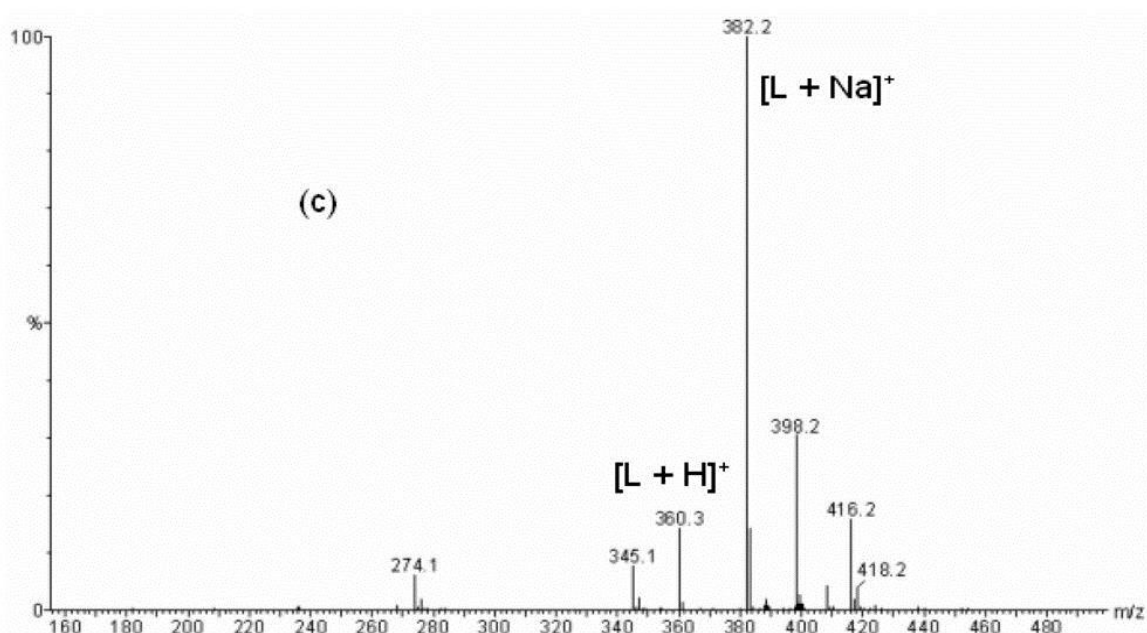


Figure 8. ESI-MS spectra from m/z 0 to 600 of Ni(II)- $H_3trenala$ solution with $C_L = C_{Ni} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($L = H_3trenala$).

coordination. This was corroborated by variable pH-UV-Vis studies showing the existence of only one absorbing species ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) over the pH range investigated. All these 1 : 1 complexes could have the same chromophore whatever the protonation state of the ligand.

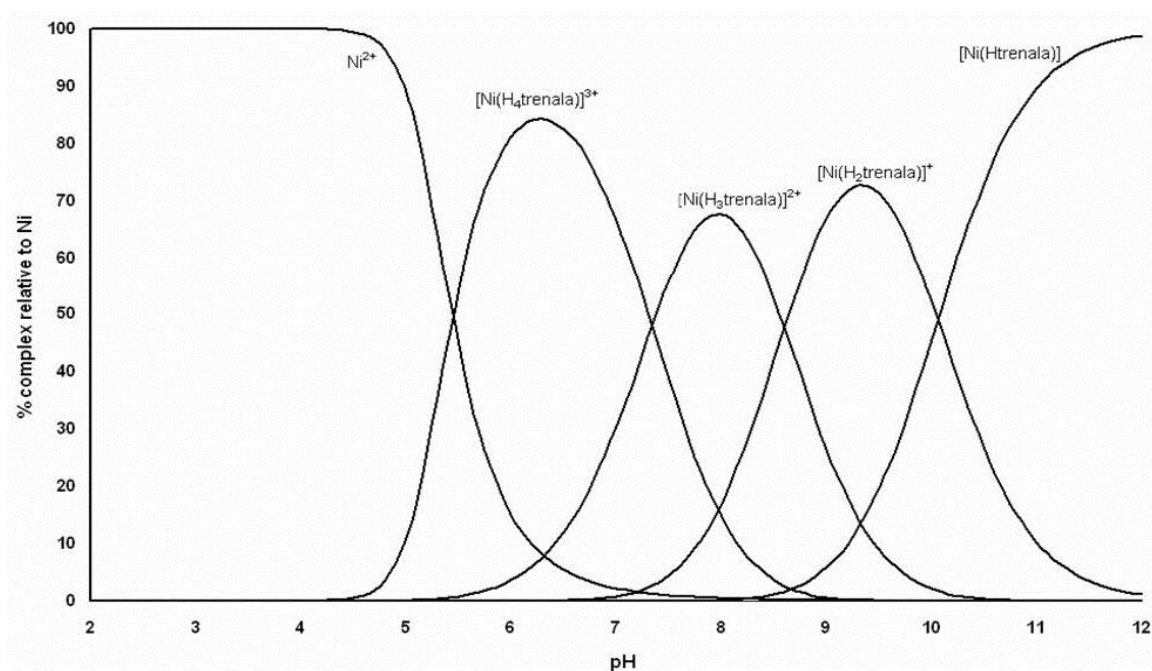


Figure 9. Distribution curves of the Ni(II)–H₃trenala system with $C_L = C_{Ni} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Table 2. Electronic and EPR data for copper(II) and nickel(II) complexes.

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$
[Cu(H ₅ trenala)] ⁴⁺	554 (103)	2.35	2.07	140
[Cu(H ₄ trenala)] ³⁺	580 (127)			
[Cu(H ₃ trenala)] ²⁺	584 (146)			
[Cu(H ₂ trenala)] ⁺	570 (140)			
[Cu(Htrenala)]	568 (148)			
[Cu ₂ (Htrenala)] ²⁺	605 (222)	–	–	–
[Cu ₂ (trenala)] ⁺	577 (306)	–	–	–
[Cu ₂ (trenala)(OH)]	583 (255)	–	–	–
[Ni(H ₄ trenala)] ³⁺	450 (150)	–	–	–

Metal complex structures in aqueous solution. In order to probe the solution structures of these complexes, electronic and EPR spectra have been investigated. The electronic spectra of copper complexes, computed from the spectrophotometric titrations, show only one d–d transition in the visible region; the spectrum of [Cu(H₅trenala)]⁴⁺, formed in a proportion less than 25%, is determined with lower accuracy. The λ_{max} value and the corresponding molar extinction coefficient for these complexes as well as their EPR parameters are given in table 2. The EPR parameters for [Cu(H₅trenala)]⁴⁺ and [Cu(H₄trenala)]³⁺ are determined from the Cu²⁺–H₃trenala system with $R = 1$ at pH 4 (figure 5a). For both complexes, the relatively low $A_{\parallel}$ value and the high value of the empirical factor $f = g_{\parallel}/A_{\parallel}$ which exceeds 135 are indicative of a strong tetragonal distortion [24, 25]. Above pH 5, refinement of EPR spectra of [Cu(H₃trenala)]²⁺, [Cu(H₂trenala)]⁺, and [Cu(Htrenala)] lead to identical parameters (figure 5a and b), indicating that these complexes could have similar coordination mode and geometry.

The larger value of $A_{\parallel}$ compared to that of $[\text{Cu}(\text{H}_5\text{trenala})]^{4+}$ and $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{trenala})]^{3+}$ could be indicative of a distorted square-pyramidal geometry and strong in-plane ligand strength [26]. The symmetrical shape of the bands and the ε value of the electronic spectra as well as EPR parameters of these complexes are in agreement with those observed for copper(II) peptide complexes [27, 28].

The weak variation of λ_{max} in the electronic spectra and the same EPR parameters for the three different species show that the formation of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{trenala})]^+$ and $[\text{Cu}(\text{Htrenala})]$ species from $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{trenala})]^{2+}$ corresponds to deprotonation of the non-coordinated amine nitrogen atoms and/or a coordinated water molecule. This is corroborated by the difference between their stability constant ($\log \beta_{110} - \log \beta_{11-1}$) and ($\log \beta_{110} - \log \beta_{11-2}$). The electronic spectra of the dinuclear species are very similar to those of mononuclear $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{trenala})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{trenala})]^+$, and $[\text{Cu}(\text{Htrenala})]$ species, which seems to indicate that the chromophore and the geometry around the metal for these species are the same.

In the visible region, Ni $\text{H}_3\text{trenala}$ complexes display a broad band centered at 450 nm to the d–d transition with an extinction coefficient of *ca* $150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, which is typical of a yellow diamagnetic Ni(II) complex and can be related to a $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}, ^1B_{1g}$ transition [29] observed for other square-planar [30, 31] or square-pyramidal [32] nickel(II) complexes.

4. Conclusion

A tripodal-based alanine ligand ($\text{H}_3\text{trenala}$) has been synthesized and characterized. The potentiometric results reveal that only four of the seven nitrogen sites of the ligand could be protonated in aqueous solution giving $[\text{H}_7\text{trenala}]^{4+}$, $[\text{H}_6\text{trenala}]^{3+}$, $[\text{H}_5\text{trenala}]^{2+}$, and $[\text{H}_4\text{trenala}]^+$. The ligating properties of the ligand with metal ions, in aqueous solution, show affinity of $\text{H}_3\text{trenala}$ toward Cu^{2+} and Ni^{2+} , forming relatively stable complexes. The potentiometric and variable pH spectrometry techniques (UV-Vis, EPR, and ESI-MS) of the metal(II)- $\text{H}_3\text{trenala}$ systems show formation of a series of complexes with variable stoichiometry $[\text{Cu}(\text{H}_5\text{trenala})]^{4+}$, $[\text{M}(\text{H}_4\text{trenala})]^{3+}$, $[\text{M}(\text{H}_3\text{trenala})]^{2+}$, $[\text{M}(\text{H}_2\text{trenala})]^+$, $[\text{M}(\text{Htrenala})]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ and Ni^{2+}), $[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{trenala})]^+$, $[\text{Cu}_2(\text{trenala})(\text{OH})]$; the two complexes isolated in the solid state are the dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{Htrenala})(\text{OH}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Cu}_2(\text{trenala})(\text{OH}_2)_4]\text{ClO}_4$ complexes as shown by IR, EPR, and mass spectrometry measurements.

Acknowledgments

We are grateful to D. Harakat (Université de Reims, France) for mass spectroscopy analyses. We thank P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca for free use of the Hyss program (distribution curves).

References

- [1] R.M. Burger. *Struct. Bond.*, **97**, 287 (2000).
- [2] S.E. Wolkenberg, D.L. Boger. *Chem. Rev.*, **102**, 2477 (2002).
- [3] J.W. Peters, M.H. Stowell, M. Soltis, M.G. Finnegan, M.K. Johnson. *Biochemistry*, **36**, 1183 (1997).
- [4] K.M. Kobayashi, S. Shimizu. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **4**, 95 (2000).
- [5] D.H. Petering, R.W. Byres, W.E. Antholine. *Chem. Biol. Interact.*, **73**, 133 (1990).
- [6] J. Stubbe, J.W. Kozarich. *Chem. Rev.*, **87**, 1107 (1987).
- [7] Y. Sigura, T. Takita, H. Umezawa. *Met. Ions Biol. Syst.*, **19**, 81 (1985).
- [8] C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gerard, S. Brandes, A. Tabard, J.P. Barbier. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 900 (2003).
- [9] C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gerard, S. Brandes, A. Tabard, J.P. Barbier. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2660 (2002).
- [10] A. Mohamadou, C. Gerard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3320 (2001).
- [11] D. Perrin, W.L.F. Armarego, R.D. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edn, Pergamon, Oxford (1988).
- [12] M. Senso in Isopro 3.0 MS/MS software, Isotopic Abundance Simulator Version 3.0, National High Magnetic Field Laboratory, Sunnyvale, CA, USA.
- [13] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca. *Talanta*, **43**, 1739 (1996).
- [14] A.L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca. *Coord. Chem. Rev.*, **184**, 311 (1999).
- [15] M. Griffin, A. Muys, C. Noble, D. Wang, C. Eldershaw, K.E. Gates, K. Burrage, G.R. Hanson. *Mol. Phys. Rep.*, **26**, 60 (1999).
- [16] H. Sigel, R.B. Martin. *Chem. Rev.*, **82**, 385 (1982).
- [17] J.D. Roberts, M.C. Caserio. *Basic Principles of Organic Chemistry*, p. 674, Benjamin, New York (1965).
- [18] T. Miyazawa, T. Shimanouchi, S. Mizushima. *J. Chem. Phys.*, **29**, 611 (1958).
- [19] B.J. Hathaway, D.E. Billing. *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 143 (1970).
- [20] R. Fersht. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3504 (1971).
- [21] R.B. Martin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 793 (1972).
- [22] A. Mohamadou, C. Gérard. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3320 (2001).
- [23] Standard Reference Database 46 in Critically Selected Stability Constants, version 5 (1995). <Webook.nist.gov>.
- [24] U. Sakaguchi, A.W. Addison. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 600 (1979).
- [25] J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, J. Livage, C. Sanchez. *Inorg. Chem.*, **23**, 3387 (1984).
- [26] R. Fersht. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3504 (1971).
- [27] I. Sovago, D. Sanna, A. Dessi, K. Varnagy, G. Micera. *J. Inorg. Biochem.*, **63**, 99 (1996).
- [28] N.V. Nagy, T. Szabo-Planka, G. Tircso, R. Kiraly, Z. Arkosi, A. Rockenbauer, E. Brucher. *J. Inorg. Biochem.*, **98**, 1655 (2004).
- [29] D.J. MacDonald. *Inorg. Chem.*, **6**, 2269 (1967).
- [30] L. Fabbrizzi, L. Montagna, A. Poggi, T.A. Kaden, L.C. Siegfried. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2631 (1987).
- [31] A. Urfer, T.A. Kaden. *Helv. Chim. Acta*, **77**, 23 (1994).
- [32] O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, S. Durmus, I. Svoboda, H. Fuess. *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 295 (2003).

SYNTHESE DES RESULTATS

Cette étude nous a permis de mettre au point différentes voies de synthèse d'un nouveau ligand tripode dérivé de la (L)-alanine ($H_3trenala$). Ce dernier aura été caractérisé selon différentes méthodes physicochimiques.

Les analyses potentiométriques ont mis en évidence la protonation en milieu acide des fonctions amines terminales et de l'atome d'azote central de la base tren. Les constantes de formation de ces espèces protonées ($[H_7trenala]^{4+}$, $[H_6trenala]^{3+}$, $[H_5trenala]^{2+}$, et $[H_4trenala]^+$) ont été déterminées, ce qui a permis d'en déduire les constantes d'acidité correspondantes.

Les propriétés complexantes du ligand $H_3trenala$ en solution aqueuse montrent une affinité pour les ions métalliques cuivre(II) et nickel(II), avec lesquels il forme des complexes stables.

Les études par potentiométrie et spectrophotométrie, ont permis de mettre en évidence les espèces :

- Mononucléaires : $[Cu(H_5trenala)]^{4+}$, $[M(H_4trenala)]^{3+}$, $[M(H_3trenala)]^{2+}$, $[M(H_2trenala)]^+$, $[M(Htrenala)]$ ($M=Cu^{2+}$ et Ni^{2+})
- Dinucléaires : $[Cu_2(Htrenala)]^{2+}$, $[Cu_2(trenala)]^+$, $[Cu_2(trenala)(OH)]$

Les constantes de formation de toutes ces espèces ont été déterminées.

Deux complexes dinucléaires de cuivre(II) ont pu être isolés et caractérisés à l'état solide. $[Cu_2(Htrenala)(OH_2)_4](ClO_4)_2$ et $[Cu_2(trenala)(OH_2)_4]ClO_4$.

Les complexes dinucléaires et mononucléaires de cuivre(II) avec le ligand $H_3trenala$ ont été testés pour déterminer leurs potentialités catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation du di-*tert*-butylcatéchol en di-*tert*-butylquinone. Ces tests ont montré que l'activité de ces complexes est plus faible que celle du complexe de référence, l'acétate de cuivre(II).

Au regard des résultats de catalyse de la réaction de catécholase, une réorientation du sujet de thèse a été envisagée.

Ainsi, afin de mettre à profit ce travail sur les propriétés chélatantes des acides aminés vis-à-vis des cations métalliques et d'aborder une optique de chimie « verte », nous nous sommes orientés vers la conception de familles de liquides ioniques hydrophobes, dérivés d'acides aminés, pour des applications dans l'extraction liquide-liquide des cations métalliques contenus dans l'eau.

CHAPITRE 2

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
LIQUIDES IONIQUES HYDROPHOBES
DERIVES D'ESTER DE GLYCINE-BETAINE :
APPLICATION A L'EXTRACTION DES
CATIONS METALLIQUES.**

Dans ce chapitre, après un état de l'art, nous décrirons les travaux effectués sur les liquides ioniques hydrophobes dérivés d'acide aminé, leurs synthèses et caractérisations, ainsi que leur application à l'extraction et dés extraction des cations métalliques de phases aqueuses.

I. Introduction

Les liquides ioniques sont des solvants constitués d'ions, le plus souvent par l'association d'un cation organique et d'un anion inorganique. Ces liquides ioniques (LIs) sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100°C (valeur fixée arbitrairement en référence à la température d'ébullition de l'eau). Un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante.

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fût synthétisé par Walden et collaborateurs [52] en 1914 durant la première guerre mondiale, en recherchant de nouveaux explosifs. A cette époque, cette découverte n'a suscité que peu l'intérêt de la communauté scientifique. Ce n'est que 40 années plus tard que le premier brevet faisant apparaître des liquides ioniques fût déposé [53]. En effet, Hurley et collaborateurs [54] ont mis au point la première synthèse de liquides ioniques à base d'anions chloroaluminates permettant l'électrodéposition de l'aluminium à basse température. Durant les années 1970 et 1980, ces liquides ioniques ont principalement été utilisés en électrochimie pour des applications en électrodéposition. Néanmoins ils présentaient un inconvénient majeur : leur sensibilité à l'eau et leur tendance à l'hydrolyse. Ceci a contribué à ouvrir de nouveaux champs de recherche pour élaborer des liquides ioniques non hydrolysables. C'est dans ce contexte que Wilkes et collaborateurs [55] ont synthétisé le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (Cmim-BF₄).

Ces travaux marquent le début d'un intérêt croissant pour les liquides ioniques, aussi bien pour les aspects fondamentaux, que pour leur utilisation dans des procédés industriels. Très rapidement, des liquides ioniques dérivés de cations dialkylimidazoliums ont été développés en faisant varier aussi bien la nature des substituants sur le cation imidazolium que celle du contre-anion. D'autres synthons cationiques et anioniques ont été conçus pour pouvoir élaborer des nouveaux liquides ioniques. A ce jour, plusieurs centaines, voire plusieurs milliers, d'associations cation/anion ont été décrites au travers des publications scientifiques. On estime que ces combinaisons pourront atteindre le nombre vertigineux de 10¹⁸, ce qui laisse entrevoir des modularités importantes en termes de propriétés recherchées pour ces composés. Ces solvants, d'un nouveau type, ont ouvert des voies nouvelles dans les domaines de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation et de l'électrometallurgie [56-63].

II. Constitution des liquides ioniques

Les cations organiques sont généralement dissymétriques et assez volumineux. Ils appartiennent le plus souvent aux familles suivantes : ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (Figure 7).

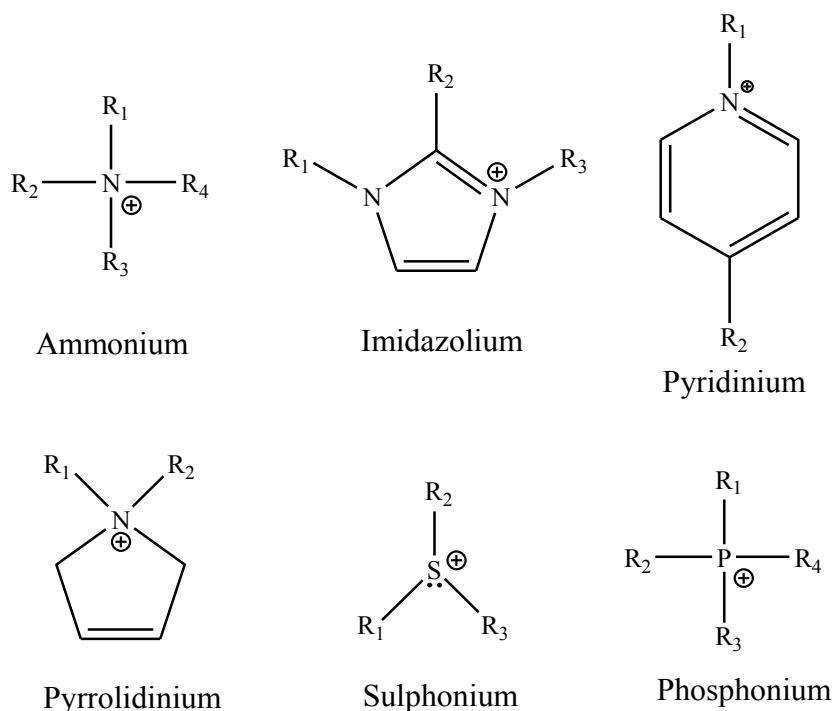


Figure 7 : Synthons cationiques constitutifs des liquides ioniques

Parmi les cations les plus utilisés, on trouve les ions imidazoliums di-alkylés. Lorsque le substituant alkyle porte un groupement coordonnant tels que amines [64], alcools ou éthers [65, 66], acides carboxyliques ou esters [67], thiols [68] ou encore nitriles [69, 70], cela permet de générer des liquides ioniques possédant des propriétés complexantes vis-à-vis des métaux. Ce type de liquides ioniques, appelé liquide ionique à tâche spécifique (Task Specific Ionic Liquid (TSIL)), possède des applications importantes dans les domaines de l'extraction liquide-liquide [71] et de la catalyse [72].

Les anions associés peuvent être organiques ou inorganiques. Les anions inorganiques communément utilisés sont le tétrafluoroborate (BF_4^-) et l'hexafluorophosphate (PF_6^-). Parmi les anions organiques, les composés fluorés tels que le trifluoroacétate (CF_3CO_2^-), le trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-) et le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ sont intéressants, notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques sont fréquemment utilisés pour leur stabilité thermique et leur faible pouvoir coordonnant (Figure 8).

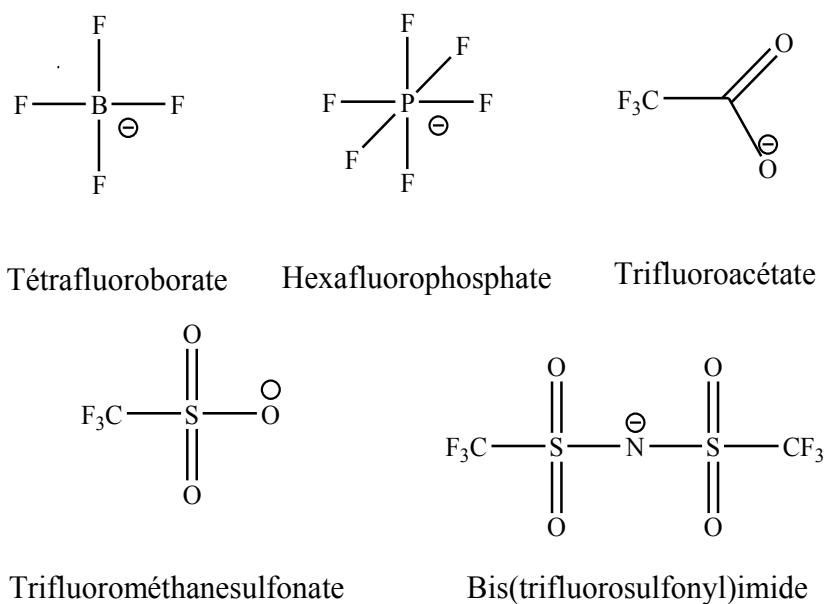
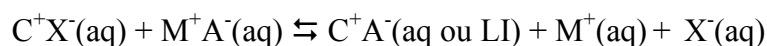


Figure 8 : Anions couramment employés pour générer des liquides ioniques

II-1) Synthèse et purification des liquides ioniques

La méthode générale pour l'élaboration des liquides ioniques consiste à synthétiser dans un premier temps un sel halogéné du cation organique et de procéder, dans un second temps, à une réaction de métathèse anionique avec un sel de l'anion constitutif du liquide ionique selon le schéma réactionnel suivant :



La procédure de purification comporte généralement les étapes suivantes : dissolution du liquide ionique dans un solvant organique suivie de plusieurs lavages à l'eau et séchage sur Na_2SO_4 ou MgSO_4 , puis évaporation du solvant organique. La purification sera d'autant plus aisée que la différence d'affinité pour le cation organique entre l'anion constitutif du liquide ionique et l'halogénure du sel de départ sera élevée.

II-2) Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

De nombreux travaux se sont focalisés sur la compréhension des relations entre la structure du liquide ionique et ses propriétés physico-chimiques [73-75]. Des approches de types QSAR, QSPR et d'additivité de groupements ont été mises en œuvre pour permettre l'établissement de relations structure-activité dans le but d'obtenir des données prédictives permettant d'améliorer le design d'un liquide ionique pour une application donnée. Les différents enseignements sur ces relations structure-propriétés, obtenus principalement avec les liquides ioniques de type alkylimidazolium, sont décrits ci-après.

II-2.1) Point de fusion

La température de fusion est influencée par la répartition des charges sur les ions, la formation éventuelle de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Il est néanmoins difficile d'établir des corrélations précises entre la structure du liquide ionique et le point de fusion dans la mesure où de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature sont déterminés avec une incertitude importante. Ceci est en partie dû à l'existence d'un phénomène de surfusion [74], mis en évidence par Ngo et collaborateurs [73-75] sur de nombreux liquides ioniques contenant le cation imidazolium. Quelques tendances sont néanmoins observées : plus l'asymétrie du cation est importante, plus la valeur du point de fusion diminue. A titre d'exemple, l'allongement de la chaîne carbonée des substituants alkyles du cation imidazolium conduit à la diminution du point de fusion.

L'effet de la nature de l'anion sur la température de fusion est plus difficile à expliquer. On note toutefois qu'avec les liquides ioniques de type alkylimidazolium associé aux anions triflates (TfO^-) ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-), les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation des charges sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène [76].

II-2.2) Stabilité thermique

Les liquides ioniques de type alkylimidazolium [74] présentent la séquence de température de décomposition en fonction de l'anion associé suivante :



Les stabilités thermiques des liquides ioniques sont relativement élevées. En effet, il est possible de les chauffer, pour la plupart, jusqu'à 200-250°C sans observer de dégradation du liquide ionique.

II-2.3) Densité

La majorité des liquides ioniques ont une densité supérieure à celle de l'eau, généralement comprise entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. Dans le cas des liquides ioniques de type alkylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [77]. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium provoque également une diminution de la densité [78]. Pour un cation donné, la densité augmente avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion.

II-2.4) Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement plus visqueux que les solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, à 25°C, l'eau, l'éthylène glycol et le glycérol ont des viscosités respectives de 0.89, 16.1 et 934 mPa.s (1 mPa.s = 1 cP).

La viscosité des liquides ioniques est principalement due à leur capacité à former des liaisons hydrogène et à la force des interactions de Van Der Waals [79]. Ainsi, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée d'un substituant alkyl induit une augmentation de la viscosité due à l'augmentation des interactions intermoléculaires attractives de Van Der Waals [73, 77]. Pour un cation donné, la viscosité est d'autant plus faible que la charge de l'anion est délocalisée ; elle diminue dans le sens $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$.

II-2.5) Toxicité et biodégradabilité

La toxicité des liquides ioniques est pour l'instant mal connue, bien que des études aient été menées afin d'établir leurs propriétés toxicologiques [80-83]. Thuy Pham et collaborateurs [84] ont répertorié une grande partie des études toxicologiques menées sur les liquides ioniques. Il en ressort plusieurs conclusions.

La toxicité des liquides ioniques augmente avec leur caractère non biodégradable. Pour les liquides ioniques de type alkyylimidazolium il a été démontré que la toxicité de ces composés croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. D'une manière générale, l'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité tout en augmentant leur biodégradabilité. Pour les composés aromatiques, la biodégradabilité diminue avec le nombre d'atomes d'azote présent dans le cycle. Dans ces conditions, les cations pyridiniums sont davantage biodégradables que les cations imidazoliums.

L'anion a un effet moindre sur la toxicité du liquide ionique avec toutefois une exception dans le cas des anions NTf_2^- qui possèdent un impact toxicologique significatif sur l'environnement.

II-2.6) Comportement vis-à-vis d'autres solvants

- Solubilité dans l'eau :

Le caractère hydrophobe ou hydrophile d'un liquide ionique est un paramètre important pour les processus de solvation. Pour les liquides ioniques dérivés d'alkylimidazoliums, leur solubilité est principalement dirigée par la nature de l'anion et par la longueur de la chaîne alkyle greffée.

Qualitativement, le tableau suivant peut être donné à titre d'exemple.

Liquide ionique		Solvant				
		Eau	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	n-Hexane
Emim (éthylméthylimidazolium)	PF₆⁻	M	M	-	M	I
	CH₃SO₃⁻	M	-	M	M	-
	CF₃SO₃⁻	I	-	-	-	-
	NTf₂⁻	I	M	M	-	-
Bmim (butylméthylimidazolium)	Cl⁻	M	-	-	-	-
	I⁻	M	-	-	-	-
	PF₆⁻	I	M	-	M	I
	BF₄⁻	M	M	M	I	I
	CH₃SO₃⁻	M	-	M	M	-
	CF₃SO₃⁻	I	M	M	-	-
	NTf₂⁻	I	M	M	-	-

Tableau 1 : Miscibilité des LIs dans l'eau et dans d'autres solvants [85] (M=miscible, I=immiscible)

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques [86]. Cammarata et collaborateurs [87] ont établi que les molécules d'eau absorbées forment des microdomaines à l'intérieur de la phase liquide ionique, pour des concentrations comprises entre 0.2 et 1.10⁻³ mol.L⁻¹. Ces microdomaines sont stabilisés par les liaisons hydrogène intermoléculaires entre les molécules d'eau et l'anion du liquide ionique. En effet, l'eau peut se retrouver sous la forme de petits agrégats lui permettant d'agir comme un co-solvant différent du liquide ionique. La force des liaisons hydrogène entre l'anion constitutif du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre PF₆⁻ < BF₄⁻ < NTf₂⁻ < NO₃⁻.

- Solubilité dans les solvants organiques :

De manière générale, plus un solvant organique est polaire, plus il dissout le liquide ionique. Les liquides ioniques sont donc miscibles dans les alcools à courte chaîne, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile. La nature de l'anion peut accentuer ou non la miscibilité du liquide ionique dans les solvants apolaires tels que les alcanes, le dioxane, le toluène ou l'éther [58, 73].

Cette étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques nous montre que ces composés possèdent des propriétés intéressantes, modulables par l'association judicieuse du synthon cationique et de l'anion. Ainsi, ces liquides ioniques peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, comme le montre la figure suivante, et plus particulièrement dans l'extraction liquide-liquide et le recyclage des radionucléides.

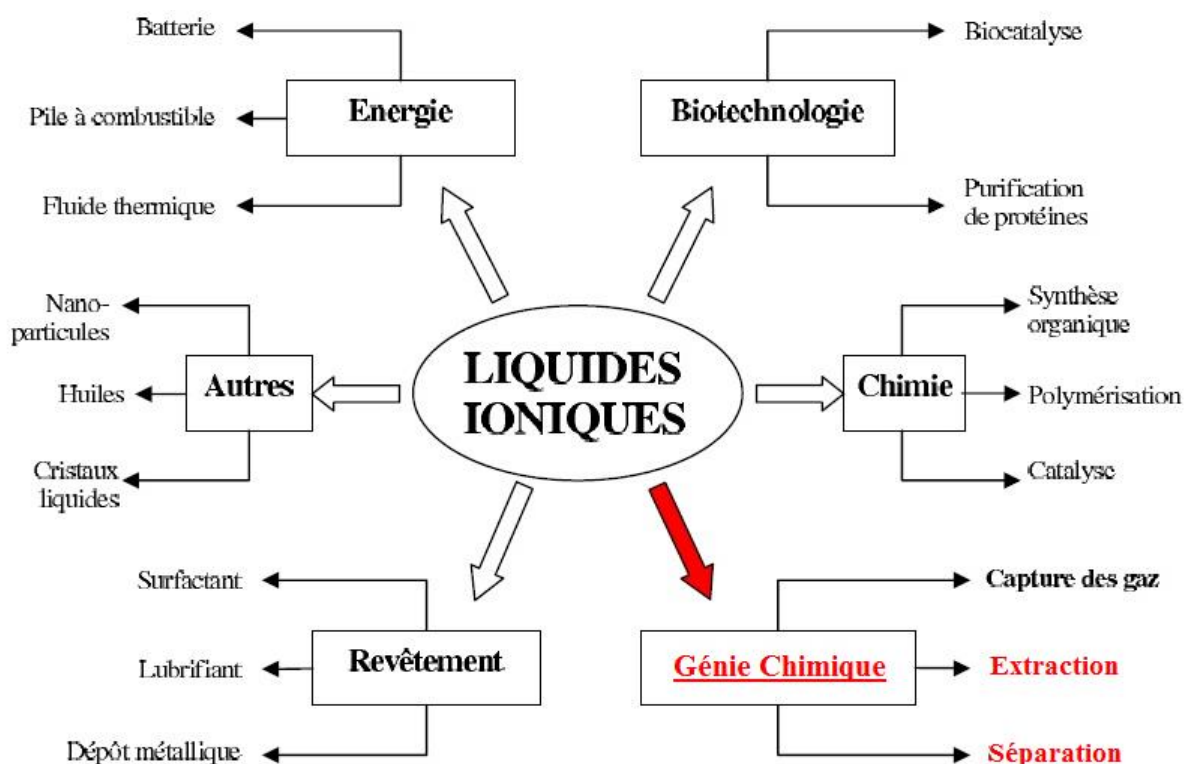


Figure 9 : Domaines d'utilisation des Liquides Ioniques

III. Liquides ioniques en synthèse organique

III-1) Aspects généraux

La modularité importante des liquides ioniques leur a permis d'acquérir une place de choix en synthèse organique ces deux dernières décennies. Ils sont utilisés majoritairement en tant que solvant, car ils présentent de nombreux avantages pour cette application [58] :

- Ce sont des bons solvants à la fois pour les molécules organiques et inorganiques. Ils permettent donc de rassembler dans une même phase des composés immiscibles entre eux. De plus, les liquides ioniques sont considérés comme non-inflammables et peu volatils, donc ils permettent ainsi la conception de procédés plus respectueux de l'environnement et de la santé des opérateurs.
- Les ions composants les liquides ioniques possèdent des propriétés de coordination faibles, ce qui leur confère les propriétés des solvants polaires mais peu coordinants.
- Leur non-miscibilité dans certains solvants organiques, y compris dans l'eau, permet la conception de systèmes biphasiques.

- La non-volatilité des liquides ioniques permet de concevoir des procédés sous vide poussé sans risque d'évaporation du solvant.
- Les liquides ioniques ont une aptitude élevée à solubiliser des composés organométalliques, ce qui leur confère toute une gamme d'applications en catalyse.
- La miscibilité du CO₂ supercritique dans de nombreux liquides ioniques permet de concevoir des procédés d'extraction efficace pour récupérer les produits de synthèse et régénérer le liquide ionique.

Les propriétés de solvation particulières des liquides ioniques peuvent être mises à profit pour adapter des stratégies permettant la récupération aisée des produits de réaction. Deux cas sont envisageables :

- Si la solubilité du produit dans les liquides ioniques est nulle ou faible, le produit sera séparé par dissolution dans un solvant organique et récupéré par décantation. Cette technique, adaptée particulièrement aux produits apolaires, permet de recycler le système catalytique (catalyseur/LI).
- Si les produits de réaction présentent une miscibilité partielle ou totale avec les liquides ioniques, la distillation, bien que coûteuse en énergie, est une méthode efficace de récupération des produits en fin de réaction. Malheureusement, cette technique n'est adaptée qu'aux composés volatiles et implique la stabilité thermique du système catalytique. L'extraction par un solvant organique peu miscible avec les liquides ioniques, ou l'utilisation de systèmes triphasique LI/Eau/Solvant organique, sont envisageables dans ce cas.

En catalyse, l'utilisation de liquides ioniques présente de nombreux avantages, aussi bien pour le recyclage du catalyseur que pour la séparation des produits de réaction.

L'utilisation des liquides ioniques en tant que solvants de réaction soulève cependant certains problèmes : le manque de données toxicologiques, le prix de revient élevé, une viscosité importante et une faible solubilité des gaz.

Dans la littérature, les liquides ioniques sont aussi présentés comme des catalyseurs pour des réactions en chimie organique. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter des exemples de réactions chimiques utilisant les liquides ioniques en tant que solvant et/ou catalyseur.

III-2) Hydroformylation d'alcènes

L'hydroformylation des alcènes pour former des aldéhydes ou des cétones a été l'une des premières utilisations des liquides ioniques en synthèse organique : Parshall [88] a réalisé l'hydroformylation de l'éthène dans le trichlorostannate de tétraéthylammonium (fusible à 78°C) et Wasserscheid [89] a décrit l'hydroformylation du 1-octène dans le Bmim-SnCl₃,

liquide à température ambiante (Figure 10) ; les deux réactions sont catalysées par un complexe au platine.

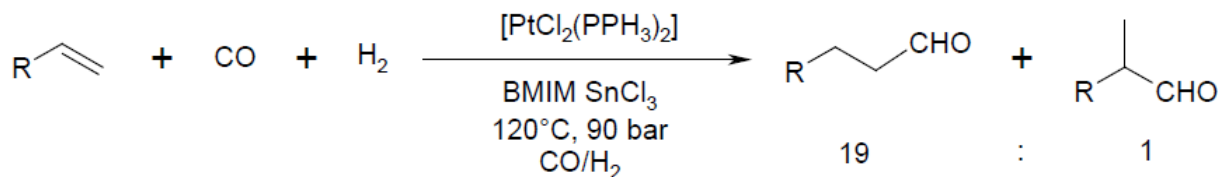


Figure 10 : Hydroformylation du 1-octène ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$) [89]

III-3) Hydrogénation des liaisons C=C

La propriété de certains liquides ioniques à dissoudre des composés organométalliques permet l'élaboration de réactions chimiques dans des milieux polaires et faiblement coordinants. Dans ces conditions, la forte solubilité de l'hydrogène dans les liquides ioniques permet l'hydrogénation de doubles liaisons C=C catalysée par des métaux de transition.

Chauvin et collaborateurs [90] ont décrit les réactions d'hydrogénation du 1,3-cyclohexadiène en cyclohexène dans le Bmim-SbF₆ et du 1-pentène dans l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Bmim-PF₆) en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Le rendement de la dernière réaction dans le liquide ionique est cinq fois plus élevé que celui obtenu dans l'acétone (Figure 11).

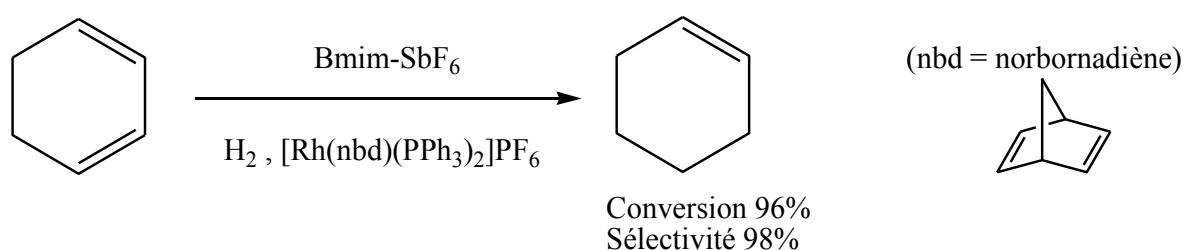


Figure 11 : Hydrogénation du 1,3-cyclohexadiène [90]

L'utilisation du CO₂ supercritique (CO₂ SC) [91, 92], dans le cas des réactions d'hydrogénation en milieu liquide ionique, permet d'extraire les produits de la réaction et par conséquent de recycler les liquides ioniques. L'hydrogénation d'oléfines dans le système LI/CO₂ SC (LI = Bmim-PF₆) permet de réutiliser jusqu'à 4 fois le catalyseur [91]. Les réactions d'hydrogénation asymétrique de l'acide tiglique (A) et d'un précurseur de l'ibuprofène (B) (Figure 12) ont été réalisées en utilisant un catalyseur au ruthénium. Dans les deux cas, l'utilisation du CO₂ SC permet la récupération du produit final après réaction.

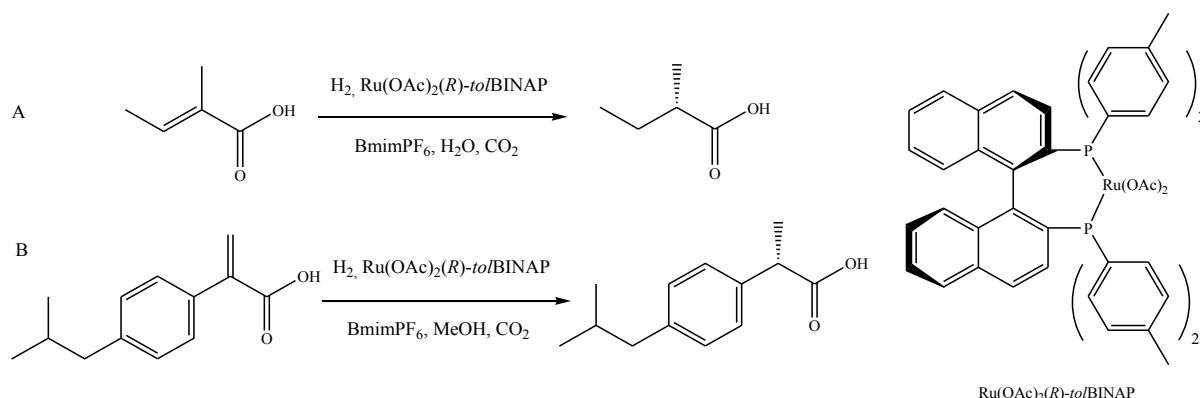


Figure 12 : Réactions d'hydrogénation asymétrique dans un système liquide ionique / CO₂ SC [93]

III-4) Réaction de Heck

La réaction de Heck est une condensation entre un alcène et un composé halogéné en présence d'un catalyseur au palladium.

Les travaux sur la réaction de Heck en milieu liquide ionique conduisent à la même conclusion que l'hydroformylation et l'hydrogénation : la sélectivité et le rendement de la réaction sont améliorés en présence de liquide ionique. Les premiers résultats montrent une grande efficacité des liquides ioniques pour la synthèse de (E)-butylcinnamates à partir de bromo-benzène et de butylacrylate [94]. Ces réactions ont été menées dans des bromures de tétraalkylammonium ou tétraalkylphosphonium (Figure 13).

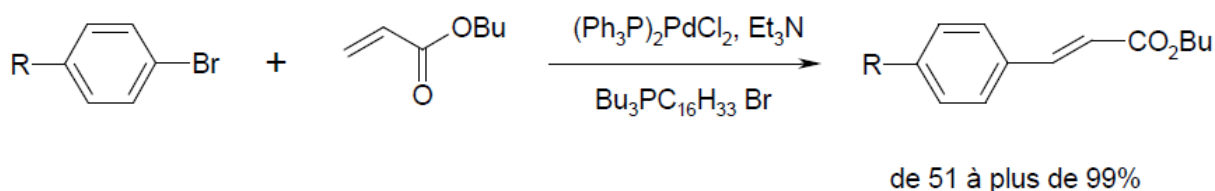


Figure 13 : Exemple de réaction de Heck (R=H, OMe, NO₂) [94]

Plus récemment, l'utilisation du bromure de tétrabutylammonium en tant que solvant pour la réaction entre le bromobenzène et le styrène catalysée par un complexe au palladium multiplie par 5 le rendement par rapport à l'utilisation du diméthylformamide dans les mêmes conditions [95].

III-5) Réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition mettant en jeu un diène et un diénophyle. Cette réaction, réalisée par Jaeger [96] en 1989 (Figure 14), montre que les liquides ioniques sont une solution de substitution du système LiClO₄-EtO₂ [97].

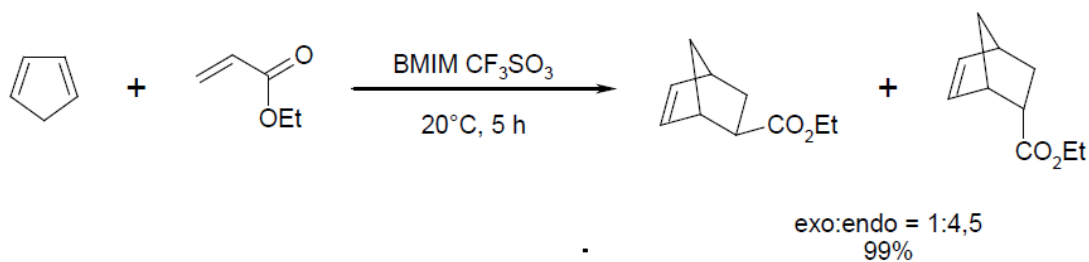


Figure 14 : Réaction de Diels-Alder en milieu liquide ionique [96]

III-6) Réaction de Friedel-Craft

Les réactions de Friedel-Craft, alkylation et acylation de composés aromatiques, ont été réalisées dans des liquides ioniques à base d'ions chloroaluminate [98] (Figure 15), avec des rendements supérieurs à ceux obtenus dans de nombreux solvants organiques classiques.

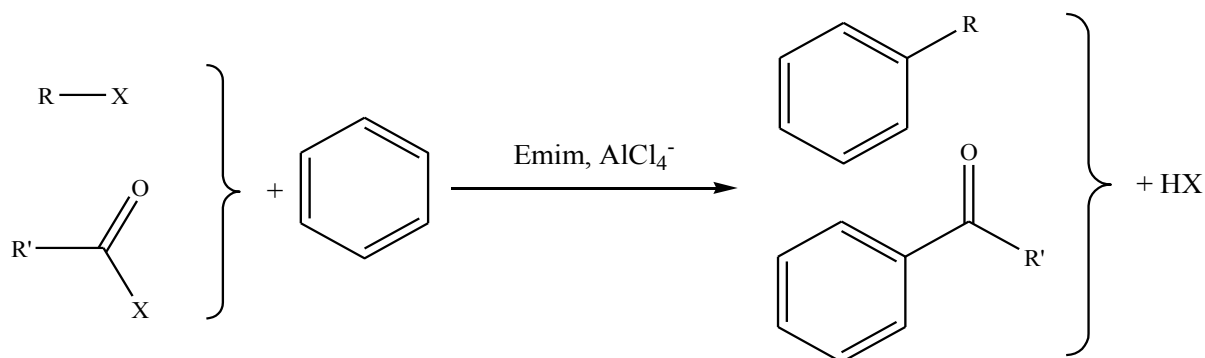
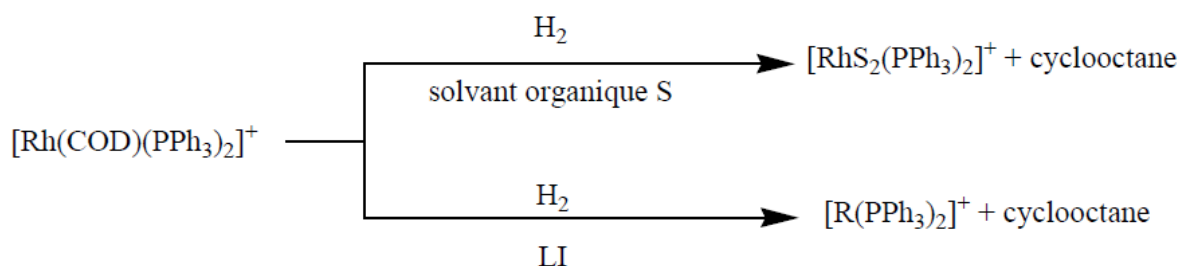


Figure 15 : Réactions de Friedel-Craft en milieu liquide ionique [98]

III-7) Réactivité spécifique en milieu liquide ionique

La transposition des réactions effectuée traditionnellement dans des solvants moléculaires, en milieu liquide ionique n'est pas si aisée. Les systèmes catalytiques possèdent une réactivité et une sélectivité propre en milieu liquide ionique, différente de celles connues dans des solvants moléculaires. Quelques études permettent néanmoins d'éclairer sur la spécificité de la réactivité en milieux liquides ioniques :

Chauvin [90] et Schrock [99] ont montré que le caractère non-coordonnant des liquides ioniques entraîne la formation d'intermédiaire « nu » lors de la réaction d'hydrogénation par des catalyseurs à base de rhodium, justifiant la plus grande activité du système catalytique dans les milieux liquides ioniques.



Daguenet [100] a montré que le caractère non-dissociant des liquides ioniques entraîne une chute de réactivité des catalyseurs à base de ruthénium (Figure 16). En effet, l'absence de traces d'eau rend les ligands chlorure du catalyseur inertes, inhibant ainsi la réaction.

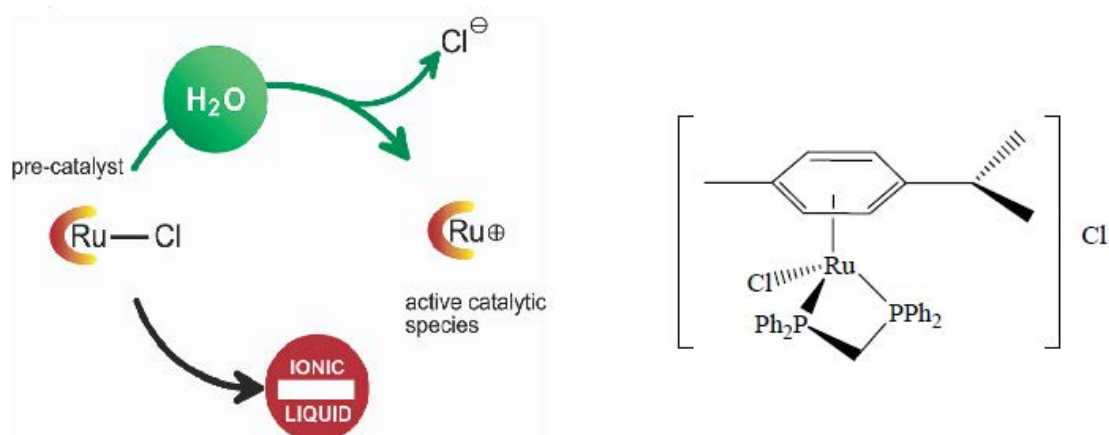


Figure 16 : Exemple de catalyseur au ruthénium et influence de l'eau [100]

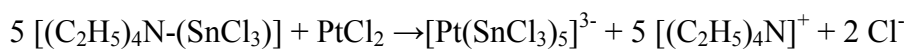
Comparativement aux solvants conventionnels, les différences observées en milieu liquide ionique peuvent s'expliquer par :

- Le caractère solvant inerte du liquide ionique :

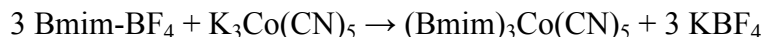
Le liquide ionique solubilise alors les réactifs et le système catalytique sans en modifier ni la nature ni la réactivité. C'est le cas pour les réactions d'hydrogénation [101], d'hydroformylation [102] et les réactions d'oxydoréduction [103].

- Le pouvoir chélatant du liquide ionique vis-à-vis du catalyseur :

Il a été démontré que dans les réactions d'hydrogénation [88] ou d'hydroformylation [104], les chlorostannates pouvaient réagir avec les catalyseurs à base de platine et générer un nouveau système catalytique, $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ ou $[\text{HPt}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$. Dans certains cas, l'utilisation de composés ioniques en milieu liquide ionique peut donner lieu à des réactions d'échanges et conduire à la formation *in situ* de nouvelles paires d'ions [105], comme par exemple :



ou



- Le rôle du liquide ionique en tant que co-catalyseur :

Dans certains cas, le liquide ionique peut non seulement générer le catalyseur de la réaction en particulier pour les réactions de substitution électrophile et de condensation mais aussi intervenir comme organocatalyseur pour les réactions de Diels-Alder.

Dans la réaction de dimérisation des oléfines par des catalyseurs à base de nickel, les anions chloroaluminates interviennent comme co-catalyseur, permettent d'éviter certaines réactions secondaires et d'immobiliser le catalyseur dans la phase liquide ionique [106].

IV. Liquides ioniques et extraction

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Plus récemment, on a tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés d'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives : la chromatographie en phase gazeuse et liquide et l'extraction liquide-liquide.

IV-1) Chromatographie en phase gazeuse

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité, leur polarité, leur viscosité élevée et leur non-inflammabilité, ont fait de ces composés des candidats de choix dans la recherche de nouvelles phases stationnaires pour la chromatographie en phase gazeuse. Les liquides ioniques présentent un intérêt double en tant que phase stationnaire, de par leur ambivalence. Certains liquides ioniques peuvent se comporter comme une phase apolaire et permettre la séparation de molécules faiblement polaires, et d'autres permettent la séparation des composés polaires [107]. De plus, l'importante solubilité des sélecteurs chiraux, tels que les cyclodextrines, dans les liquides ioniques a permis l'élaboration de phases stationnaires chirales à base de liquides ioniques pour la chromatographie en phase gazeuse.

IV-2) Chromatographie en phase liquide

Les liquides ioniques peuvent aussi être utilisés pour la chromatographie en phase liquide, aussi bien en tant que phase stationnaire qu'en tant que phase mobile. Néanmoins, leur viscosité importante peut constituer un frein à leur utilisation. Il est généralement

nécessaire de travailler à température élevée ou d'ajouter un co-solvant afin de réduire la viscosité à un niveau acceptable.

IV-3) Liquide ionique et extraction liquide- liquide

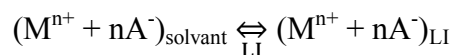
IV-3.1) Principe de l'extraction liquide liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agro-alimentaire [108]. L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides non miscibles. Généralement, on met en contact une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés), avec une seconde phase liquide, appelée solvant, qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat. En pratique l'utilisation de ce procédé requiert deux opérations successives :

- une mise en contact, souvent sous agitation, des deux phases liquides durant un temps suffisant pour atteindre l'état d'équilibre et pendant lequel les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient) de distribution donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
- une séparation des deux phases liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces (force centrifuge, champ électrique, etc...).

L'extraction liquide-liquide est définie par :

- **La constante d'extraction (K_{ex})** : se rapportant à la réaction d'extraction et traduisant l'état d'équilibre en termes de concentration des espèces impliquées.



$$K_{ex} = [(M^{n+} + nA^-)_{LI}]_{eq.} / [(M^{n+} + nA^-)_{\text{solvant}}]_{eq.}$$

- **Le rapport de distribution** ou coefficient de distribution (**D**) : rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (indépendamment de sa forme chimique) et la concentration totale du soluté dans l'autre phase. Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné ; cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre.

Pour calculer le coefficient de distribution dans les liquides ioniques, certains auteurs [109] utilisent l'équation 1 similaire à celle utilisée lorsque la phase extractante est un solvant organique. D'autres auteurs [110, 111] utilisent l'équation 2 qui tient compte des masses des phases aqueuse et organique en présence.

$$D = CX_1 / CX_2 \quad (\text{eq. 1})$$

Avec CX_1 = concentration finale de l'espèce X sous toutes ses formes dans la phase organique.

CX_2 = concentration finale de l'espèce X sous toutes ses formes dans la phase aqueuse.

$$D = (CX_1 / CX_2) \times (m_{\text{aq}} / m_{\text{org}}) \quad (\text{eq. 2})$$

Avec m_{aq} = masse de la phase aqueuse.

m_{org} = masse de la phase organique.

Les méthodes analytiques n'étant pas toutes opérationnelles en milieu liquide ionique, la concentration de soluté extraite dans la phase liquide ionique, CX_1 , est estimée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale d'espèce X dans la phase aqueuse.

- **Le rendement d'extraction** ou fraction extraite (**E**) : fraction (souvent exprimée en pourcentage) de la quantité totale d'un soluté que l'on retrouve dans l'extrait.

Le terme de rendement ou pourcentage d'extraction est employé pour exprimer le rapport de la quantité de matière extraite dans la phase organique à l'équilibre et la quantité de matière initiale dans la phase aqueuse (équation 3).

$$\%E \text{ (ou R)} = (nX_1/nX_2) \times 100 \quad (\text{eq 3})$$

Avec nX_1 = quantité de matière (nombre de moles) de l'espèce X dans la phase organique.
 nX_2 = quantité de matière (nombre de moles) de l'espèce X dans la phase aqueuse.

Ces deux paramètres, le coefficient de distribution et le rendement d'extraction, permettent de déterminer l'efficacité du système d'extraction. Dans la pratique, la notion la plus utilisée pour définir l'efficacité de l'extraction est le rendement d'extraction. Le coefficient de distribution, qui fait appel aux concentrations, sert à la modélisation des phénomènes d'extraction car il permet de déterminer la nature des espèces échangées lors du processus d'extraction.

L'intérêt des liquides ioniques, par rapport aux solvants organiques, réside dans leurs propriétés de non-volatilité et non-inflammabilité. Ces deux propriétés laissent entrevoir moins de pollutions générées, donc une plus grande sécurité pour les utilisateurs confrontés à ces produits. De plus, la diversité des associations anions/cations générant le liquide ionique permet une adaptation fine de la structure de ces liquides par rapport aux propriétés recherchées. Ceci laisse présager une plus grande diversité d'applications comparé aux solvants organiques.

IV-3.2) Champs d'application de l'extraction liquide-liquide aux liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des solvants constitués de zones polaires et apolaires [112]. Les propriétés de solvation qui en découlent permettent de solubiliser un grand nombre d'espèces aussi bien hydrophobes (molécules organiques neutres) que polaires (eau, ions, etc.). Pour cette raison, les liquides ioniques sont qualifiés de solvants néotériques.

A titre d'exemples, quelques champs d'application des liquides ioniques dans le domaine de l'extraction liquide-liquide sont donnés ci-dessous.

IV-3.2.1) Extraction des alcools pour la synthèse de biocarburant

Les biocarburants sont envisagés comme alternative aux carburants d'origine fossile. Ceux-ci peuvent être produits par fermentation à partir de la biomasse et comprennent principalement des alcools (éthanol, méthanol, 1-propanol, 1-butanol, etc.). Lors de sa synthèse, l'alcool se retrouve mélangé avec de l'eau et d'autres composés organiques. Une séparation est donc nécessaire afin de le purifier. La technique la plus courante est la distillation, cependant, celle-ci est coûteuse en énergie et nécessite des installations complexes. Les liquides ioniques apparaissent comme une alternative intéressante pour cette application. Des liquides ioniques hydrophobes, contenant un anion NTf_2^- ou PF_6^- , sont utilisés pour l'extraction d'alcools. A titre d'exemple, l'étude du système [1-butanol+eau+Hmim-eFAP] (1-hexyl-3-méthylimidazolium tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate) a montré que ces liquides ioniques présentaient une sélectivité importante et un coefficient de partage élevé pour le 1-butanol [113, 114].

IV-3.2.2) Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues des procédés de raffinage

Les propriétés physiques des composés aromatiques (benzène, toluène, xylène, ...) et des hydrocarbures aliphatiques (du butane au décane), rendent leur séparation par distillation difficile. Ainsi, l'extraction liquide-liquide est souvent utilisée dans ce domaine d'application. Celle-ci s'effectue avec des solvants organiques polaires comme le sulfolane [115]. Cependant, la purification et la régénération de ce solvant sont énergétiquement coûteuses. Ainsi, l'utilisation des liquides ioniques en remplacement de ce type de solvant a été envisagée. La solubilité des n-alcanes étant très faible dans les liquides ioniques, il a été démontré par Arce et collaborateurs [116, 117] que le liquide ionique Emim- NTf_2 s'avère plus performant que le sulfolane pour la récupération des composés aromatiques.

IV-3.2.3) Désulfuration des carburants

La combustion des carburants est la première source d'émission de dérivés soufrés. Aussi, des lois environnementales imposent des restrictions sur les quantités de soufre présentes dans ces carburants. Leur extraction s'avère être nécessaire pour la production de carburants répondant aux normes environnementales. L'extraction de composés organiques soufrés à l'aide de liquides ioniques a été décrite par Bössman et collaborateurs [118]. Par la

suite de nombreuses études ont confirmé les potentialités importantes des liquides ioniques pour cette application. La sélectivité des composés soufrés pour la phase liquide ionique est essentiellement apportée par le cation du liquide ionique. A titre d'exemple, les liquides ioniques dérivés du cation alkylméthylpyridinium présentent des taux d'extraction des composés soufrés supérieurs à 70% [119].

IV-3.2.4) Extraction liquide-liquide de cations métalliques

L'utilisation des liquides ioniques pour le traitement des déchets nucléaires a été proposée par Visser et Rogers [120]. Ces chercheurs ont montré qu'en remplaçant le dodécane par des liquides ioniques comme phase réceptrice pour l'extraction d'éléments f (Pu^{4+} , Th^{4+} , Am^{3+} et UO_2^{2+}) en présence de CMPO (oxyde d'octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthylphosphine) et de TBP (Tri-Butyl Phosphate), les coefficients de distribution sont multipliés d'un facteur 100 à 1000. Des études EXAFS ont montré que la stœchiométrie du complexe extrait $[\text{UO}_2(\text{CMPO})(\text{NO}_3)]^+$, différente de celle rencontrée en extraction classique $[\text{UO}_2(\text{CMPO})(\text{NO}_3)_2]$, suggère un mécanisme d'extraction dépendant de l'hydrophobicité du cation du liquide ionique [121]. Les complexes [122] des cations UO_2^{2+} , Am^{3+} , Nd^{3+} et Eu^{3+} extraits dans le $[\text{Dmim}][\text{NTf}_2]$ (Dmim : 1-décyl-3- méthylimidazolium) sont identiques à ceux extraits dans le dodécane, indiquant cette fois un mécanisme d'extraction classique. Un autre exemple concerne l'utilisation d'éthers-couronnes pour extraire le cation Cs^+ vers la phase liquide ionique [123].

IV-4) Extraction liquide liquide de métaux par les liquides ioniques

L'extraction liquide-liquide est une méthode efficace pour la séparation des ions métalliques des eaux usées industrielles, dans lesquelles les concentrations en métal peuvent être importantes. L'inconvénient majeur de cette technique, est la perte de solvant organique par évaporation, ce qui peut avoir un impact aussi bien sur l'environnement que sur la santé. Ainsi, des méthodes d'extractions plus « vertes » doivent être mises en place. Les liquides ioniques constituent une alternative potentielle à l'utilisation des solvants organiques usuels [124].

Les liquides ioniques conventionnels sont constitués d'entités avec un faible pouvoir chélatants. Ces composés présentent en général des capacités d'extraction relativement peu élevées vis-à-vis des ions métalliques et ne montrent pas d'avantages significatifs par rapport aux solvants organiques en termes de rendement d'extraction. Ceci est dû à la forte tendance des ions métalliques à rester solvatés dans la phase aqueuse plutôt que de migrer dans un solvant hydrophobe. Pour augmenter les rendements d'extraction, une des stratégies explorées consiste à introduire dans le système (eau/liquide ionique) un agent chélatant présentant une affinité plus importante pour la phase liquide ionique que pour la phase aqueuse.

Les premières études ont porté sur l'extraction liquide-liquide de métaux alcalins et alcalino-terreux en milieu liquide ionique et en présence de ligands éther-couronnes [125,

126]. Les liquides ioniques utilisés sont de types dialkylimidazolium. Ces systèmes peuvent à l'heure actuelle être considérés comme des systèmes modèles, car ils ont permis d'avoir des informations sur les mécanismes et processus d'extraction et sur l'influence de la présence d'ions communs ou l'hydrophobicité du liquide ionique. D'autres agents complexants couramment utilisés dans des solvants organiques ont été également testés en milieu liquide ionique. On peut citer l'utilisation de ligands de type calixarènes, le TOPO (oxyde de trioctylphosphine) [109], l'Aliquat 336 (chlorure de *N*-méthyl-*N,N*-dioctyloctane-1-ammonium), l'oxyde d'octyl(phényl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylméthyl phosphine (CMPO) pour l'extraction des actinides et lanthanides et le tributylphosphate (TPB), connu pour sa sélectivité envers l'uranium et le plutonium ainsi que pour sa bonne tenue à l'hydrolyse et à la radiolyse. On peut également citer le 1-(pyridylazo)-2-naphtol (PAN) et le 1-(thiazolylazo)-2-naphtol (TAN) pour l'extraction des ions Na^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{3+} .

Des associations d'agents extractants peuvent être envisagées pour augmenter l'affinité du métal pour la phase liquide ionique et la sélectivité de cette dernière. Visser et collaborateurs [119] ont montré que l'extraction de l'américium, du plutonium, du thorium et de l'uranyle par le CMPO seul, ou par un mélange CMPO/TBP, dans le liquide ionique C_4mimPF_6 présentent des coefficients de distribution nettement plus élevés que dans le dodécane. Nakashima et collaborateurs [127, 128] ont également observé cette tendance avec les lanthanides (cérium, europium et yttrium).

Un des verrous scientifiques actuels à l'utilisation des liquides ioniques pour l'extraction liquide-liquide réside dans la difficulté de récupération des cations métalliques du liquide ionique. Il faut souligner qu'en présence de complexants ionisables, les coefficients d'extraction sont fortement dépendants du pH. Ceci permet d'ajuster ce paramètre pour, non seulement favoriser l'extraction, mais également pour récupérer les cations du milieu liquide ionique [129].

Le tableau suivant résume quelques exemples d'utilisation de complexants acides ou anioniques avec les liquides ioniques.

Ion(s) métallique(s)	Complexant(s)	Liquide(s) ionique(s)	Référence
Métaux de transition	PAN, TAN, halogénures, pseudo halogénures	C _n mimPF ₆	130
Cu ²⁺	Dithizone, 8-hydroxyquinoline, PAN	C ₄ mimPF ₆	131
Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺	Dithizone	C ₄ mimPF ₆	132
Ln ³⁺	Htta (2-thénoyltrifluoroacétone)	C ₄ mimNTf ₂	133
Cations métalliques divalents	Htta	C _n mimPF ₆	134
UO ₂ ²⁺ , Ln ³⁺ , Am ³⁺	HDEHP (acide phosphorique de di-(2-éthylhexyl)), Cyanex 272 (acide phosphorique de bis(2,4,4-triméthylpentyl))	C ₁₀ mimNTf ₂	122
Y ³⁺	Cyanex 923 (mélange d'oxydes de trialkylphosphines)	C ₈ mimPF ₆	135

Tableau 2 : Systèmes d'extraction d'ions métalliques combinant un complexant acide ou anionique et un liquide ionique

Une autre stratégie envisageable est de fonctionnaliser une des entités constitutives du liquide ionique afin d'introduire des fonctions chélatantes. On parle alors de liquide ionique à tâche spécifique (LITS). Une des première études recensées dans ce domaine a été publiée en 2001 par Visser et collaborateurs [136, 137]. Elle décrit l'extraction du mercure et du cadmium par des liquides ioniques à base imidazolium et à motif urée, thio-urée ou thioéther. L'anion associé à ces cations fonctionnalisés est PF₆⁻ (Figure 17).

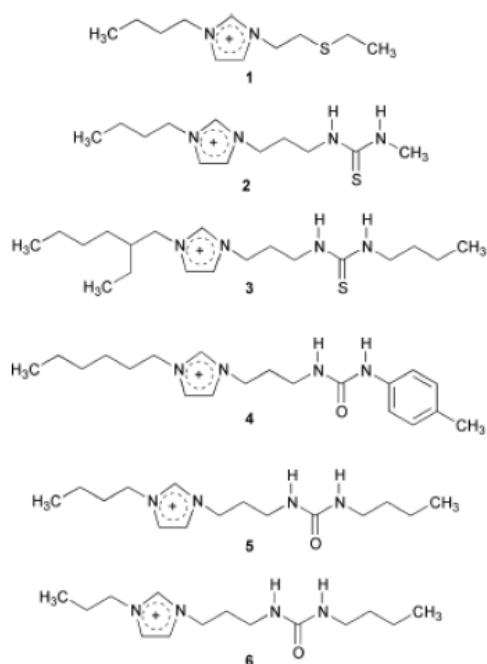


Figure 17 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés à motif urée, thio-urée et thioéther synthétisés par Visser et collaborateurs [136, 137]

L'utilisation de ces liquides ioniques à tâches spécifiques dilués dans un liquide ionique conventionnel C_4mimPF_6 permet d'obtenir des rendements d'extraction élevés vis-à-vis du cation Hg^{2+} . La forte viscosité des LITS ne permet généralement pas de les utiliser purs.

Holbrey et collaborateurs [138] se sont intéressés à des liquides ioniques à base imidazolium fonctionnalisés par un espaceur éthylène-glycol (Figure 18) et associé aux anions NTf_2^- et PF_6^- pour l'extraction du mercure. Avec ces systèmes, ils ont montré que le coefficient d'extraction dépend fortement de la nature de l'anion du sel de mercure et augmente selon l'ordre : $Cl^- < NO_3^- < OH^-$.

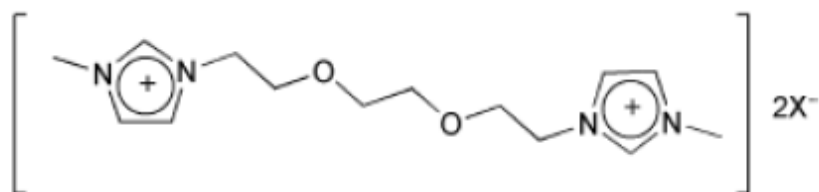


Figure 18 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés contenant le cation 1,1A-[1,2-éthanediylbis(oxy-1,2-éthanediyl)]bis[3-méthyl-1H-imidazolium-1-yl] [138]

Une autre stratégie d'accès à des LITs consiste à greffer un groupement imidazolium sur un ligand pour lui conférer un caractère liquide ionique par association avec un anion fluoré. Cette stratégie a été utilisée par Harjani et collaborateurs [139, 140] pour développer des liquides ioniques avec un ligand de type acide éthylaminodiacétique dans le but de complexer et d'extraire les cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} . Ces liquides ioniques ont montré une bonne aptitude à chélater les trois cations métalliques précités en formant des complexes de structure analogue à celle décrite ci-dessous.

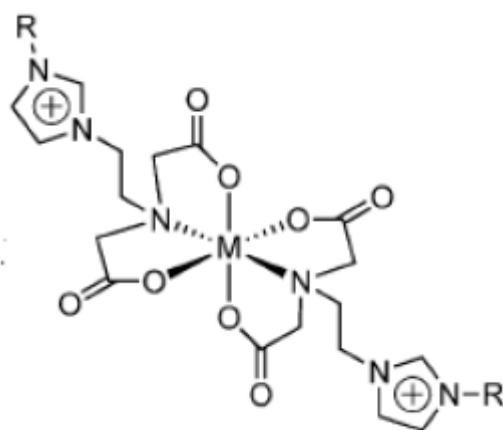


Figure 19 : Structure des chélates métalliques formés lors de la complexation des cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} par les LITs synthétisés par Harjani et collaborateurs [139, 140].

Ouadi et collaborateurs [141] ont greffé un groupement C_4mim^+ sur le 2-hydroxybenzylamine, permettant de générer des liquides ioniques avec les anions NTf_2^- et PF_6^- (Figure.20).

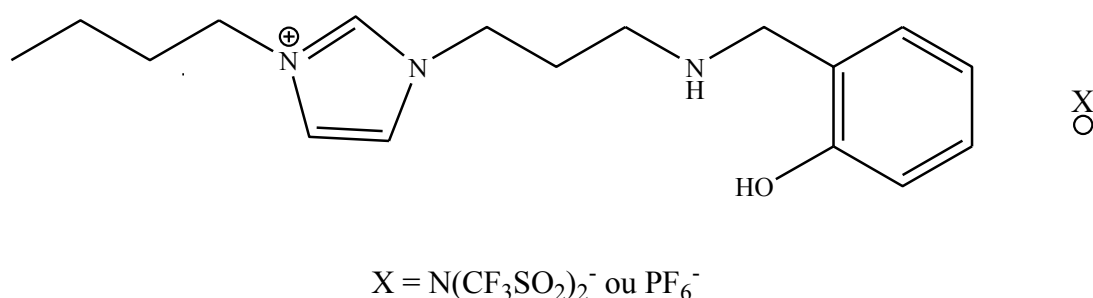


Figure 20 : Structure chimique des liquides ioniques fonctionnalisés possédant un groupement 2-hydroxybenzylamine [141]

Ces différents liquides ioniques à tâches spécifiques ont été utilisés pour l'extraction de radioéléments. Dans le cas de l'américium, le taux d'extraction croît avec le pH avec un maximum d'extraction à pH 10. Il a été démontré que ce système est plus efficace qu'un

système équivalent dans lequel le ligand serait simplement solubilisé en milieu liquide ionique.

Des stratégies analogues pour la synthèse de LITs ont été développées avec d'autres groupements générant aisément des liquides ioniques. On peut ainsi citer les travaux de Papaiconomou et collaborateurs [142] et Lee et collaborateurs [143] sur l'élaboration de liquides ioniques fonctionnalisés à base des groupements cationiques pyridinium, pipéridinium et pyrrolidinium, portant des groupements nitriles, sulfites, disulfites et alkényles, et présentant des taux d'extractions élevés pour de nombreux métaux.

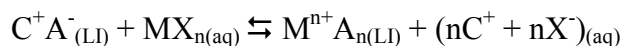
Dans une optique de chimie verte, l'équipe de Nockemann [144, 145] a élaboré des liquides ioniques dérivés de la bétaine (Bétaine-NTf₂ notamment) permettant la solubilisation d'oxydes métalliques (ZnO, CdO, HgO, UO₂...).

IV-5) Processus d'extraction liquide-liquide de métaux par les liquides ioniques

L'extraction (et donc le transfert) d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière. Dans le cas d'une extraction avec échange de matière (principalement d'ions), le transfert du soluté s'accompagne soit du transfert d'une nouvelle espèce de la phase réceptrice vers la phase source, soit de l'enrichissement de la phase source en une espèce déjà présente. Dans le cas d'une extraction non compensée, seul le transfert d'une molécule ou d'un agrégat d'ions globalement neutre a lieu lors de l'extraction du soluté. Ces deux grands types d'extraction peuvent être subdivisés en une classification plus fine, suivant la charge de l'espèce échangée.

IV-5.1) Les extractions par échange de cations

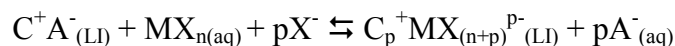
Dans ce type d'extraction, le cation métallique (ou son complexe formé) de la phase aqueuse est échangé contre un cation du liquide ionique. On décrit cette extraction dans le cas d'un cation métallique par l'équation suivante :



L'échange cationique implique ainsi un transfert de matière (organique ou inorganique) vers la phase aqueuse. Ainsi, pour des raisons environnementales, ce type d'extraction sera à éviter afin de réduire le relargage de matière, potentiellement polluante, vers la phase aqueuse.

IV-5.2) Les extractions par échange d'anions

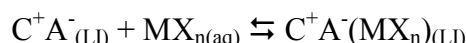
Ce type d'extraction consiste en l'échange d'un anion du liquide ionique avec un anion de la phase aqueuse. Plus généralement, dans le cadre d'extraction de cations métalliques, il s'agira d'un complexe anionique du métal (un tétrachloroanion par exemple). L'équation suivante décrit ce processus d'échange anionique :



De la même manière que pour l'échange cationique, l'extraction par échange d'anion implique un transfert de matière vers la phase aqueuse. Ainsi, ce mécanisme sera à éviter pour les mêmes raisons environnementales que précédemment.

IV-5.3) Les extractions non compensées ou par paires d'ions

Dans le cadre de l'extraction de métaux, l'extraction par paires d'ions consiste à extraire le cation métallique et son contre-anion. Ainsi, aucun échange de matière ne se fait entre les deux phases. Ce type d'extraction donne lieu à l'équilibre suivant :



C'est le type d'extraction qu'on a notamment lors de l'extraction par une phase organique n'induisant aucune charge.

Parmi ces trois mécanismes d'extraction, le plus intéressant, du point de vue environnemental, est l'extraction par paires d'ions. En effet, ce mode n'implique pas de transfert de matière vers la phase aqueuse, et donc aucun rejet non désiré. Ainsi, il est important dans le cadre des travaux effectués de privilégier ce mécanisme d'extraction.

IV-6) Paramètres influençant les processus d'extraction

De nombreux paramètres entrent en jeu lors de l'extraction de métaux par les liquides ioniques. Ils peuvent influencer aussi bien les rendements d'extraction que les mécanismes d'extractions mis en jeu lors des processus. Nous allons aborder les différentes études tentant d'élucider ces facteurs qui influencent les processus d'extractions.

Visser et collaborateurs [126] ont étudié les extractions d'ions alcalins et alcalino-terreux (Na^+ , Cs^+ et Sr^{2+}) par des liquides ioniques de type C_nmimPF_6 ($n = 4, 6$ et 8) en présence de complexants de type éther couronne (18C6 (1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane) et ses dérivés dicyclohexano-18C6 et di-*tert*-butylcyclohexano-18C6). D'une manière générale ils ont pu établir pour les trois cations étudiés que le coefficient de distribution diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation du liquide ionique augmente ($n = 4, 6, 8$), comme cela est observé classiquement avec les solvants organiques classiques.

Contrairement aux solvants classiques, dans lesquels les coefficients d'extraction augmentent toujours avec la concentration en acide nitrique, avec le liquide ionique C_4mimPF_6 , des études réalisées en milieu acide nitrique montrent que :

- Pour des concentrations $[HNO_3]$ inférieures à 1 mol/L le coefficient d'extraction du strontium diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique.

- Pour des concentrations en $[\text{HNO}_3]$ supérieures à 1 mol/L, Le coefficient d'extraction d'augmente de manière abrupte.

Suite à ces travaux exploratoires, d'autres ont suivi et se sont plus particulièrement intéressés à comprendre le mécanisme d'extraction et les facteurs qui l'influencent. Ainsi les équipes de Chun [146] et de Luo [123] ont montré que, quel que soit le sel métallique utilisé, le contre-anion n'influe pas sur le coefficient de distribution des métaux alcalins (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Na^+ et Li^+), contrairement à ce qui est classiquement observé dans les solvants organiques. Ces observations ont été étayées par les travaux de Jensen et collaborateurs [147], montrant qu'il n'y a pas de coextraction significative des nitrates avec le strontium par le DCH18C6 (dicyclohexano-18C6). L'utilisation de liquide ionique peut donc impliquer un mécanisme d'extraction différent de celui observé dans les solvants organiques classiques.

Dans le cas de l'extraction du strontium par DCH18C6 dans le liquide ionique $\text{C}_5\text{mim NTf}_2$, Dietz et collaborateurs [148] proposent alors deux hypothèses de mécanismes pouvant expliquer la faible d'influence du contre-anion et permettant de maintenir l'électroneutralité du système :

- Premièrement, l'anion du liquide ionique, solubilisé dans la phase aqueuse lors de l'équilibrage des phases, sert de contre-anion lors de l'extraction.
- Deuxièmement, le transfert du strontium entre les deux phases s'effectue par un échange de cation entre le complexe de strontium et le cation du liquide ionique.

Par ailleurs, il a été observé que l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse induisait une augmentation de la solubilité du liquide ionique dans l'eau et une diminution de l'extraction (Figure 21), ce qui est incompatible avec la première hypothèse proposée. Ainsi, Dietz et collaborateurs concluent à un mécanisme d'échange de cations entre le complexe métallique et le cation du liquide ionique.

Ce mécanisme d'échange cationique a également été proposé par Luo et collaborateurs [123] pour l'extraction du césium par le calix[4]arène-bis(*tert*-octylbenzo-crown-6) dans une série de liquides ioniques C_nmimPF_6 et ainsi que par Sun et collaborateurs [135] pour l'extraction de l'yttrium en présence du Cyanex 923 dans $\text{C}_8\text{mim-PF}_6$.

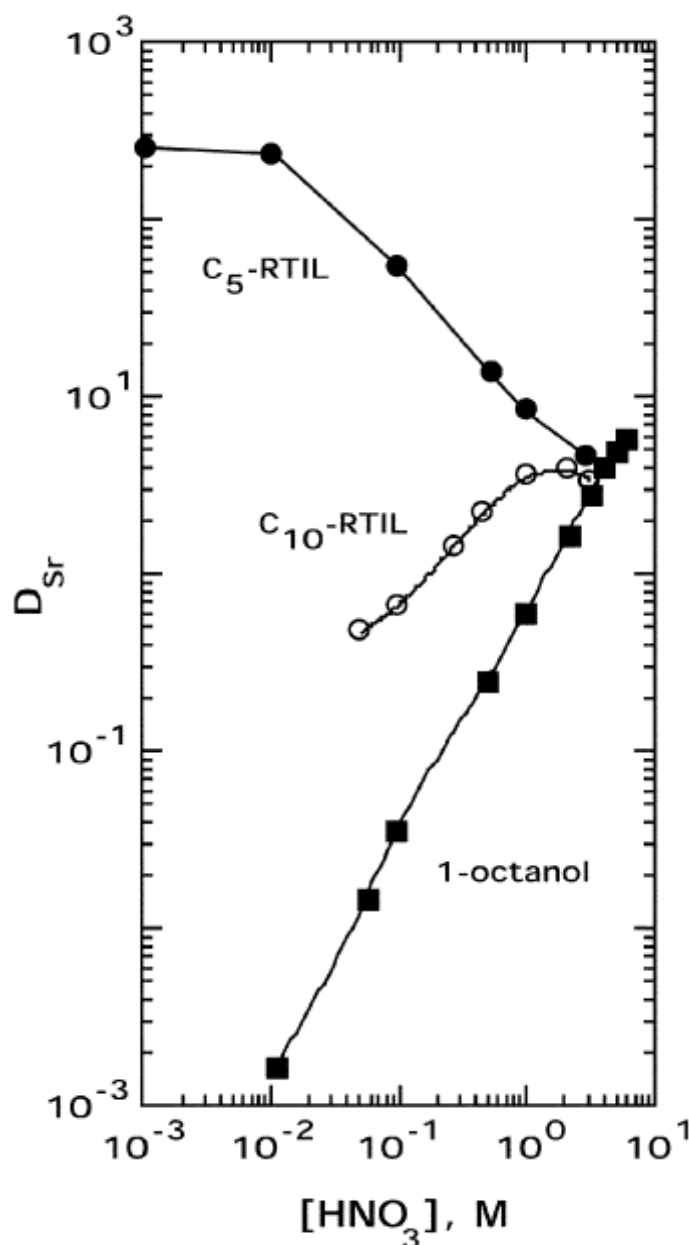


Figure 21 : D_{Sr} en fonction de la concentration d'acide nitrique pour DCH18C6 (0.10M) dans le 1-octanol, $C_5mimNTf_2$, et $C_{10}mimNTf_2$ ($T=23^\circ C$) [149]

Dietz et collaborateurs ont également étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyle ($n= 5-10$) d'un liquide ionique à base imidazolium ($C_nmimNTf_2$) sur le mécanisme d'extraction du strontium [149] et du sodium [150] par le DCH18C6. La figure 21 traduit les variations du coefficient d'extraction du strontium en fonction de la concentration en acide nitrique et montre que l'hydrophobicité du cation du liquide ionique influe fortement sur le mécanisme d'extraction. La détermination de la proportion de nitrates coextraits avec le strontium permet de constater le passage d'un mécanisme d'échange de cations à un mécanisme d'extraction d'un complexe neutre (identique à celui observé dans le cas d'un solvant organique classique) lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Dans le cas du sodium, Dietz et collaborateurs concluent à un mécanisme complexe mettant en œuvre trois

processus : le partage d'un complexe neutre, l'échange entre un complexe cationique 1:1 et le cation du liquide ionique et un échange entre Na^+ et H_3O^+ complexé par l'éther-couronne. Dans une étude complémentaire, il apparaît que l'isomérisation de l'extractant DCH18C6 joue un grand rôle dans le mécanisme d'extraction. En effet, l'isomère *trans* du DCH18C6 conduisant à un mécanisme de partage d'un complexe neutre identique à celui observé dans des solvants organiques classiques [151]. De manière complémentaire, Luo et collaborateurs [152] montrent que l'anion du liquide ionique influence également sur l'efficacité de l'extraction métallique ; plus l'anion est hydrophobe, plus l'extraction est importante.

D'autres travaux réalisés par Dietz et collaborateurs [153], pointent l'influence des interactions acide-base (au sens de Lewis) entre le cation et son contre-anion dans le processus d'extraction. Des interactions fortes privilégieront un mécanisme d'extraction par paire d'ions, dans le cas contraire, un échange ionique serait plus probable. En effet, la sélectivité pour les sels de nitrate extraits par $\text{C}_{10}\text{mimNTf}_2$ suit l'ordre de l'acidité de Lewis des cations alcalins : $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. Ce phénomène a été également observé avec les alcalino-terreux ($\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$). Cette sélectivité est expliquée par le concept « dur-mou » [154] dans lequel l'ion nitrate, interagit plus fortement avec l'acide le plus fort, Na^+ ou Ca^{2+} .

Les études effectuées sur les cations alcalins et alcalino terreux, qui constituent des cations modèles, sont aisément extrapolables à d'autres systèmes. Nous pouvons ainsi citer les travaux de Giridhar et collaborateurs [155] et Dietz et collaborateurs [156]. A titre d'exemple, les figures 22 et 23 reportent les valeurs du coefficient d'extraction de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) par le TBP dans les liquides ioniques (C_nmimPF_6 ou $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$) en milieu acide nitrique. L'allure des courbes traduit un changement du mode d'extraction entre les faibles et fortes concentrations d'acide nitrique. Dans le cas du $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$ la diminution du coefficient d'extraction pour les faibles concentrations en acide nitrique correspond à un mécanisme d'échange cationique. Au-delà de $1 \text{ mole} \cdot \text{dm}^{-3}$, l'augmentation du coefficient d'extraction avec la concentration d'acide nitrique s'explique par un accroissement de la concentration d'ions nitrate co-extraits selon un mécanisme d'extraction par paires d'ions.

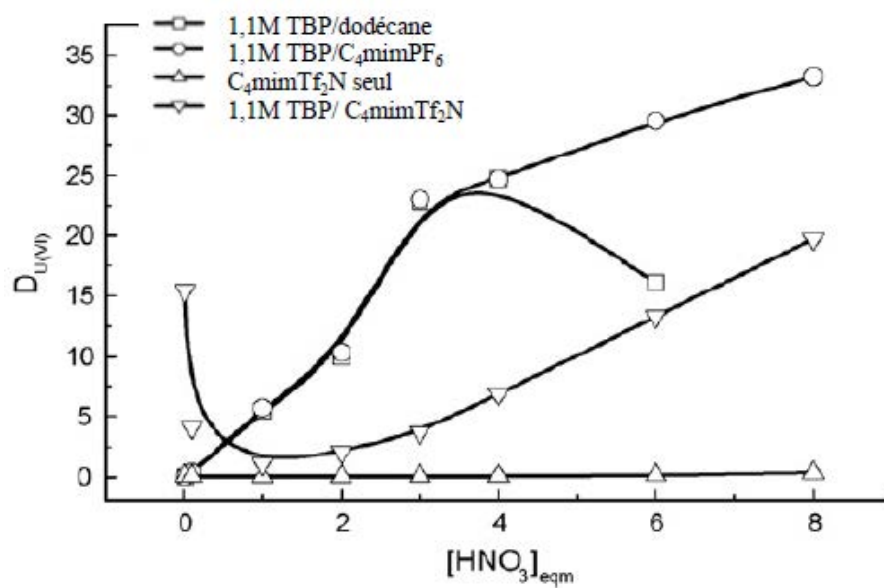


Figure 22 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse [157]

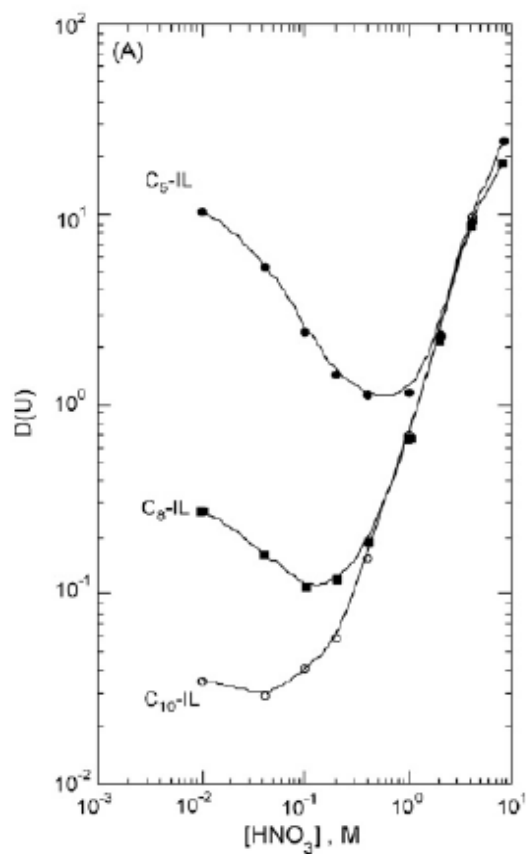


Figure 23 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranium $D(U)$ en fonction de la concentration en acide nitrique pour différents liquides ioniques $C_n\text{mimNTf}_2$ et à 30% de TBP [156]

La coextraction des ions nitrates a été mise en évidence par des analyses spectroscopiques UV-visible et EXAFS [120, 122]. Visser et collaborateurs [121] ont notamment établi que, lors de l'extraction de l'uranyle par le CMPO, le complexe d'uranyle extrait dans les phases liquides ioniques (C_4mimPF_6 et $C_8mimNTf_2$) est $[UO_2(NO_3)(CMPO)]^+$. Ce même type de mécanisme d'extraction ont été obtenus avec les lanthanides (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+}) [128, 129], l'indium [127] et l'ion argent [158].

D'autres études sur les métaux lourds ont démontré une similitude de mécanisme d'extraction entre les liquides ioniques et les solvants organiques classiques. Ainsi, l'extraction du cuivre ou du plomb par la dithizone dans le liquide ionique C_4mimPF_6 ne diffère de celle dans le dichlorométhane que par la valeur du pH à laquelle 50% du cation est extrait (pH = 3 pour le liquide ionique et pH = 4,5 pour le dichlorométhane dans le cas de Pb^{2+}) [131, 132].

Jensen et collaborateurs [133] démontrent qu'un mécanisme d'échange anionique peut avoir lieu dans les liquides ioniques en présence d'un complexant acide ou anionique. L'étude des coefficients de distribution de l'euporium par le 2-thénoyltrifluoroacétone (Htta) dans le $C_4mimNTf_2$ montre que l'extraction d'un ion $Eu(III)$ implique 4 molécules de Htta et s'accompagne de la libération de 4 protons dans la phase aqueuse. Des mesures couplées à une spectroscopie UV-visible et EXAFS confirment l'extraction d'un complexe de stoechiométrie $Eu(tta)_4^-$ et l'absence de molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'euporium. De plus, l'absence de coextraction de Na^+ ou H^+ permet de conclure à un échange d'anions entre le complexe d'euporium et l'anion du liquide ionique. Cependant l'échange d'anions n'est pas l'unique mécanisme dans l'extraction d'ions métalliques par des β -dicétones telles que Htta dans les liquides ioniques. Les travaux d'Hirayama et collaborateurs [134] ont mis en évidence que l'extraction de divers cations métalliques divalents (Ni^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) implique un mécanisme de partage d'un complexe neutre hydraté $(M(tta)_2(H_2O)_n, n=1 \text{ ou } 2)$ semblable à ce qui est observé dans des solvants organiques (chloroforme ou toluène). En revanche, un échange d'anions a été mis en évidence pour l'extraction des cations Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} .

IV-7) Applications environnementales avec les LITs

Les liquides ioniques sont de plus en plus pressentis pour leur utilisation dans des applications environnementales. Fischer et collaborateurs [159] ont utilisé des LITs pour l'extraction sélective de polluants d'eaux usées. Diverses fonctionnalisations effectuées sur l'anion du liquide ionique sont utilisées pour extraire sélectivement des composés organiques et des métaux lourds.

Le principal frein à la généralisation de l'utilisation de liquide ionique dans ce type d'applications réside dans les problèmes liés à la récupération des métaux, et par voie de conséquences à la régénération du liquide ionique. Avec certains systèmes, le coefficient d'extraction dépend du pH. Ce paramètre pouvant alors être ajusté pour récupérer les métaux extraits. D'autres techniques ont été développées, comme par exemple, la transformation

d'une fonctionnalité du liquide ionique par une réaction d'oxydo-réduction. Dans ce domaine, les travaux de Kalb et collaborateurs [160] ont montré que l'on pouvait récupérer les métaux lourds extraits par le liquide ionique commercial trioctylméthylammonium thiosalicylate (TOMATS) *via* une oxydation du groupement thiol par l'acide nitrique, comme dans le cas de la récupération de l'uranium avec le tricaprylylméthylammonium thiosalicylate [161]. Cependant, de tels procédés de récupération induisent une dégradation du liquide ionique. Aussi, pour des raisons aussi bien environnementales qu'économiques, d'autres procédés de récupération des cations métalliques extraits s'avèrent nécessaires à développer.

Les deux autres techniques les plus fréquemment utilisées à l'heure actuelle pour la récupération des métaux extraits sont l'électrodéposition et la cimentation. Malheureusement, dans les deux cas, le manque de données sur l'utilisation de ces techniques en milieu liquide ionique ne permet pas de généraliser les résultats obtenus sur un large panel de systèmes. On peut néanmoins citer les travaux de Giridhar et collaborateurs [162] qui ont montré que le palladium extrait d'une solution aqueuse en milieu liquide ionique par le tri-*n*-octylméthylammonium pouvait être électrodéposé directement. Cependant l'eau et l'acide nitrique présents dans le liquide ionique réduisent l'efficacité de l'extraction. Dans le cas de mélanges de métaux, l'électrodéposition sélective peut être effectuée dans certains cas. Pour les mélanges zinc/cuivre, les dépôts peuvent être effectués successivement après changement de cathode (dépôt de cuivre dans un premier temps suivi du dépôt de zinc). La cimentation est aussi une technique alternative à l'électrodéposition. Celle-ci consiste à réduire chimiquement le métal en présence d'un additif sur lequel il se dépose. Malgré le manque de données fondamentales concernant cette technique, des procédés commerciaux ont déjà été mis en place comme par exemple dans la fabrication de circuits imprimés ou le nettoyage de fourneaux à arc électrique [163].

V. Liquides ioniques et électrochimie

L'exploration des fluides ioniques a débuté par l'emploi des sels fondus dans les procédés d'électrodéposition de métaux tels le titane ou l'aluminium. Malheureusement, ces composés nécessitaient l'utilisation de températures très élevées pouvant atteindre les 1000°C, ce qui a constitué un frein économique et écologique à leur développement. Les liquides ioniques, permettant de travailler à des températures moins élevées, constituent une alternative de choix qui a initié le développement de la recherche sur ces milieux et leur application en électrochimie.

Les propriétés d'électroactivité, de conductivité et de stabilité thermique des liquides ioniques ont naturellement conduit à étudier leur potentialité d'intégration dans la conception de nouveaux systèmes de production ou de stockage d'énergie. On peut citer, à titre d'exemple, le développement d'électrolytes de type liquide ionique pour l'élaboration des accumulateurs au lithium [164-167] qui présentent une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes classiques à base de solvant organique et de sel [168, 169]. Les liquides ioniques intéressent les électrochimistes en raison de leurs domaines d'électroactivité qui peuvent être

trois à quatre fois supérieurs à ceux des milieux aqueux, permettant ainsi d'effectuer des réactions d'électropolymérisation et d'électrodéposition métallique non réalisables en phase aqueuse. Par définition, le domaine d'électroactivité est caractérisé par la fenêtre de stabilité électrochimique qui est la gamme de potentiel dans laquelle l'espèce électroactive n'est ni réduite ni oxydée. Elle détermine la stabilité électrochimique des solvants. Une des difficultés majeures est la présence des traces d'eau qui réduit considérablement la fenêtre électrochimique [170]. Certains auteurs [170-172] ont montré que la fenêtre électrochimique du butylméthylimidazolium⁺BF₄⁻ pur est de 4,1 V alors qu'elle chute à 1,95 V en présence de 3 % d'eau.

Actuellement, la plupart des grands processus d'électrodéposition de métaux se font par réduction en solution aqueuse. Ils permettent de réaliser une grande variété de plaquages (Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Ni) et un certain nombre d'alliages basés sur le cuivre et le zinc.

Avec les liquides ioniques, une des stratégies les plus utilisées consiste à synthétiser un liquide ionique avec un anion constitué d'un complexe du métal à déposer, et à opérer une réduction du métal par voie électrochimique. Généralement on utilise des chloroanions métalliques. La morphologie des dépôts dépend de la nature des processus d'électrodéposition et de la structure de l'interface électrode/solution dans ces électrolytes ultra-concentrés. Cet aspect est encore mal compris et mal maîtrisé de nos jours.

Dans le domaine de l'électrosynthèse, deux types d'applications utilisent les liquides ioniques comme solvants :

- L'élaboration de nanoparticules de taille et de forme contrôlées [173].
- L'oxydation ou la réduction de composés organiques [174].

Les liquides ioniques peuvent entrer dans la conception de matrices polymères pour l'élaboration de membranes à conduction protonique pour les piles à hydrogène, comme dans le cas des imidazoliums protonés par l'acide trifluorométhane sulfonique ou l'acide tétrafluoroborique [175].

VI. Liquides ioniques dérivés d'acides aminés

Les liquides ioniques dérivés d'acides aminés s'inscrivent dans le cadre d'une chimie « verte ». En effet, ils présentent pour cela trois avantages non négligeables. Ils permettent d'une part de valoriser des composés bio-sourcés, d'autre part de concevoir des liquides ioniques ayant un faible impact environnemental, aussi bien au niveau de leur toxicité que de leur biodégradabilité. Enfin, ils permettent, *via* des protocoles de synthèse relativement simples, d'introduire de la spécificité dans le liquide ionique, grâce à l'apport d'asymétrie, d'acidité et de groupements fonctionnels aussi bien sur la partie cationique que sur la partie anionique du liquide ionique [176].

Concernant leurs propriétés physico-chimiques, celles-ci restent semblables à celles obtenues pour les liquides ioniques classiques dérivés d'imidazoliums [86, 177] malgré une stabilité thermique et une viscosité légèrement réduites par rapport à ces derniers. Les tendances obtenues pour les liquides ioniques conventionnels restent valables pour les liquides ioniques dérivés d'acides aminés, comme par exemple l'influence de la longueur de la chaîne alkyle et de l'anion associé sur les températures de fusion et de transition vitreuse [176]. Par ailleurs, Tao et collaborateurs [178] ont montré que les liquides ioniques dérivés d'acides aminés ne génèrent aucune racémisation, contrairement aux liquides ioniques chiraux conventionnels [179].

Concernant leurs champs d'utilisation, ceux-ci restent similaires à ceux des liquides ioniques conventionnels. En effet, nous pouvons citer, à titre d'exemple, les travaux de Tao et collaborateurs [178] concernant l'utilisation des liquides ioniques dérivés d'acides aminés pour des réactions de Diels-Alder, ou les travaux de Jiang et collaborateurs [180] concernant l'utilisation de liquides ioniques dérivés d'acides aminés pour l'extraction du CO₂. Par ailleurs, l'utilisation des acides aminés pour la conception de liquides ioniques à tâches spécifiques permet de combiner aisément de nombreuses propriétés. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Li et collaborateurs [181] sur les liquides ioniques magnétiques chiraux. Leurs propriétés de chiralité permettent leur utilisation en synthèse asymétrique tandis que leur propriétés magnétiques permettent d'élaborer des procédés simples de purification.

Après avoir effectué un état de l'art sur les liquides ioniques, nous décrirons dans cette partie, les travaux effectués sur les liquides ioniques hydrophobes. Dans un premier temps, nous présenterons les synthèses et caractérisations des liquides ioniques ayant donné lieu à une publication. Ensuite, nous présenterons les synthèses et caractérisations de sels fondus dérivés d'acide aminé.

VII. Synthèse et propriétés des liquides ioniques hydrophobes

L'article présenté ci-après décrit la synthèse et la caractérisation de liquides ioniques hydrophobes liquides à température ambiante à partir d'un ester de glycine constituant le pôle cationique organique. Le pôle anionique étant constitué par un anion inorganique choisi parmi ceux usuellement utilisés pour générer des liquides ioniques (Schéma 2).

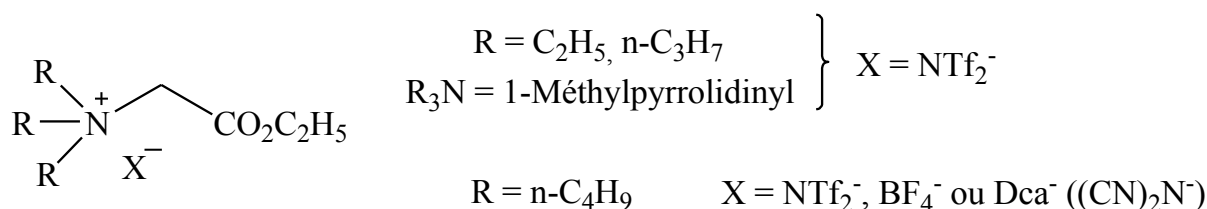


Schéma 2 : Liquides ioniques dérivés de cations esters bétaine

Les synthons cationiques organiques ont été obtenus à partir d'une trialkylamine (triéthyl-, tri(*n*-propyl)-, et tri(*n*-butyl)-) ou de Nméthylpyrrolidine et le bromoacétate d'éthyle (schéma 2). Différents liquides ioniques ont été générés par métathèse anionique en phase aqueuse (Schéma 3) à partir des sels suivants : LiNTf₂, NaDca, NaBF₄. Six liquides ioniques, hydrophobes et liquides à température ambiante, ont été obtenus et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (ATG, DSC, RMN¹H, viscosimétrie, analyse élémentaire, densitométrie, dosage Karl-Fisher, voltampérométrie).

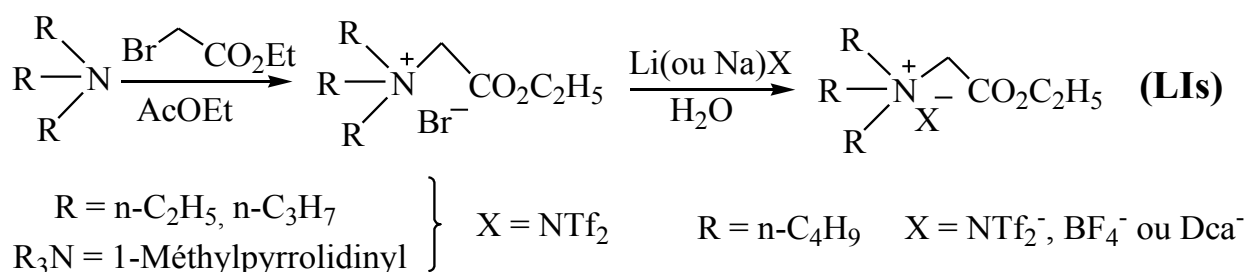


Schéma 3 : Schéma de synthèse des liquides ioniques

Les synthons cationiques ayant permis de générer ces liquides ioniques sont les dérivés triéthyl(2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium, tri(*n*-propyl)[2-éthoxy-2-oxoéthyl]ammonium, tri(*n*-butyl)[2-éthoxy-2-oxoéthyl]ammonium et N-(1-méthylpyrrolidyl)-2-éthoxy-2-oxoéthylammonium.

Afin d'élucider les relations structures-propriétés, l'accent a été mis sur l'étude de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle et de la nature de l'anion sur les propriétés thermiques et physiques du liquide ionique, telles que la densité, le point de fusion, les températures de transition vitreuse et de décomposition et la viscosité. Nous avons clairement mis en évidence que les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dépendent de la longueur des chaînes alkyles portées par l'atome d'azote ammoniacal et de la nature de l'anion associé : bis(trifluorométhylsulfonyl)amide (NTf₂⁻), tétrafluoroborate (BF₄⁻) ou dicyanamide (Dca⁻).

Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Molecular Liquids* (2013, 184, 68-72).



Syntheses and characterisation of hydrophobic ionic liquids containing trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium or N-(1-methylpyrrolidyl-2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium cations

Ahmed Messadi ^a, Aminou Mohamadou ^{a,*}, Stephanie Boudesocque ^a, Laurent Dupont ^a, Patrick Fricoteaux ^b, Albert Nguyen-Van-Nhien ^c, Matthieu Courty ^d

^a Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), UMR CNRS 7312, Université de Reims Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse, BP 1039-51687 Reims Cedex 2, France

^b Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (LISM), EA 4695, Université de Reims Champagne-Ardenne, Moulin de la Housse, BP 1039-51687 Reims Cedex 2, France

^c Albert Nguyen-Van-Nhien Laboratoire des Glucides, FRE 3517, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu 80039 Amiens Cedex, France

^d Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 6007, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu 80039 Amiens Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 March 2013

Received in revised form 19 April 2013

Accepted 25 April 2013

Available online 11 May 2013

Keywords:

Hydrophobic ionic liquid

Glycine-betaine

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Dicyanamide

Tetrafluoroborate

ABSTRACT

A series of salts based on ethyl ester betaine derivatives [trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium or N-(1-methylpyrrolidyl-2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium cations] with alkyl chains [ethyl, n-propyl and n-butyl] have been synthesized. These cations generate hydrophobic ionic liquids with bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, tetrafluoroborate or dicyanamide anions. The influence of the alkyl chain length and the chemical nature of the counteranion on physicochemical properties such as density, melting point, glass transition and decomposition temperatures, viscosity, and electrochemical window have been investigated.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids are an interesting new class of fluids of whom the main advantages toward organic solvents are non flammability, no detectable vapour pressure up to 200 °C, high chemical and thermal stabilities, and, in some cases, hydrophobicity. Therefore, ionic liquids have attracted attention as solvent uses for chemical and electrochemical reactions, biphasic catalysis, chemical syntheses, and separations [1–4]. Due to their high ionic conductivity and electrochemical stability, ionic liquids have been also largely investigated as electrolytes, or electrolyte components for electrochemical devices and electrodeposition of metals [5–9].

Ionic liquids are composed of an organic cation and an inorganic anion, and their properties, such as melting point, density, viscosity, and miscibility with other substances can be adjusted by selecting specific anions and/or cations [10]. The anion mainly controls their water miscibility [11], whereas the length of the alkyl chains of the cations influences all the other properties [12]. Better understanding of the structure–property relationships is a crucial aspect for designing ionic liquids with tailor-made properties for a specific application. It is already known that the length and the degree of branching have an

influence on the chemical and physical properties of alkylated compounds, such as heat of combustion, boiling and melting points [13].

In this work, we have synthesized 6 salts based on ethyl ester betaine derivative cations [trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium or N-(1-methylpyrrolidyl-2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium] varying the alkyl substituents in order to establish correlation between chemical structure and physical properties. The influence of the alkyl chain length, grafted on ammonium nitrogen atom, on the properties of the new hydrophobic ionic liquids (Scheme 1), with bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (TF_2N^-), tetrafluoroborate (BF_4^-) or dicyanamide (Dca^-) anions, was investigated. The emphasis was put on the influence of alkyl side chains length on the thermophysical properties, such as density, melting points, glass transition temperature, viscosity and decomposition temperature, as an attempt to elucidate structure–property relationships.

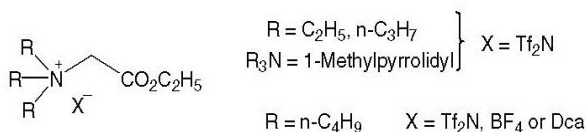
2. Experimental

2.1. Materials

2-Bromoacetic acid ethyl ester, lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, sodium tetrafluoroborate, sodium dicyanamide and all the tertiary amines used (triethylamine, tri(n-propyl)amine, tri(n-butyl)amine, 1-methylpyrrolidine), (Sigma-Aldrich) were used as received. All aqueous solutions were prepared with distilled water.

* Corresponding author. Tel.: +33 32691 3334; fax: +33 32691 3243.

E-mail address: aminou.mohamadou@univ-reims.fr (A. Mohamadou).



Scheme 1. Ionic liquids based on ester betaine derivatives.

Elemental analyses (C, H and N) were carried out on a Perkin-Elmer 2400 C, H, N element analyzer in our University. ^1H NMR spectrum was recorded in DMSO- d_6 at room temperature with a Brüker AC 250 spectrometer. Chemical shifts (in ppm) for ^1H NMR spectra were referenced to residual protic solvent peaks.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) were carried out on a DSC 204 F1 Phoenix instrument by Netzsch under a nitrogen atmosphere from 100 to 200 °C with a heating rate of 20 K min $^{-1}$.

Thermogravimetric analyses were performed on a TA Instruments Hi-res TGA 2950 under a nitrogen atmosphere ranging from 20 to 600 °C with a heating rate of 10 °C min $^{-1}$.

The density was determined by triplicated weighting of 2 mL sample, measured precisely using a microsyringe and a balance accurate to four decimal places. All measurements were taken at room temperature (25 ± 0.1 °C).

The viscosity was measured with a Brookfield Viscosimeter DV-II+ Pro. The temperature of the sample was maintained to ± 0.1 °C by an external temperature control CPE 51.

The water contents in the ionic liquids were determined by Karl Fischer coulometry using a Metrohm 787 KF Titrino coulometer. The Karl Fischer titrant was a two-component reagent, Hydranal 34805 and Hydranal 37817, provided from Fluka.

Evaluation of the electrochemical stability window of the ionic liquids, carried out inside an argon-filled glove box with water and oxygen content below 1 ppm, was performed on a Radiometer potentiostat-galvanostat PGZ 301 controlled by Voltmaster 4 software. A conventional three electrode set was used to perform the experiments. All of these electrodes are immersed in a unique compartment of a glass cell. A Teflon O-ring was used to delimitate the exposed surfaced (0.2 cm 2) of the working electrode (platinum pastille). Platinum wires were used as counter and quasi-reference electrode. Before each experiment, platinum wire was cleaned with 99.9% alcohol and then heated in a flame till a red glow appears for a few seconds.

2.2. Synthesis of hydrophobic ionic liquids

2.2.1. Trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide

A solution of trialkylamine (0.55 mol) in ethyl acetate (150 mL) cooled to 4 °C was added dropwise 2-bromoacetic acid ethyl ester (37.5 g, 0.22 mol). The mixture was then stirred at room temperature for 1 day. Precipitate produced during the reaction was filtered and washed with ethyl acetate. Recrystallization of the residue by ethanol/ethyl acetate (10:90, V:V) gave a white powder which was filtered, washed with ethyl acetate and dried in vacuo.

2.2.2. Triethyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide (EtGBOEt-Br)

Yield (50.7 g, 86%). Melting point, 92 °C. Elemental analysis: Found: C, 44.68; H, 8.22; and N, 5.27%. Calculated for $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2$: C, 44.78; H, 8.27; and N, 5.22%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 1.28 (m, 12 H), 3.53 (q, 6 H), 4.16 (s, 2 H), and 4.27 (q, 2 H).

2.2.3. Tri(*n*-propyl)[2-ethoxy-2-oxoethyl]ammonium bromide 1,2 H $_2$ O (PrGBOEt-Br 1,2 H $_2$ O)

Yield (54.6 g, 80%). Melting point 132 °C. Elemental analysis: Found: C, 46.73; H, 9.16; and N, 4.41%. Calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{30.4}\text{BrNO}_{3.2}$: C, 47.05; H, 9.23; and N, 4.22%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 0.7 (t, 9 H), 1.1 (t, 3 H), 1.55 (m, 6 H), 3.25 (m, 6 H), 4.00 (s, 2 H), and 4.41 (q, 2 H).

2.2.4. Tri(*n*-butyl)[2-ethoxy-2-oxoethyl]ammonium bromide (BuGBOEt-Br)

Yield (65.9 g, 85%). Melting point 74 °C. Elemental analysis: Found: C, 54.52; H, 9.75; and N, 3.98%. Calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BrNO}_2$: C, 54.54; H, 9.73; and N, 3.98%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 0.93 (t, 9 H), 1.25 (t, 3 H), 1.30 (q, 6 H), 1.62 (m, 6 H), 3.43 (m, 6 H), 4.23 (s, 2 H), and 4.38 (q, 2 H).

2.2.5. N-(1-methylpyrrolidyl-2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide 0,3 H $_2$ O (MepyrGBOEt-Br 0,3 H $_2$ O)

Compound MepyrGBOEt-Br is obtained as white powder in the same way as for the preparation of EtGBOEt-Br using N-methylpyrrolidine as amine. Yield (44.4 g, 80%). Melting point 102 °C. Elemental analysis: Found: C, 41.85; H, 7.30; and N, 5.53%. Calculated for $\text{C}_9\text{H}_{14.6}\text{BrNO}_{2.3}$: C, 41.97; H, 7.28; and N, 5.53%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 1.20 (t, 3 H), 2.10 (s, 4 H), 3.14 (s, 3 H), 3.60 (m, 4 H), 4.20 (s, 2 H), and 4.50 (q, 2 H).

2.2.6. Trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Trialkyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide (0.148 mol) was dissolved in water (100 mL) and a solution of Li[Tf $_2$ N] (54.6 g, 0.22 mol) in water (100 mL) was added. The mixture was stirred for 3 h, and then allowed to settle into two phases. The lower ionic liquid phase was extracted by ethyl acetate (50 mL) and washed with water (3 $\times$ 50 mL). The absence of bromide ions was controlled by an AgNO $_3$ test of the aqueous phase. The organic phase was dried over anhydrous MgSO $_4$, filtered, and the organic solvent was then evaporated under reduced pressure at 50 °C to give the product as a yellowish liquid (up to 85% conversion based on the cation).

2.2.7. Triethyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EtGBOEt-Tf $_2$ N)

Elemental analysis: Found: C, 30.50; H, 4.84; N, 5.90; and S, 13.83%. Calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$: C, 30.77; H, 4.73; N, 5.98; and S, 13.69%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 1.40 (m, 12H, -CH $_3$), 3.66 (q, 6H, -CH $_2$), 4.42 (q, 2H, O-CH $_2$), and 4.50 (s, 2H, N-CH $_2$). H $_2$ O, 0.58% (w/w).

2.2.8. Tri(*n*-propyl)[2-ethoxy-2-oxoethyl]ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (PrGBOEt-Tf $_2$ N)

Elemental analysis: Found: C, 35.30; H, 5.79; N, 5.85; and S, 12.66%. Calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$: C, 35.29; H, 5.53; N, 5.49; and S, 12.56%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 0.80 (t, 9H, -CH $_3$), 1.15 (t, 3H, -CH $_3$), 1.60 (m, 6H, -CH $_2$), 3.25 (q, 6H, N-CH $_2$), 4.15 (q, 2H, O-CH $_2$), and 4.25 (s, 2H, N-CH $_2$). H $_2$ O, 0.69% (w/w).

2.2.9. Tri(*n*-butyl)[2-ethoxy-2-oxoethyl]ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BuGBOEt-Tf $_2$ N)

Elemental analysis: Found: C, 39.28; H, 6.02; N, 5.03; and S, 11.63%. Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$: C, 39.13; H, 6.20; N, 5.07; and S, 11.60%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 1.16 (t, 9H, -CH $_3$), 1.15 (t, 3H, -CH $_3$), 1.48 (t, 3H, -CH $_3$), 1.55 (m, 6H, CH $_2$), 1.86 (m, 2H, CH $_2$), 3.66 (m, 6H, O-CH $_2$), and 4.59 (s, 2H, N-CH $_2$). H $_2$ O, 0.24% (w/w).

2.2.10. N-(1-methylpyrrolidyl-2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MepyrGBOEt-Tf $_2$ N)

Elemental analysis: Found: C, 28.28; H, 3.87; N, 6.33; and S, 14.08%. Calculated for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$: C, 28.52; H, 4.18; N, 6.05; and S, 13.84%. ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6): 1.3 (t, 3H, -CH $_3$), 2.17 (s, 4H, -CH $_3$), 3.70 (m, 4H, N-CH $_2$), 4.30 (q, 2H, O-CH $_2$), and 4.60 (s, 2H, N-CH $_2$). H $_2$ O, 0.68% (w/w).

2.2.11. Tri(*n*-butyl)[2-ethoxy-2-oxoethyl]ammonium tetrafluoroborate (BuGBOEt-BF $_4$)

BuGBOEt-BF $_4$ is obtained as yellowish oil by the metathesis to the sodium tetrafluoroborate salt in the same way as for the preparation of EtGBOEt-Tf $_2$ N.

Elemental analysis: Found: C, 53.25; H, 9.71; N, 3.85%. Calculated for $C_{16}H_{34}BF_4NO_2$: C, 53.49; H, 9.54; and N, 3.90%. 1H NMR (250 MHz, $DMSO-d_6$): 0.88 (t, 9H, $-CH_3$), 1.20 (t, 3H, $-CH_3$), 1.25 (m, 6H, $-CH_2$), 1.55 (m, 6H, $-CH_2$), 3.38 (m, 6H, $N-CH_2$), 4.18 (q, 2H, $O-CH_2$), and 4.32 (s, 2H, $N-CH_2$). H_2O , 0.86% (w/w).

2.2.12. Tri(*n*-butyl)[2-ethoxy-2-oxoethyl]ammonium dicyanamide (BuGBOEt–Dca)

Metathesis for bromide salt to dicyanamide salt was done according to the classical method described in the literature [14]. A slight excess of freshly prepared silver dicyanamide (22.6 g, 0.13 mol) was added to a solution of tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide (35.5 g, 0.1 mol) in ethanol (100 mL) and gently heated (30–40 °C) and stirred for approximately 3 h. The solid precipitate ($AgBr$ and excess of $AgN(CN)_2$) was filtered off, and the ethanol removed by rotary evaporation. The resultant sample was dissolved in dichloromethane to precipitate a small quantity of silver dicyanamide, which was filtered off, and the filtrate evaporated to dryness. Tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium dicyanamide was then dried in vacuo for 2 days. Elemental analysis: Found: C, 63.93; H, 9.84; and N, 16.73%. Calculated for $C_{18}H_{34}N_4O_2$: C, 63.91; H, 10.06; and N, 16.56%. 1H NMR (250 MHz, $DMSO-d_6$): 0.95 (t, 9 H, $-CH_3$), 1.27 (t, 3 H, $-CH_3$), 1.36 (m, 6 H, $-CH_2$), 1.65 (m, 6 H, $-CH_2$), 3.48 (m, 6 H, $-CH_2$), 4.40 (s, 2 H, $N-CH_2$), and 4.26 (q, 2H, $O-CH_2$). H_2O , 0.94% (w/w).

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The most stringent requirement considered in designing the synthesis of the new hydrophobic ionic liquids based on ester betaine derivative cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, tetrafluoroborate or sodium dicyanamide anions was the solvent restriction. The presence of organic solvents traces (acetone, dichloromethane or acetonitrile) in the ionic liquids might occasionally result in the formation of unwelcome compounds [15]. None of these solvents is welcome in the chemical industry because of volatility, safety and environmental issues. The synthesis here proposed was developed considering the use of ethyl acetate and water as solvents.

The synthesis of the hydrophobic ionic liquids (ILs) was performed through two steps: (i) synthesis of the bromide precursor (alkylGBOEtBr or MepyrGBOEtBr), (ii) The synthesis of ionic liquids by anionic metathesis alkylGBOEt– Tf_2N , MepyrGBOEt– Tf_2N , BuGBOEt– BF_4 and BuGBOEt–Dca. The overall synthesis reaction is given in Scheme 2.

The cationic ester derivative of betaine (alkylGBOEt–Br or MepyrGBOEt–Br) was successfully synthesized by the reaction of the corresponding amine and 2-bromoacetic acid ethyl ester. In all the cases, the association of the obtained bromide salt with Tf_2N^- anion by anionic metathesis generates hydrophobic ILs, whereas BF_4^- or Dca^- anions only generate hydrophobic BuGBOEt– BF_4 and BuGBOEt–Dca ILs, respectively. The aqueous phase pre-equilibrated with ILs allows the control of the absence of Br^- and Ag^+ ions in ionic liquids with an $AgNO_3$ and $NaCl$ test, respectively. 1H NMR spectrometry analysis revealed the absence of organic impurities in the purified ionic liquids. These fluids are isolated in good yield (>85%) and Karl Fischer coulometry shows that the percentage in weight of their water content

varies from 0.24 (BuGBOEt– Tf_2N) to 0.94% (BuGBOEt–Dca). Four of the six ionic liquids described here are liquid at room temperature.

3.2. Physicochemical properties

3.2.1. Density

The synthesized hydrophobic ILs are more denser than water with values ranging from 1.02 to 1.56 $g \cdot mL^{-1}$ at 25 °C (Table 1) and their densities decrease with an increase in the length of the alkyl chain in the cation [16]. For example, in ionic liquids with Tf_2N^- anion, the density decreases from 1.56 $g \cdot mL^{-1}$ for MepyrGBOEt $^+$ to 1.41 $g \cdot mL^{-1}$ for EtGBOEt $^+$, to 1.27 $g \cdot mL^{-1}$ for PrGBOEt $^+$ and to 1.25 $g \cdot mL^{-1}$ for BuGBOEt $^+$. So, the density depends mainly on the number of carbon atoms, regardless of the symmetry of cations. A similar tendency has been reported for imidazolium salts, in which an increase in the alkyl chain in the imidazolium reduces the salt density [17–19]. The densities of ionic liquids are also affected by the nature of the anions. For example, the densities of BuGBOEt $^+$ cation type ionic liquids with different anions, such as Tf_2N^- , BF_4^- and Dca^- are 1.25 $g \cdot mL^{-1}$, 1.07 $g \cdot mL^{-1}$ and 1.02 $g \cdot mL^{-1}$, respectively.

3.2.2. Melting point and glass transition

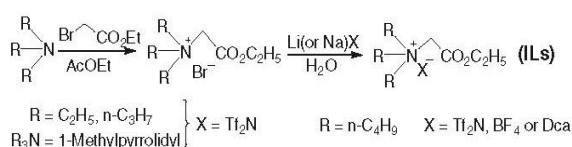
The solid–liquid phase transition of these hydrophobic ionic liquids has been studied by differential scanning calorimetry (DSC, Table 1). One of the features arising from this study is that most of these ionic liquids are very good glass-formers (they present a weak tendency to crystallise). They can be cooled from the equilibrium liquid state down to low temperatures without crystallising, entering the metastable supercooled liquid state, and suffering a glass transition leading to an out-of-equilibrium glassy state. Consequently, these ILs, which are easily manipulated in the supercooled liquid state, show a strong DSC signature of a glass transition, and the corresponding temperature (T_g) decrease with the alkyl chain lengthening in the cation. This trend is also seen in the *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium salts [20]. For ILs containing the same cation BuGBOEt $^+$ with different anions, such as Tf_2N^- , BF_4^- and Dca^- , the glass transition temperatures increases as follow: $Tf_2N^- < Dca^- < BF_4^-$.

Most of the ILs synthesized in this study was liquid at room temperature; the exceptions were PrGBOEt– Tf_2N and BuGBOEt– BF_4 which have melting points of 68 and 54 °C, respectively (Table 1). Both cations and anions contribute to the low melting points of ionic liquids. The increase in anion size [1] and/or large cations and increased asymmetric substitution [21] leads to a decrease in melting point. Another property, related to the melting point, is the glass transition temperature of a molecule. From the literature it is known that the glass transition temperature is approximately two-thirds of the melting point value expressed in Kelvin degree [22]. The range of experimental T_g/T_m ratio was found between 0.58 and 0.78 for different molecules and polymers [23]. The same ratio range is also expected for the melting points and glass transition temperatures of the prepared ionic liquids. The T_g/T_m ratio was determined for the two cases where the ionic liquids showed a melting point and a glass transition temperature. The values were 0.66 and 0.71 for PrGBOEt– Tf_2N and BuGBOEt– BF_4 , respectively, matching well to the values found

Table 1

Density, melting (T_m), glass transition (T_g) and decomposition (T_{dc}) temperatures for glycine betaine derivatives ionic liquids.

Ionic liquids	Density ($g \cdot mL^{-1}$)	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{dc} (°C)
EtGBOEt– Tf_2N	1.41		–65	351
PrGBOEt– Tf_2N	1.27	68	–49	348
BuGBOEt– Tf_2N	1.25		–53	342
MepyrGBOEt– Tf_2N	1.56		–66	354
BuGBOEt– BF_4	1.07	54	–42	320
BuGBOEt–Dca	1.02		–49	207



Scheme 2. Synthetic route of the hydrophobic ionic liquids (ILs).

for other molecules (inorganic and organic) and polymers in the literature [23].

3.2.3. Thermal stability

Thermal stability of the ionic liquids was studied by thermal gravimetric analysis (TGA) and the data are reported in Table 1. Thermal stability of these salts is in the range of 207–354 °C. Nevertheless, a decrease in thermal stability of ionic liquid is observed when the alkyl chain length is increased. The maximal degradation temperature is obtained with ammonium bearing ethyl or N-methylpyrrolidyl groups. This is in agreement with the results described by Awad et al. [24] who concluded that the thermal stability decreased as the organic content of the molten salt increased. Thermal analysis also shows that in the absence of anion fluorination the thermal stability of the ionic liquids is significantly reduced. With TF_2N^- or BF_4^- anions, the ionic liquids display degradation at the temperature of 342 °C and 320 °C, respectively, whereas IL with Dca^- anion decomposes at 207 °C. Such difference is explained by the weaker coordinating properties of BF_4^- and TF_2N^- compared to that of Dca^- , indeed it is generally observed that the weaker the coordinating anion, the higher the thermal stability of ionic liquids [25].

3.2.4. Viscosity

Hydrophobic ionic liquids synthesized are more viscous than traditional organic solvents and are more comparable to typical oils [26]. Table 2 shows the temperature dependence of viscosity (η) for all the hydrophobic ionic liquids synthesized. In general, all ionic liquids show a significant decrease in viscosity as the temperature increases (Table 2). The obtained viscosities for TF_2N^- anions-based ILs increased in the order $\text{EtGBOEt} \approx \text{MepyrGBOEt} < \text{PrGBOEt} < \text{BuGBOEt}$ at all measured temperatures. The determined viscosities of three ILs ($\text{EtGBOEt-TF}_2\text{N}$, $\text{BuGBOEt-TF}_2\text{N}$ and $\text{MepyrGBOEt-TF}_2\text{N}$), at 25 °C are 242 cP, 1076 cP and 218 cP, respectively. The values of η at 65 °C for TF_2N^- anions-based ILs were 28 (EtGBOEt and MepyrGBOEt), 55 (PrGBOEt) and 69 cP (BuGBOEt). Thus, the alkyl chain lengthening in the cation leads to an increase in viscosity [27]. This is due to stronger van der Waals forces between cations leading to an increase of the energy required for molecular motion. The viscosity of ionic liquids is also affected by the identity of anions (Fig. 1). For the same cationic structure of BuGBOEt^+ , TF_2N^- , Dca^- and BF_4^- anions exhibited large difference in viscosity with a value of 69, 124 and 413 cP at 65 °C, respectively. The viscosity, especially for fluorinated anion-based ILs BF_4^- , is substantially higher than that of TF_2N^- due to the formation of hydrogen bonding between fluor atoms and hydrogen of the organic cation [28]. The intermolecular friction generated par rod-shaped Dca^- anion is thought to be smaller than that of spherical BF_4^- anion, resulting in their different viscosities.

An increase in the viscosity of the various anion/cation combinations was attributed to an increase in van der Waals forces over hydrogen bonding [27]. In addition, the anion may play an important role; the more symmetric an anion, the higher the viscosity. This is in agreement with the higher viscosity of BuGBOEt-BF_4 compared to $\text{BuGBOEt-TF}_2\text{N}$. The results of Table 2 seems to indicate that the geometry and molar mass of the anions have a strong influence on the viscosity of this class of ILs since BuGBOEt^+ combined with either

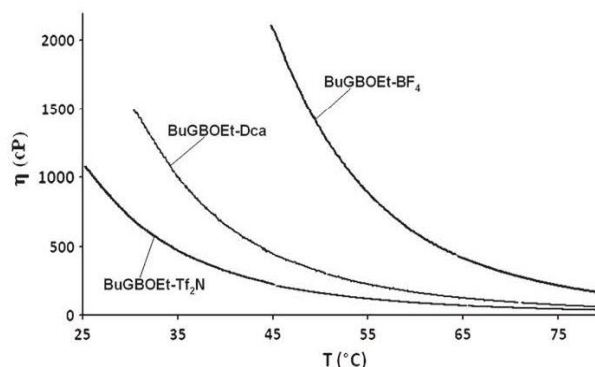


Fig. 1. Temperature dependence of viscosity (η) for BuGBOEt^+ cations with various anions.

BF_4^- or TF_2N^- produces ILs with significantly different viscosities. These results suggest a complex relationship where the importance of cation–anion interactions cannot be overlooked.

3.2.5. Electrochemical window

The electrochemical window, like the viscosity is an important parameter to implement the electrochemical experiments in good conditions. The electrochemical window (EW) is defined as the potential interval observed between the reduction and the oxidation potentials of the solvent. A wide electrochemical window makes ILs promising electrolytes for electrochemical power applications. As known, the electrodeposition of elements and compounds in water is limited by its low electrochemical window of only about 1.2 V, whereas most ILs possess a wide potential window higher than 3.0 V. Electrodeposition of some materials like Al, Si, Ti, ... which cannot be electroplated from aqueous solution becomes possible in ILs media. For other metals, like Ni, Fe, ... the absence of hydrogen evolution simultaneously with metal deposition can improve their mechanical and anticorrosive properties. Finally, another advantage of the ionic liquids is also the possibility to obtain deposits with a micro or nano-crystallization without resorting to the use of complexing agents such as cyanide that are currently used in the majority of electroplating industries.

In this work, the electrochemical windows of the investigated ILs were experimentally obtained using linear sweep voltammetry at platinum electrode. Separate experiments were conducted for the cathodic and anodic electrochemical measurements by scanning from the open circuit potential towards negative (for cathodic reactions) or positive (for anodic reactions) voltages. Platinum was used as quasi-reference electrode. Examples of voltammograms obtained at 80 °C with a scan

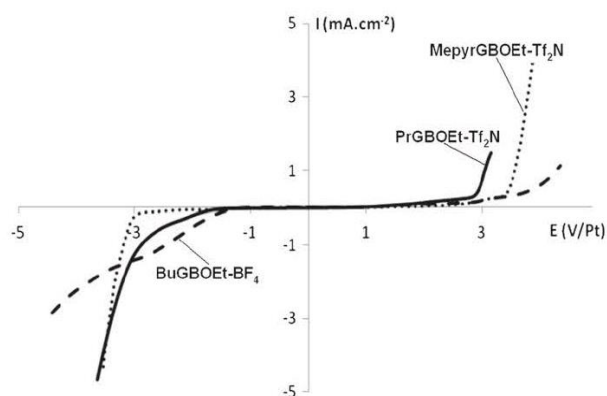


Fig. 2. Voltammograms of some ionic liquids at 80 °C with a scan rate equal to $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ on platinum working electrode and platinum wires were used as counter and quasi-reference electrode.

Table 2
Viscosity (cP) data for ionic liquids at different temperatures.

Ionic liquid	cP (25 °C)	cP (30 °C)	cP (45 °C)	cP (65 °C)
$\text{EtGBOEt-TF}_2\text{N}$	242	169.1	68.5	28
$\text{PrGBOEt-TF}_2\text{N}$	(a)	(a)	(a)	55
$\text{BuGBOEt-TF}_2\text{N}$	1076	703.7	222.0	69
$\text{MepyrGBOEt-TF}_2\text{N}$	218	155.6	66.5	28
BuGBOEt-BF_4	(a)	(a)	2082	413
BuGBOEt-Dca	(a)	1483.5	443.3	124

(a) not determined.

Table 3

The electrochemical properties of the ionic liquids.

Ionic liquids	E_c (V/Pt)	E_a (V/Pt)	EW (V)
EtGBOEt–Tf ₂ N	–2.6	2.8	5.4
PrGBOEt–Tf ₂ N	–2.0	2.3	4.3
BuGBOEt–Tf ₂ N	–2.6	3.2	5.8
MepyrGBOEt–Tf ₂ N	–2.9	3.0	5.9
BuGBOEt–BF ₄	–1.6	3.0	4.6
BuGBOEt–Dca	–1.6	1.4	3.0

rate equal to $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ are shown in Fig. 2. According to the studies described by Ohno [29], EW is evaluated when the reduction or oxidation current reaches a value between 0.1 and $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Here, we have chosen to measure the EW $\pm 0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. As shown in Table 3, the electrochemical windows at 80°C for the studied ILs range from 3 to 6 V and increase in the order BuGBOEt–Dca < PrGBOEt–Tf₂N < BuGBOEt–BF₄ < EtGBOEt–Tf₂N < BuGBOEt–Tf₂N < MepyrGBOEt–Tf₂N. From these results, it seems that the value of EW is less influenced by the lengthening of alkyl groups of the cation but this value depends greatly on the nature of the anion. In this table, we have also reported the cathodic (E_c) and anodic potentials (E_a) used for the EW calculation because these parameters are essential in order to ensure that the cathodic (or anodic) reactions can take place in good conditions without solvent interactions. However, we can note that the width of electrochemical windows is not the only parameters that govern the applicability of ILs for electrodeposition. For example, PrGBOEt–Tf₂N solvent presents a smaller EW (4.3 V) than that of BuGBOEt–BF₄ (4.6 V), but PrGBOEt–Tf₂N is more useful for cathodic reaction.

4. Conclusions

The data of physical properties on ionic liquids are essential for both theoretical research and industrial application. The establishment of the databases in this respect will definitely promote the research and development of ionic liquids. Thus, in this work, we have synthesized a series of hydrophobic ionic liquids containing glycine-betaine based cations with different alkyl chains and bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, tetrafluoroborate or dicyanamide anions. Physicochemical properties such as density, glass transition temperature, decomposition temperature, viscosity, and electrochemical window have been determined and discussed in terms of the component ion structure. The density of the ILs decreased with increasing number of carbon atoms on the organic cations while their viscosity, depending on the nature of the anion, increased with increasing alkyl-chain length. The electrochemical results obtained for these studied ILs revealed a wide range of the windows for the study of redox behaviour of the electrodeposition of the transition metal cations. Also because of inherent advantages of the ionic liquids, new analytical methods should be developed in these media, especially for the organic and inorganic

compounds. For example, we studied the fundamental aspects of metal ion partitioning into IL (BuGBOEt–Dca) solvent [30].

Acknowledgements

We thank the Conseil Régional de la Marne for a grant to A. Messadi and for its financial support.

References

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 3772.
- [2] M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure and Applied Chemistry* 72 (2000) 1391.
- [3] J.L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 14247.
- [4] J. Dupont, R.F. De Souza, P.A.Z. Suarez, *Chemical Reviews* 102 (2002) 3667.
- [5] A.I. Bhatt, I. May, V.A. Volkovich, M.E. Hetherington, B. Lewin, R.C. Thied, N. Ertok, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* (2002) 4532.
- [6] S. Panozzo, M. Armand, O. Stephan, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 679.
- [7] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chemical Communications* (2002) 2972.
- [8] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kunawa, T. Nukuda, Y. Aihara, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A695.
- [9] J.H. Shin, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3859.
- [10] E.A. Turner, C.C. Pye, R.D. Singer, *The Journal of Physical Chemistry. A* 107 (2003) 2277.
- [11] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chemistry* 3 (2001) 156.
- [12] A. Jess, A. Große-Böwing, P. Wasserscheid, *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005) 1430.
- [13] F.A. Carey, *Organic Chemistry*, 4th edn The McGraw-Hill Companies, USA, 2000.
- [14] D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J. Golding, G.B. Deacon, *Green Chemistry* 4 (2002) 444.
- [15] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A1685.
- [16] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93.
- [17] M. Tariq, P.A.S. Forte, M.F.C. Gomes, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009) 790.
- [18] D.W. Fang, W. Guan, J. Tong, Z.W. Wang, J.Z. Yang, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 7499.
- [19] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 6103.
- [20] J.M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C.M. Forsyth, G.B. Deacon, J.L. Scott, D.R. MacFarlane, *New Journal of Chemistry* 27 (2003) 1504.
- [21] J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp. 41–55.
- [22] W. Kauzmann, *Chemical Reviews* 43 (1948) 219.
- [23] R.G. Beaman, *Journal of Polymer Science* 9 (1952) 470.
- [24] W.H. Awad, J.W. Gilman, M. Nyden, R.H. Harris, T.E. Sutto, J. Callahan, P.C. Trulove, H.C. DeLong, D.M. Fox, *Thermochimica Acta* 409 (2004) 3.
- [25] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [26] CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
- [27] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry* 35 (1996) 1168.
- [28] P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. De Souza, J. Dupont, *Journal de Chimie Physique* 95 (1998) 1626.
- [29] H. Ohno, *Electrochemical Aspect of Ionic Liquids*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- [30] A. Messadi, A. Mohamadou, S. Boudesocque, L. Dupont, E. Guillon, *Separation and Purification Technology* 107 (2013) 172.

SYNTHESE DES RESULTATS

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé une série de liquides ioniques hydrophobes dérivés de cations glycine-bétaïne associés à trois anions différents [bis(trifluorométhylsulfonyl)amide (NTf_2^-), tétrafluoroborate (BF_4^-) ou dicyanamide (Dca^-)].

Les propriétés physicochimiques de ces liquides ioniques ont été déterminées et discutées par rapport aux structures chimiques. Il en ressort plusieurs conclusions :

- *Densité* : Les liquides ioniques synthétisés sont plus denses que l'eau à 25°C. Cette densité décroît, pour un même anion, avec l'accroissement de la chaîne alkyle du cation. La valeur de la densité dépend beaucoup plus de la nature de l'anion.
- *Point de fusion et température de transition vitreuse* : Les liquides ioniques synthétisés possèdent des températures de transition vitreuse relativement basses. Celle-ci diminue avec l'accroissement de la longueur de la chaîne alkyle. Pour un même cation, cette température augmente dans le sens $\text{NTf}_2^- < \text{BF}_4^- < \text{Dca}^-$. Le point de fusion, quant à lui, diminue avec l'augmentation de la taille de l'anion et de l'augmentation de l'asymétrie du cation.
- *Stabilité thermique* : La stabilité thermique des composés synthétisés varie de 207 à 354°C. On observe une diminution de cette stabilité avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Pour un même cation, la stabilité thermique augmente avec la diminution du caractère coordinant de l'anion.
- *Viscosité* : La viscosité des liquides ioniques générés augmente avec la longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote. Par ailleurs, pour un même cation organique, plus l'anion associé est symétrique, plus la viscosité est élevée. On remarque aussi que cette viscosité dépend de la présence des atomes de fluor au niveau de l'anion.
- *Fenêtre électrochimique* : Les liquides ioniques générés possèdent des fenêtres électrochimiques variant de 3 à 6V dans l'ordre $\text{BuGBOEt-Dca} < \text{PrGBOEt-NTf}_2 < \text{BuGBOEt-BF}_4 < \text{EtGBOEt-NTf}_2 < \text{BuGBOEt-NTf}_2 < \text{MepyrGBOEt-NTf}_2$. Cette série indique que la stabilité électrochimique dépend davantage de la nature de l'anion associé que de la longueur de la chaîne alkyle du cation organique.

Les conclusions établies restent en accord avec celles de la littérature pour les liquides ioniques similaires (dérivés d'alkylammonium notamment). Cependant, la collecte de données physicochimiques reste indispensable afin de pouvoir établir un design raisonné de liquides ioniques à tâches spécifiques.

VIII. Synthèse et propriétés des sels fondus

Lors des synthèses des différents liquides ioniques dérivés d'esters bétaine, nous avons non seulement généré et caractérisé 6 liquides ioniques hydrophobes liquides à température ambiante [182], mais aussi 8 sels fondus ($P_F > 100^\circ\text{C}$). Ces sels fondus, générés par réaction de métathèse anionique du bromure de cation organique avec différents sels inorganiques [KPF_6 , NaClO_4 , $\text{Na}(\text{CN})_2\text{N}$ (NaDca)] suivant la voie de synthèse décrite ci-dessous (Schéma 4) ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (spectroscopies IR, RMN ^1H , analyse élémentaire et DRX).

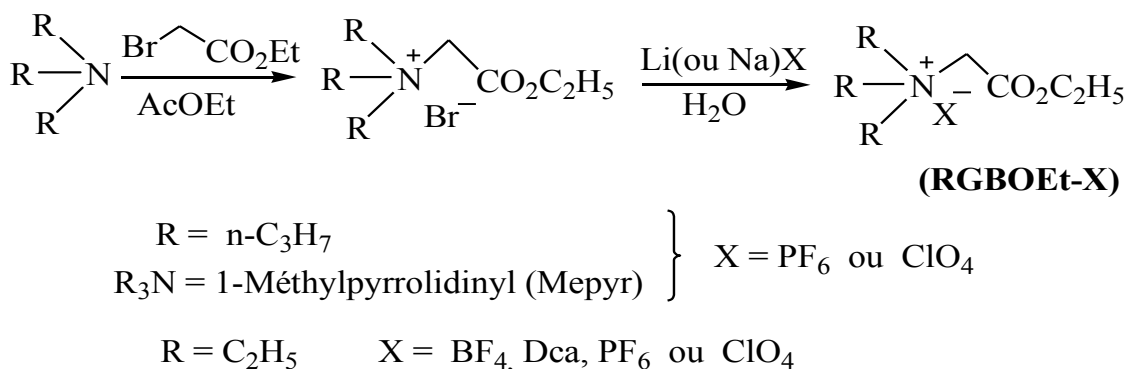


Schéma 4 : Synthèse des sels fondus

IX. Détermination structurale des composés par diffraction des rayons X

Lors de la synthèse de sels fondus, 5 composés (EtGBOEt-BF_4 , EtGBOEt-PF_6 , EtGBOEt-ClO_4 , MepyrGBOEt-PF_6 et MepyrGBOEt-ClO_4) ont été isolés sous formes de monocristaux et leurs structures ont été résolues par diffraction des rayons X. Les données cristallographiques de ces composés sont reportées dans le tableau 3. Deux exemples de représentations Ortep des composés EtGBOEt-ClO_4 et MePyrGBOEt-ClO_4 sont présentées dans le schéma 5.

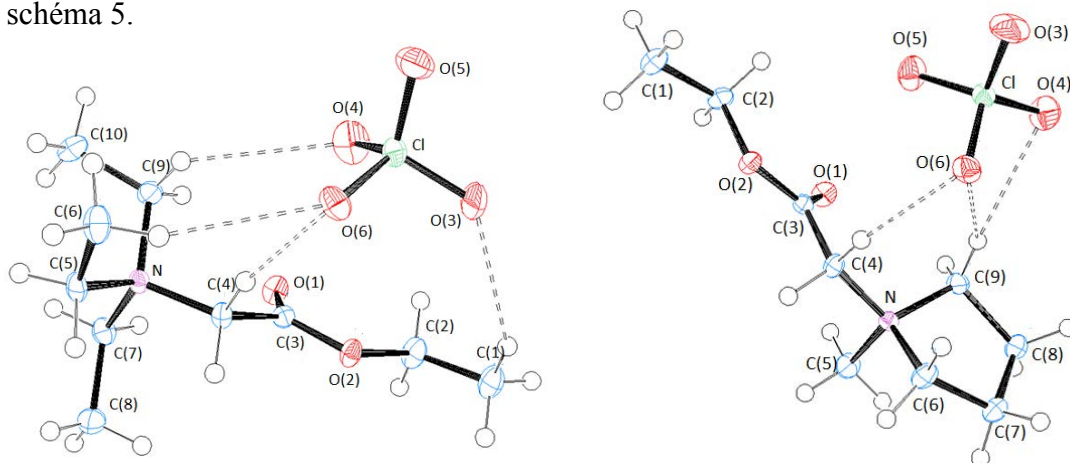


Schéma 5 : Représentation Ortep des Composés EtGBOEt-ClO_4 et MepyrGBOEt-ClO_4

Tableau 3 : Données cristallographiques des sels fondus.

Composé		EtGBOEt-PF₆	EtGBOEt-BF₄	EtGBOEt-ClO₄	MepyrGBOEt-PF₆	MepyrGBOEt-ClO₄
Formule brute		C ₁₀ H ₂₂ NO ₂ PF ₆	C ₁₀ H ₂₂ NO ₂ BF ₄	C ₁₀ H ₂₂ ClNO ₆	C ₉ H ₁₈ NO ₂ PF ₆	C ₉ H ₁₈ ClNO ₆
Masse molaire		333,25	275,09	287,74	317,21	271,70
Système du cristal		Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe spatial		P 2 _{1/n}	P 2 _{1/n}	P 2 _{1/n}	P 2 _{1/n}	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a		7,8021 (119)	7,6222 (2)	7,5543 (7)	6,556	6,2475 (2)
b		11,6891 (90)	11,0942 (3)	11,2912 (9)	13,131	13,1931 (3)
c		16,3881 (180)	16,0409 (4)	16,0653 (17)	15,265	14,7927 (4)
α (deg.)		90	90	90	90	90
β (deg.)		93,0424 (57)	89,394 (10)	90	90,73	90
γ (deg.)		90	90	90	90	90
V (Å ³)		1492,48 (304)	1356,38 (6)	1370,3 (2)	1314	1219,27 (6)
Z		4	4	4	4	4
μ (mm ⁻¹)		0,25	0,184	0,298	0,28	0,33
Dimensions (mm)		0,2*0,1*0,1	0,2*0,1*0,1	0,15*0,15*0,1	0,15*0,1*0,1	0,2*0,2*0,1
D _{calc} (g.cm ⁻³)		1,483	1,347	1,395	1,603	1,48
F000		696	584	616	656	576
GOF sur F ²		1,091	1,135	1,034	1,131	1,013
Indice R final	R ₁	0,0459	0,0427	0,0407	0,0494	0,0296
	ω R ₂	0,0873	0,1003	0,0920	0,1535	0,0848
Indice R (toutes données)	R ₁	0,0583	0,0511	0,0682	0,0576	0,0312
	ω R ₂	0,0942	0,1045	0,1035	0,1583	0,0867
Réflexions mesurées		3698	3348	4960	3019	3021
Nombre de réflexions indépendantes [R _{int}]		3128 [0,056]	2903 [0,0194]	3591 [0,0813]	2640 [0,0234]	2939 [0,0000]

Cette étude structurale montre que le réseau cristallin de ces composés se présente sous la forme d'un cation organique pour un anion inorganique. Les longueurs et les angles de liaison de deux fonctions caractéristiques (ammonium quaternaire et ester) des cations organiques sont reportés dans le tableau 4.

Les liaisons du groupement carboxylique $C=O_{\text{carbonyl}}$ [$C(3)=O(1)$] et $C-O_{\text{ester}}$ [$C(3)-O(2)$], de valeur moyenne respectivement 1.203 et 1.323 Å, sont pratiquement constantes quelle que soit le cation. L'angle $O_{\text{carbonyl}}-C-O_{\text{ester}}$ [$O(1)-C(3)-O(2)$] de 126.24° (MepyrGBOEt⁺) et de 124.90° (EtGBOEt⁺) est en accord avec les valeurs décrites dans la littérature pour les acides carboxyliques [183]. L'angle $O_{\text{ester}}-C-C_{\text{glycine}}$ [$O(2)-C(3)-C(4)$] est pratiquement constant pour tous les composés avec une valeur moyenne de 107.66° , alors que l'angle $O_{\text{carbonyl}}-C-C_{\text{glycine}}$ [$O(1)-C(3)-C(4)$] pratiquement constant pour le cation EtGBOEt⁺ avec une valeur moyenne de 127.38° , varie en fonction de la nature de l'anion pour le cation MepyrGBOEt⁺ selon l'ordre $ClO_4^- < PF_6^-$ (126.30 et 127.94° respectivement).

Dans le cas du cation EtGBOEt⁺, les trois longueurs des liaisons entre les atomes d'azote et de carbone des groupements alkyles $N-C_{\text{alkyl}}$ ($N-C(5) = 1.529$ Å, $N-C(7) = 1.526$ Å et $N-C(9) = 1.528$ Å) sont pratiquement identiques quel que soit l'anion associé. La liaison $N-C_{\text{glycine}}$ [$N-C(4) \approx 1.495$ Å] est plus courte que les liaisons $N-C_{\text{alkyl}}$ et le composé EtGBOEt- ClO_4 a la plus petite liaison $N-C_{\text{glycine}}$ (1.491 Å). Pour le cation MepyrGBOEt⁺, la longueur de la liaison $N-C_{Me}$ [$N-C(5) = 1.5025$ Å] est constante quel que soit la nature de l'anion. Comme dans le cas des composés dérivés du cation EtGBOEt⁺, la longueur de la liaison $N-C_{\text{glycine}}$ [$N-C(4) = 1.497$ Å] est plus courte que les liaisons $N-C_{\text{alkyl}}$ et le composé MepyrGBOEt- ClO_4 a la plus petite liaison $N-C_{\text{glycine}}$ (1.494 Å).

Les trois angles de l'atome d'azote ammoniacal varient entre 112.18° et 110.54° pour le synthon EtGBOEt⁺ et 114.39° et 110.73° pour celui de MepyrGBOEt⁺. Ceci montre que la géométrie autour de l'azote est un tétraèdre distordu. Cette distorsion est plus grande dans le cas du cation MepyrGBOEt⁺ à cause des contraintes stériques du cycle pyrrolidine.

Liaisons (Å)	Composé			Liaisons (Å)	Composé	
	EtGBOEt-PF ₆	EtGBOEt-ClO ₄	EtGBOEt-BF ₄		MepyrGBOEt-PF ₆	MepyrGBOEt-ClO ₄
C(3)-O(1)	1,205 (2)	1,199 (14)	1,206 (17)	C(3)-O(1)	1,204 (3)	1,206 (19)
C(3)-O(2)	1,326 (2)	1,320 (14)	1,329 (16)	C(3)-O(2)	1,323 (3)	1,326 (18)
N-C(4)	1,501 (2)	1,491 (15)	1,503 (17)	N-C(4)	1,500 (3)	1,494 (18)
N-C(5)	1,530 (2)	1,529 (15)	1,530 (18)	N-C(5)	1,503 (3)	1,502 (19)
N-C(7)	1,525 (2)	1,530 (16)	1,525 (18)	N-C(9)	1,515 (3)	1,520 (19)
N-C(9)	1,531 (2)	1,527 (16)	1,525 (17)	N-C(6)	1,516 (3)	1,520 (19)
Angle (°)				Angle (°)		
O(1)-C(3)-O(2)	125,65 (16)	124,30 (11)	124,74 (13)	O(1)-C(3)-O(2)	126,34 (3)	126,14 (14)
O(1)-C(3)-C(4)	127,14 (13)	127,79 (11)	127,31 (13)	O(1)-C(3)-C(4)	127,94 (2)	126,30 (12)
O(2)-C(3)-C(4)	107,21 (14)	107,90 (10)	107,93 (16)	O(2)-C(3)-C(4)	107,72 (2)	107,53 (13)
C(4)-N-C(5)	107,41 (13)	107,98 (9)	107,74 (10)	C(4)-N-C(5)	111,03 (2)	110,72 (11)
C(4)-N-C(7)	108,88 (13)	110,88 (9)	108,97 (11)	C(4)-N-C(6)	108,66 (2)	108,40 (11)
C(4)-N-C(9)	112,18 (13)	108,81 (9)	111,81 (11)	C(4)-N-C(9)	113,15 (2)	114,39 (12)
C(5)-N-C(7)	111,13 (13)	108,31 (9)	110,82 (11)	C(5)-N-C(6)	109,90 (2)	109,91 (12)
C(7)-N-C(9)	109,33 (13)	110,30 (9)	109,50 (10)	C(6)-N-C(9)	102,47 (2)	102,30 (12)
C(9)-N-C(5)	107,92 (13)	110,54 (10)	108,10 (10)	C(9)-N-C(5)	111,27 (2)	110,73 (13)

Tableau 4 : Longueurs et angles des fonctions ester carboxylique et ammonium des sels fondus solides obtenus

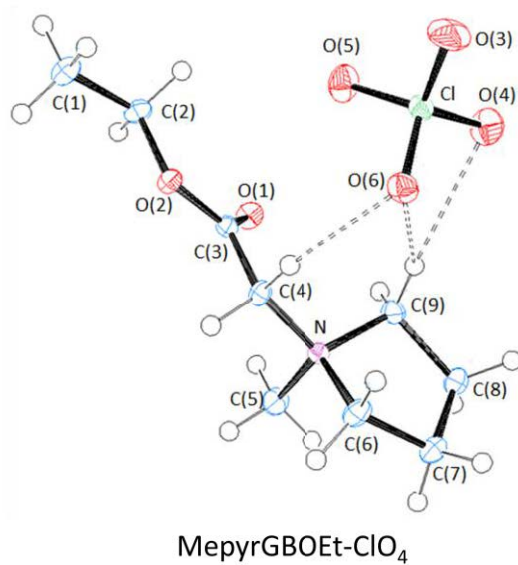
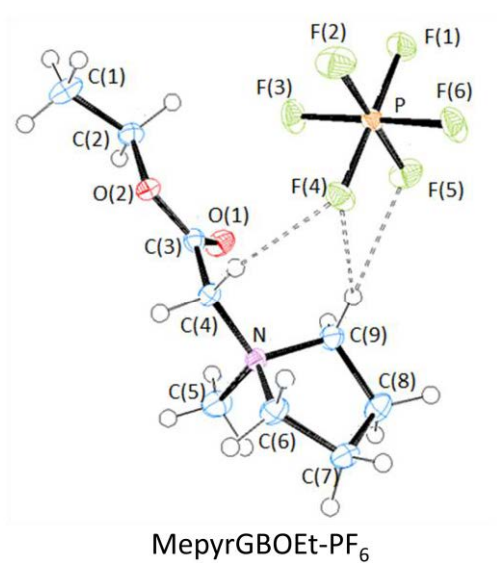
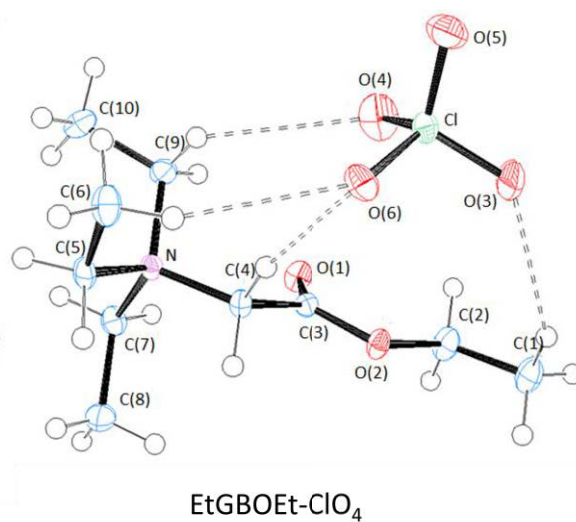
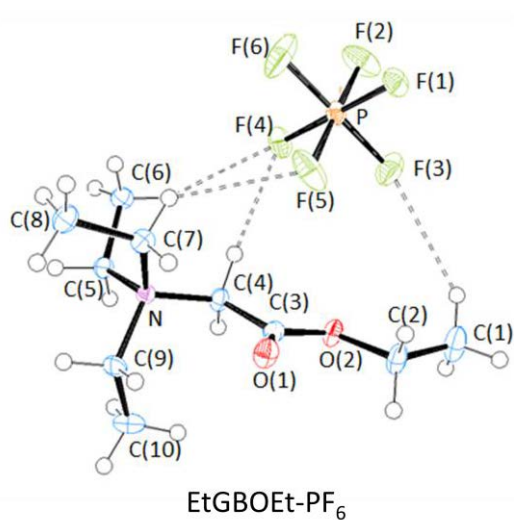
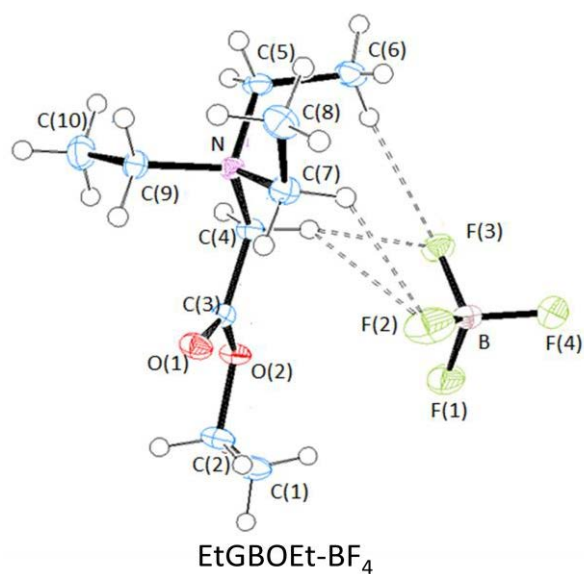


Schéma 6 : Les interactions intramoléculaires des composés

Le réseau cristallin de ces composés est stabilisé par différentes liaisons hydrogène. Les interactions intramoléculaires de ces composés sont données dans le schéma 6.

Pour un cation donné, les anions PF_6^- et ClO_4^- donnent les mêmes types de liaisons hydrogène. Dans le cas du cation EtGBOEt^+ , trois atomes donneurs d'un anion donné (PF_6^- ou ClO_4^-) forment quatre liaisons hydrogène, tandis que avec l'anion BF_4^- , quatre liaisons hydrogène sont observées à partir de deux atomes de fluor et de trois atomes d'hydrogène. Les longueurs (Å) et angles (°) de liaisons sont reportées dans le tableau 5.

Le cation MepyrGBOEt^+ ne forme que trois liaisons hydrogène, engageant deux atomes donneurs d'un anion donné (PF_6^- ou ClO_4^-). Les longueurs (Å) et angles (°) de liaisons sont données dans le tableau 5.

Liaison	EtGBOEt- PF ₆ (X = F)					EtGBOEt- ClO ₄ (X = O)				
	Atomes	D–H	H···A	D···A	D–H···A	Atomes	D–H	H···A	D···A	D–H···A
X-HCH ₂ ester	C(1)-F(3)	0,960	2,770	3,605	154,92	C(1)-O(3)	0,960	2,779	3,643	150,22
X-HCH _{alkyle(1)}	C(7)-F(5)	0,970	2,658	3,351	128,68	C(9)-O(4)	0,970	2,750	3,484	132,94
X-HCH _{glycine}	C(4)-F(4)	0,970	2,397	3,357	170,73	C(4)-O(6)	0,970	2,334	3,288	168,01
X-HCH _{2alkyle(2)}	C(6)-F(4)	0,960	2,628	3,373	134,70	C(6)-O(6)	0,960	2,616	3,509	154,84
Liaison	EtGBOEt- BF ₄									
	Atomes	D–H	H···A	D···A	D–H···A					
F(2)-HCH _{glycine}	C(4)-F(2)	0,969	2,684	3,364	127,59					
F(2)-HCH _{alkyle(1)}	C(7)-F(2)	0,970	2,729	3,461	132,59					
F(3)-HCH _{glycine}	C(4)-F(3)	0,969	2,300	3,255	168,10					
F(3)-HCH _{2alkyle(2)}	C(6)-F(3)	0,960	2,585	3,491	157,34					
Liaison	MepyrGBOEt-PF ₆ (X = F)					MepyrGBOEt-ClO ₄ (X = O)				
	Atomes	D–H	H···A	D···A	D–H···A	Atomes	D–H	H···A	D···A	D–H···A
X-HCH _{glycine}	C(4)-F(4)	0,990	2,369	3,297	155,79	C(4)-O(6)	0,990	2,362	3,308	159,61
X-HCHN _{pyrro}	C(9)-F(4)	0,990	2,739	3,612	147,38	C(9)-O(6)	0,991	2,891	3,717	140,86
X-HCHN _{pyrro}	C(9)-F(5)	0,990	2,404	3,326	154,79	C(9)-O(4)	0,991	2,631	3,609	169,02

Tableau 5 : Longueurs (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène des composés

X. Caractérisation des sels fondus

IX-1) Analyse élémentaire et point de fusion

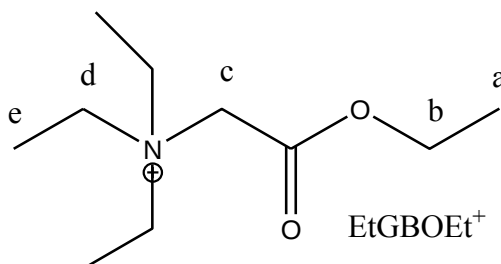
L'analyse élémentaire ainsi que le point de fusion des composés sont donnés dans le tableau 6. Cette analyse confirme bien la stœchiométrie 1:1 des sels fondus.

Composé	P _F (°C)	%C		%H		%N	
		Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.
EtGBOEt-PF ₆	111	34,55	34,40	6,84	6,41	4,03	4,03
EtGBOEt-ClO ₄	125	40,23	40,15	7,83	7,35	4,69	4,69
EtGBOEt-BF ₄	102	40,48	40,27	8,29	7,89	4,72	5,04
EtGBOEt-Dca, 0,4H ₂ O	162	55,11	55,01	8,79	8,71	21,42	21,44
PrGBOEt-PF ₆	124	41,60	41,58	7,52	8,10	3,73	3,81
PrGBOEt-ClO ₄	122	47,34	47,47	8,56	8,57	4,25	4,30
MepyrGBOEt-PF ₆	103	33,70	33,57	5,78	5,87	4,37	4,47
MepyrGBOEt-ClO ₄	101	39,52	39,46	6,71	6,58	5,12	5,37

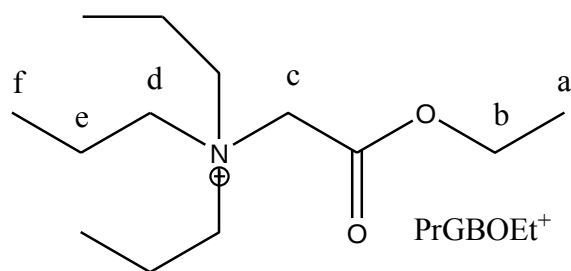
Tableau 6 : Analyse élémentaire des sels fondus

IX-2) Spectroscopie RMN ¹H et IR

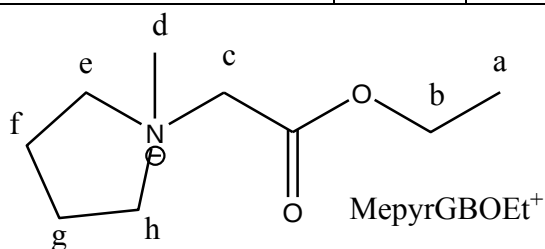
Les spectres RMN ¹H dans le DMSO-*d*₆ à 250 MHz par rapport au TMS (tétraméthylsilane) indiquent que les composés isolés ne contiennent pas d'impuretés organiques. Les déplacements chimiques en ppm des différents protons sont donnés dans le tableau 7.



Déplacement chimique δ (ppm)	Anion			
	PF ₆	ClO ₄	BF ₄	Dca
a+e (m, 12H, -CH ₃)	1,04	1,26	1,43	1,45
d (q, 6H, -CH ₂)	3,25	3,30	3,66	3,65
c (s, 2H, N-CH ₂)	4,10	4,34	4,56	4,54
b (q, 2H, O-CH ₂)	4,01	4,26	4,45	4,45



Déplacement chimique δ (ppm)	Anion	
	PF ₆	ClO ₄
f (t, 9H, -CH₃)	0,70	0,80
a (t, 3H, -CH₃)	1,00	1,16
e (m, 6H, -CH₂)	1,15	1,60
d (m, 6H, N-CH₂)	3,20	3,30
c (s, 2H, N-CH₂)	4,20	4,26
b (q, 2H, O-CH₂)	4,00	4,14



Déplacement chimique δ (ppm)	Anion	
	PF ₆	ClO ₄
a (t, 3H, -CH₃)	1,26	1,36
f+g (s, 4H, N-CH₂)	2,20	2,25
d (s, 3H, -CH₃)	3,20	3,35
e+h (m, 4H, -CH₂)	4,70	4,85
b (q, 2H, O-CH₂)	4,30	4,42
c (s, 2H, N-CH₂)	4,60	4,60

Tableau 7 : Valeurs des déplacements chimiques des protons des sels dans le DMSO-d₆ (en ppm, s : singulet, t : triplet, q : quadruplet)

La spectroscopie IR permet d'identifier les groupements caractéristiques des principales fonctions des composés. Ainsi, pour les composés isolés, nous nous sommes intéressés à la fréquence de vibration de la fonction esters du cation organique et aux fréquences de vibration de l'anion associé (Tableau 8).

Composé	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	ν_{C-O} (cm ⁻¹)	ν_{anions} (cm ⁻¹)
EtGBOEt-PF₆	1750	1227	836, 559
EtGBOEt-ClO₄	1746	1227	1102, 624
EtGBOEt-BF₄	1741	1225	1030, 534
EtGBOEt-Dca	1744	1226	2290, 2230, 2183, 3250 (ν_{H_2O})
PrGBOEt-PF₆	1759	1215	839, 558
PrGBOEt-ClO₄	1759	1216	1092, 623
MepyrGBOEt-PF₆	1748	1227	832, 558
MepyrGBOEt-ClO₄	1746	1225	1089, 624

Tableau 8 : Nombre d'onde du groupement carboxyle des composés et de leur anion associé

Pour un même cation organique, les fréquences de vibration $\nu_{C=O}$ et ν_{C-O} restent proches, quel que soit la nature de l'anion. De plus les composés dérivés des cations EtGBOEt⁺ et MepyrGBOEt⁺ possèdent des valeurs de fréquence similaires [$\nu_{C=O}$ = 1744 cm⁻¹ (EtGBOEt⁺) et 1746 cm⁻¹ (MepyrGBOEt⁺) et ν_{C-O} = 1226 cm⁻¹ (pour les deux cations)]. Par contre, on observe une augmentation de la fréquence de vibration $\nu_{C=O}$ d'environ 15 cm⁻¹ (1759 cm⁻¹) et une diminution de la fréquences de vibration ν_{C-O} d'environ 10 cm⁻¹ (1215 cm⁻¹) pour composés dérivés du cation PrGBOEt⁺.

De plus, la présence de bandes caractéristiques des anions associés (Tableau 8) confirme leur présence au sein du composé isolé. On constate par ailleurs, une variation entre ces valeurs de vibration et celles de la littérature pour l'anion "libre" [184-186], laissant ainsi supposer une interaction entre l'anion et le cation organique associé, probablement comme celles observées dans les structures résolues par diffraction des rayons X.

Nous avons réalisé la synthèse de 8 sels fondus dérivés d'ester bétaine. Ces composés ont pu être caractérisés par différents méthodes physico-chimiques. De plus, la résolution de 5 structures cristallines a permis de montrer l'existence des liaisons hydrogène intramoléculaires. Ainsi, après avoir identifié nos composés, nous nous intéresserons à étudier les capacités d'extractions des cations métalliques des phases aqueuses de nos liquides ioniques, afin de mettre en évidence leurs performances et relations structures/capacités d'extraction.

Après nous être intéressé à la synthèse et à la caractérisation des liquides ioniques hydrophobes, nous avons étudié les mécanismes mis en jeu lors de l'utilisation des liquides ioniques pour l'extraction des cations métalliques de phases aqueuses.

XI. Etude des mécanismes d'extraction

L'article présenté ci-après décrit l'extraction du cation Cu^{2+} par les liquides ioniques, dérivés du cation tributyl(2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium, portant sur l'atome d'azote ammonium trois groupements butyles, associés aux anions dicyanamide (Dca) et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf₂). Un des défis de ces liquides ioniques est d'obtenir des rendements d'extraction élevés, tout en promouvant un mécanisme d'extraction par paires d'ions afin de répondre aux critères requis pour envisager des applications à caractère environnemental.

Le choix des dérivés bétaine pour le cation organique du liquide ionique a été justifié par 3 critères :

- La possibilité d'utiliser des voies de synthèse relativement simples.
- Le coût des produits de départ.
- La modularité structurale permise par le contrôle de la longueur de la chaîne alkyle portée par le groupement ammonium et de la fonction ester.

L'anion dicyanamide a retenu notre attention en raison de ses propriétés chélatantes des ions métalliques largement décrites [187-199] dans la littérature. Pour cette raison, Le composé tributyl(2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium dicyanamide peut être considéré comme un liquide ionique à tâche spécifique. La synthèse complète de ces liquides ioniques a été décrite auparavant [182].

Dans cette étude, l'ion Cu(II) est considéré comme un ion modèle. Nous avons déterminé le taux d'extraction du cation métallique de la phase aqueuse vers la phase liquide ionique. Nous avons mis l'accent sur les processus associés au transfert des ions Cu(II) entre les phases aqueuse et liquide ionique. Afin de quantifier la proportion d'échange cationique associé à l'extraction du métal des mesures du Carbone Organique Total (COT) ont été effectuées pour déterminer le taux de cation organique transféré dans la phase aqueuse. Ces analyses ont été complétées par la détermination du taux d'extraction de l'anion associé au sel métallique par la phase liquide ionique

La coordination du Cu(II) au sein de la phase liquide ionique a été étudiée à l'aide de méthodes spectroscopiques (IR, UV-vis, XAS). La comparaison des résultats obtenus avec ceux des liquides ioniques générés à partir d'anions non-coordinants (bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) nous permet d'établir des hypothèses concernant les processus gouvernant le passage du métal de la phase aqueuse dans les liquides ioniques à tâche spécifique.

Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans *Separation and Purification Technology*, 2013, 107, 172-178.



Task-specific ionic liquid with coordinating anion for heavy metal ion extraction: Cation exchange *versus* ion-pair extraction

Ahmed Messadi, Aminou Mohamadou, Stéphanie Boudesocque, Laurent Dupont*, Emmanuel Guillon

Université de Reims Champagne-Ardenne, Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), CNRS UMR 7312, UFR des Sciences Exactes et Naturelles, Bâtiment 18 Europôle Agro, BP 1039, F-51687 Reims Cedex 2, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 November 2012

Received in revised form 8 January 2013

Accepted 13 January 2013

Available online 31 January 2013

Keywords:

Ionic liquid

Liquid–liquid extraction

Copper

Extraction mechanism

TOC analysis

ABSTRACT

Novel ionic liquids (ILs) were generated by association between a cationic ester derivative of glycine betaine and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TF_2N^-) or dicyanamide (Dca^-) anions. Extraction of Cu(II) ions from water was performed with these ILs at room temperature. The use of Dca^- greatly enhances the extraction efficiency for metal ions. The extraction mechanism has been studied by the determination of the concentration of the organic cation released upon extraction and those of counter ions co-extracted. Our results show that the extraction mechanism proceeds *via* a mixed process involving both cation exchange and ion-pairing. Increasing the concentration of electrolyte in aqueous solution induces an increase in the proportion of metal extracted *via* ion-pairing without altering the extraction yield. The Cu(II) coordination in IL phase was also investigated by spectroscopic techniques (UV–vis, XAS). The obtained results contribute to understand the mechanisms of the metal ion transfer between the aqueous and ionic liquid phases in order to design “green” extraction processes which present a real environmental benefit.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are solvents constituted by ion pairs. These organic salts with a low melting point are considered as green solvents because of their specific physicochemical properties (non-flammability, low vapor pressure) [1–3]. The replacement of conventional solvents by ionic liquids offers clear advantages; therefore, the scope of ionic liquids gradually grows up over the last 20 years particularly in the field of electrochemistry and catalysis [4]. In the last decade, significant works have highlighted the potential of hydrophobic room temperature ionic liquids (RTILs) to substitute traditional solvents used in liquid–liquid extraction processes for the separation of metal ions [5–7]. Liquid–liquid extraction is one of the efficient techniques to separate and concentrate metal ions from industrial wastewater. The major drawback of this technique is the loss of organic diluent *via* volatilization which has a detrimental impact on the environment and human health. Consequently, “greener” extraction methods are being sought and the use of ionic liquids as alternative to those of traditional organic solvent could overcome this disadvantage [8]. Another specific advantage of ILs concerns the possibility of metal recovery by electrodeposition [9]. However, conventional ionic liquids are

based on weakly coordinating constituents and metal salts are poorly soluble in them [6]. The use of hydrophobic chelating [10–16] and/or the design of Task-Specific Ionic Liquid (TSIL) by the introduction of chelating functions on the organic cation can greatly increase the metal affinity for the IL phase [17–24] providing extraction yield much greater than those found with conventional molecular solvents. Ionic liquids with a strong coordinating anion represent another strategy to enhance the affinity of a metal for the IL phase. Indeed, ILs with fluorinated acetylacetonate ligands have shown an interesting effectiveness for Eu(III) , Nd(III) , and Co(II) [25,26] extraction.

The development of “green” extraction processes with ILs suffers from a lack of knowledge about the mechanisms involved, especially in regard to the transfer mechanism of metal ions toward the IL phase. The ionic nature of these solvents can result in a variety of extraction mechanisms including solvent ion-pair extraction (IP), cationic exchange (CE), and simultaneously both of them. In the case of metal ion extractions by cationic exchange, it results in a salting out of the organic cation in the aqueous phase, thus nullifying the expected benefit with these compounds. The study of the Sr(II) extraction from aqueous nitrate solutions by IL phases of 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonylimide type ($\text{C}_n\text{mim}^+-\text{TF}_2\text{N}^-$) represented a breakthrough in the understanding of the transfer process of the metal cation to the IL phase [27–30]. It has been shown that the hydrophobicity of the organic cation of the IL phase determined the transfer extent

* Corresponding author. Tel.: +33 (0) 3 26 91 33 36; fax: +33 (0) 3 26 91 32 43.
E-mail address: laurent.dupont@univ-reims.fr (L. Dupont).

by the cationic exchange process with respect to the ion-pairing extraction mode. The elongation of the alkyl chain on the imidazolium moiety from 5 to 10 carbon atoms induces a gradual change from cationic exchange to ion-pairing transfer mode. This change is accompanied by a progressive decrease of extraction yields which become comparable to those found in ordinary molecular solvents such as 1-octanol [28].

Thus, one of the challenges is to design systems that provide high extraction efficiency while promoting an extraction mode by ion-pairing. Here, we report the ability of a task-specific ionic liquid to extract heavy metals from water. The studied ionic liquids were generated by association between a cationic ester derivative of betaine and bis(trifluorsulfonyl)imide anion (TF_2N^-) or a coordinating dicyanamide anion ($\text{Dca}^- = \text{C}_2\text{N}_2^-$). The choice of the betaine derivative is justified by (i) its accessibility via simple synthetic route, (ii) its availability, (iii) the cost of starting materials, and (iv) its structural modularity, which allows the control of cation hydrophobicity by varying the alkyl chain length bound to ammonium group. The dicyanamide anion is among the cheapest commonly used to generate ILs and its chelating ability towards metal ions is well known [31–33].

In order to develop and better understand “green” extraction process, we have studied the fundamental aspect of the heavy metal transfer from the aqueous phase to the IL phase taking into account the hydrophobicity of the organic cation and the coordination of the heavy metal by the Dca^- anion. Copper was chosen as model contaminant due to its negative impact in the environment and human health according to the World Health Organization [34] and due to its abundance in industrial wastewaters. In this study, we propose a comprehensive analysis of the transfer mode of Cu(II) between aqueous and IL phases. Total Organic Carbon (TOC) measurements were monitored to determine the amount of organic cation exchanged during the transfer process and to evaluate the extraction rate via cationic exchange and/or ion-pairing. The behavior of Cu(II) in the IL phase was also investigated by various spectroscopic techniques (IR, UV–vis, XAS). Comparison of the obtained results with ILs generated with non-coordinating anion ($\text{BuGBOEt-TF}_2\text{N}$) provides insight into the process governing the metal partitioning into RTIL.

2. Experimental section

2.1. Reagents

The stock aqueous solutions of metals were prepared by dissolving analytical grade of their metal salts (from Sigma-Aldrich-Fluka Chemical) in double distilled and deionized water.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses (C, H, and N) were carried out on a Perkin-Elmer 2400 C, H, N element analyzer in our University.

UV–visible spectra of metal solutions were recorded using a Carry-5000 Varian spectrophotometer. IR spectra of ILs phase were recorded on a Bruker Alpha-T FTIR spectrometer using NaCl plates. IR spectra of solid compounds were obtained in KBr pellets with a Nicolet Avatar 320. The metal analysis was performed on an ICP-AES Liberty Series II Varian apparatus. The concentration of organic cation in aqueous phase was determined by analysis of the total organic carbon using an OI analytical 1010 TOC analyzer. ^1H NMR spectrum was recorded in D_2O at room temperature with a Bruker AC 250 spectrometer. Chemical shifts (in ppm) for ^1H NMR spectra were referenced to residual protic solvent peaks.

2.3. XAS experiments

2.3.1. XAS data collection

XANES and EXAFS spectra were collected at the ELETTRA Synchrotrone (Trieste, Italy) on the Beamline 11.1 of the storage ring operating at 2/2.4 GeV with an optimal storage beam current around 300/130 mA. The measurements were carried out at the copper K-edge (8979 eV) and the incident beam was monochromatized with a Si(111) double crystal. The energy was calibrated by measuring the absorption edge of a copper metallic foil (fixed at 8979 eV). The detectors were low-pressure (≈ 0.2 atm) air-filled ionization chambers and the measurements were performed at room temperature in the transmission mode in a liquid cell. Data were collected in k scans up to $16 \text{ \AA}^{-1}$ with a constant k step of $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ for EXAFS, and XANES spectrum were recorded with an energy step of 0.2 and 0.5 eV in the 8920–9020 eV and 9020–9250 eV energy ranges, respectively. The XANES and EXAFS spectra were the sum of three recordings. The spectrum of the $0.5 \mu\text{m}$ metallic foil was recorded just before the unknown sample XANES spectrum to check the energy calibration.

2.3.2. XAS data analysis

EXAFS data analysis was performed using the “Multi-Platform Applications for X-ray Absorption” package, including Cherokee and Roundmidnight programs [35]. The $\chi(k)$ function was extracted from the data with a linear pre-edge background, a polynomial atomic-absorption background, and was normalized using the Lengeler-Eisenberg method [36]. The extraction procedure was conducted as previously described [37]. The energy threshold, E_0 , was taken at the middle of the absorption edge, and was corrected in the fitting procedure. The k^3 weighted $\chi(k)$ function was Fourier transformed in the $1.96\text{--}12.24 \text{ \AA}^{-1} k$ range by means of a Kaiser-Bessel window with a smoothness parameter τ equal to 2.5 (k is the photoelectron wave number). The peak corresponding to the first coordination shell (over a $1.07\text{--}1.92 \text{ \AA}$ range) was then isolated and back-Fourier transformed into k space to determine the mean coordination number, N , the bond length, R , and the Debye-Waller factor, σ^2 , by a fitting procedure realized in the framework of single scattering. The estimated errors for distances and coordination numbers are $\pm 0.02 \text{ \AA}$ and $\pm 20\%$, respectively. The S_0^2 value was taken equal to 1 and kept constant. The backscattering phase, $\Phi_i(k, R_i)$, and amplitude, $A_i(k, R_i)$, functions were obtained using the ab initio FEFF 7 code [38], with input data based on the X-ray crystal structure of CuO [39] for the Cu–O wave and of $\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$ [40] for the Cu–N wave. The fit quality was determined by the EXAFS reliability factor R_F , which measures the relative misfit with respect to the data.

2.4. Synthesis

2.4.1. Tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide (BuGBOEt-Br)

To a solution of tri-*n*-butylamine (130 mL, 0.55 mol) in ethyl acetate (150 mL) cooled to 4°C was added dropwise 2-bromoacetic acid ethyl ester (37.5 g, 0.22 mol) and the mixture was stirred at room temperature for 1 day. Precipitate produced during the reaction was filtered and washed with ethyl acetate. Recrystallisation of the residue by ethanol/ethyl acetate (10:90, V:V) gave a white powder which was filtered and dried *in vacuo*. Yield (97 g, 80%). Elemental analysis: Found: C, 54.52%; H, 9.75%; N, 3.98%. Calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BrNO}_2$: C, 54.54%; H, 9.73%; N, 3.98%. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): 0.93 (t, 9H), 1.25 (t, 3H), 1.30 (q, 6H), 1.62 (m, 6H), 3.43 (m, 6H), 4.23 (q, 2H), 4.38 (s, 2H). IR (KBr disc, ν/cm^{-1}): 2961, 1740, 1482, 1224, 1021, 871, 740.

2.4.2. Tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium dicyanamide (BuGBOEt–Dca)

Metathesis from bromide salt to dicyanamide salt was done according to literature method [41]. A slight excess of freshly prepared silver dicyanamide (22.6 g, 0.13 mol) was added to a solution of tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bromide (35.5 g, 0.10 mol) in water (100 mL) and gently heated (30–40 °C) and stirred for approximately 3 h. The solid precipitate (AgBr and excess AgN(CN)₂) was filtered off, and the water removed by rotary evaporation. The resultant sample was dissolved in dichloromethane to precipitate a small quantity of silver dicyanamide, which was filtered off, and the filtrate evaporated to dryness. Tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium dicyanamide was then dried *in vacuo* for 2 days. Yield (33.8 g, 100%). Elemental analysis: Found: C, 63.93; H, 9.84; N, 16.73%. Calculated for C₁₈H₃₄N₄O₂: C, 63.91; H, 10.06; N, 16.56%. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 0.95 (t, 9H), 1.27 (t, 3H), 1.36 (m, 6H), 1.65 (m, 6H), 3.48 (m, 6H), 4.26 (q, 2H), 4.40 (s, 2H). IR (NaCl plate, *v*/cm^{−1}): 2983, 2222, 2185, 2129, 2076 1741, 1446, 1237, 1040. Density (g mL^{−1}): 1.101; viscosity (cP, 30 °C): 1483; *T*_g (°C): −48.6; *T*_{dec} (°C): 172.

2.4.3. Tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BuGBOEt–Tf₂N)

In a flask, a solution of BuGBOEt–Br (35.2 g, 0.100 mol) in water (50 mL) was added to lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (29.0 g, 0.101 mol). The resulting suspension was stirred for 12 h and then obtained BuGBOEt–Tf₂N was extracted with ethyl acetate (3 × 50 mL). The combined organic extracts were washed with water until the aqueous phase was halide free (by silver nitrate test). The organic layer was dried over MgSO₄ and filtered. The filtrate was rotoevaporated to give a colorless liquid. Yield (56.3 g, 98%). Elemental analysis: Found: C, 39.12%; H, 6.30%; N, 5.03%; S, 11.63%. Calculated for C₁₈H₃₄F₆N₂O₆S₂: C, 39.13%; H, 6.20%; N, 5.07%; S, 11.60%. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 1.16 (t, 9H), 1.48 (t, 3H), 1.55 (m, 6H), 1.86 (m, 6H), 3.66 (m, 6H), 4.46 (q, 2H), 4.59 (s, 2H). IR (NaCl plates, *v*/cm^{−1}): 2983, 1741, 1446, 1330, 1237, 1200, 1054, 1040, 647. Density (g mL^{−1}): 1.172; viscosity (cP, 30 °C): 704; *T*_g (°C): −53; *T*_{dec} (°C): 353.

2.5. Cu(II) extraction from aqueous solutions

Cu(II) aqueous solutions were prepared by dissolution of metallic salt in deionized water. Metal ion distribution ratios were determined by mixing equal volume (1 mL) of IL and aqueous phase. The mixture was shaken for 24 h to reach equilibrium and then centrifuged (2000g, 5 min). The phases were then separated for analysis. The aqueous phase composition was analyzed by ICP–AES. The metal ion concentration in the IL phase was deduced from the difference between the initial concentration of metal ion in the aqueous phase and the concentration of metal ion after extraction.

The efficiency of the extraction process was evaluated by the determination of the extraction percentage (%*E*) calculated using the following equation:

$$E = 100 * \frac{(C_{in} - C_{fin}) V_w}{C_{in} V_{IL}}$$

where *C*_{in} (mol L^{−1}) is the concentration in the initial aqueous solution and *C*_{fin} (mol L^{−1}) is the concentration in the final aqueous solution. *V*_w and *V*_{IL} correspond to the volume of water and ionic liquid phases, respectively.

The extraction percentages (%*E*) were determined at 298 K. The concentration of copper solutions lies in the range from 10^{−3} to 1 mol L^{−1}. Experimental results done in duplicate agree within 5%.

3. Results and discussion

3.1. Extraction mechanism

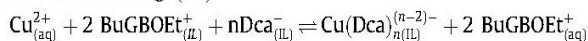
The cationic ester derivative of betaine (BuGBOEt–Br) was successfully synthesized by reaction of the tri-*n*-butylamine and 2-bromoacetic acid ethyl ester. The association of BuGBOEt–Br with Dca[−] and Tf₂N[−] by anionic metathesis generates hydrophobic ILs in good yield (Fig. 1).

Extraction process using “green solvent” such as ILs is an energy-efficient technology with a wide panel of application in the area of environmental technologies such as treatment of industrial liquid effluents [5], fuels desulfurization [5], and more recently the contaminants extraction from soils [42,43]. The extraction of metal ions is improved by the use of chelating agents miscible in organic phase. To avoid the complex transfer in the aqueous phase, the development of organic synthons with chelating moieties has been implemented to generate TSIL. However, TSIL are generally accessible *via* more complicated synthetic routes and the functional groups often lead to high melting points and viscosities. The ILs synthesis with coordinating anions constitutes an alternative strategy that offers interesting potentialities. It allows keeping the tunability of cationic synthons to adjust hydrophobicity and miscibility of the ILs [26]. Here, we focus on the extraction properties of ILs constituted with Dca[−] anion which was chosen due to its ability to interact with metallic cations through the formation of molecular complexes *via* its nitrogen atoms [31–33]. Extraction properties of BuGBOEt–Dca are compared with those of BuGBOEt–Tf₂N, (Tf₂N[−] is a common anion used to generate hydrophobic ILs).

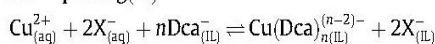
Table 1 shows the Cu(II) extraction yields for BuGBOEt–Dca and BuGBOEt–Tf₂N used as metal ions extractant. As expected, the extraction yields of copper are rather poor with BuGBOEt–Tf₂N. Indeed only a significant extraction yield (27%) was obtained for a concentration of 10^{−3} mol L^{−1}. This result reflects the weak ability of butyl cation or Tf₂N[−] anion to coordinate Cu(II). The change of Tf₂N[−] by Dca[−] in the ILs composition involves drastic modifications. A quantitative extraction is achieved for a metal concentration ranging from 10^{−3} to 5 × 10^{−1} mol L^{−1} since the extraction yields were systematically higher than 85%. In this concentration range the effect of initial metal ion concentration on the extraction process efficiency is rather limited. Nevertheless, a slight increase of the extraction yield is observed when the initial solution concentration increases from 10^{−3} to 10^{−1} mol L^{−1}. Above 10^{−1} mol L^{−1} the extraction yield decreases with the increase of initial Cu(II) concentration, but no saturation effect is observed since the Cu(II) concentration in the IL phase grows up with the initial concentration of copper in aqueous solution.

In order to rationalize the design of task-specific ionic liquid to perform metal separation implementing “green process”, it is necessary to investigate more deeply the transfer process of the metal ion into the IL phase, and to understand how the coordinating properties of the Dca[−] anion influence the extraction process. It is commonly described that partitioning of a metal ion can proceed *via* ion exchange reactions or *via* “ion-pairing” extractions or both of them. These two mechanisms are depicted by the two following equations in the case of CuX₂ extracted by BuGBOEt–Dca IL:

Cationic exchange (CE)



Ion – pairing (IP)



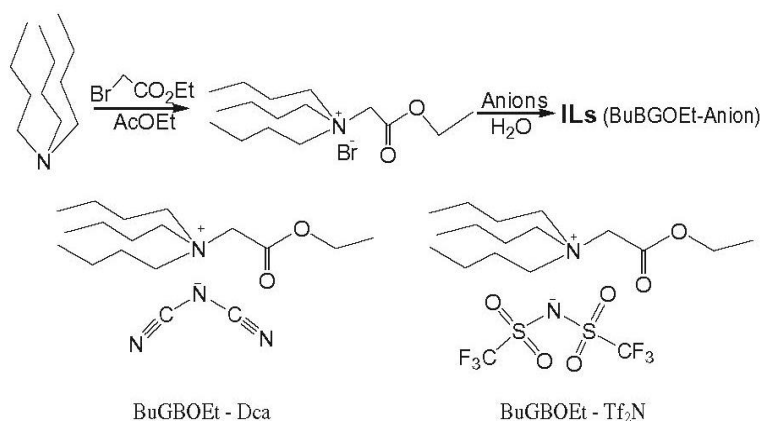


Fig. 1. Synthesis and structure of tributyl(2-ethoxy-2-oxoethyl)ammonium based ionic liquids.

Table 1

Extraction yields (%) for aqueous metal cations extracted with BuGBOEt-Dca and BuGBOEt-Tf₂N.

CuCl ₂ (mol L ⁻¹)	BuGBOEt-Dca	BuGBOEt-Tf ₂ N
0.001	86	27
0.01	93	0
0.1	99	0
0.5	91	0
0.75	84	0
1	79	0

Table 2

Extraction yields (E), total organic carbon (TOC) of the aqueous metal solution after extraction, and the ion-pairing percentage (% IP) extent in the partitioning of aqueous copper solution, [Cu(II)] = 0.1 mol L⁻¹.

	E (%)	TOC (g L ⁻¹)	IP (%)
BuGBOEt-Dca (reference)	–	38.9	–
BuGBOEt-Dca-CuCl ₂	98	64.5	33
BuGBOEt-Dca-Cu(NO ₃) ₂	99	52.9	56
BuGBOEt-Dca-Cu(CIO ₄) ₂	100	34.3	100
BuGBOEt-Dca-Cu(BF ₄) ₂	99	33.3	100

In both cases the subscripts “IL” and “aq” indicate a species present in the IL and aqueous phases, respectively. In the case of cationic exchange, the release of organic cation to the aqueous phase results in a gradual dissolution of the IL, which has a negative implication for the practical use of these ILs. Our objective is to determine the required conditions which lead to a separation process by ion-pairing extraction. In this way, further investigations were performed on Cu(II): BuGBOEt-Dca system. TOC measurements are monitored on aqueous phase to estimate (i) the extent of organic cation transfer in the aqueous phase upon the extraction of Cu(II) ion (Table 2) and (ii) the part of cationic exchange (CE) or ion-pairing (IP) in the overall extraction process. Table 2 depicted TOC variation upon copper extraction at 0.1 mol L⁻¹ for various copper salts (influence of the counter-anion). TOC values (38.9 g L⁻¹) in absence of copper allow the determination of BuGBOEt-Dca solubility and the calculation of solubility product K_{sp} following the relationship [44]:

$$K_{sp} = [\text{BuGBOEt}^+][\text{Dca}^-] = s^2$$

In water, the solubility of BuGBOEt-Dca and its solubility product are respectively equal to 0.18 mol L⁻¹ and 0.0324 (mol L⁻¹)². Assuming the solubility product relationship in presence of copper

salt, the TOC values lead us to determine the concentration of organic cation in aqueous solution after extraction and then the rate of cation exchange in the overall extraction process.

The concentration of organic cation (BuGBOEt⁺) in aqueous solution is deduced from the following equation:

$$\text{TOC} = \text{TOC}_{\text{BuGBOEt}^+} [\text{BuGBOEt}^+] + \text{TOC}_{\text{Dca}} \left[\frac{K_{sp}}{[\text{BuGBOEt}^+]} \right]$$

where $\text{TOC}_{\text{BuGBOEt}^+}$ is equal to 192, which corresponds to the carbon mass per mole of organic cation, TOC_{Dca} is equal to 24, which corresponds to the carbon mass per mole of Dca⁻ anion. This calculation is performed with 0.1 mol L⁻¹ copper solutions. Extent of cationic exchange is calculated by the formula:

$$\%CE = \frac{1}{z} * \frac{([\text{BuGBOEt}^+]_{\text{M}^{z+}} - [\text{BuGBOEt}^+]_{\text{ref}})}{\%E * C_{\text{M}^{z+}}}$$

The ion-pairing rate is thus deduced from this latter value:

$$\%IP = 100 - \%CE$$

where %CE is the cationic exchange percentage in the overall transfer of metal cation from aqueous to IL phase, $[\text{BuGBOEt}^+]_{\text{M}^{z+}}$ is the concentration of organic cation in water phase in the presence of metal ion (mol L⁻¹), $[\text{BuGBOEt}^+]_{\text{ref}}$ is the concentration of organic cation in water phase without metal ion (mol L⁻¹), %E is the extraction percentage of the metal cation in the IL phase, $C_{\text{M}^{z+}}$ is the initial concentration of the metal salt, z is the valency of the metal extracted, and %IP is the ion-pairing rate in the overall transfer of the metallic cation from aqueous to IL phase.

The results reported in Table 2 evidenced a significant influence of the counter-anion associated to the metal cation on the transfer mechanism. The proportion of ion-pairing extraction increases with the nature of the anion in the following order: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- \sim \text{BF}_4^-$. In the case of ClO_4^- and BF_4^- , the TOC values of aqueous copper solution are lower than the one of aqueous solution without copper (38.9 g L⁻¹), which means that extraction proceeds exclusively through ion-pairing. In the case of Cl^- , the ion-pairing proportion was estimated to 33% on the basis of TOC measurements. The extent of ion-pairing in the overall metal transfer is related to the strength of the association between the organic cation of the ionic liquid and the anion of the metal salt. Indeed, the organic cation of IL formed hydrophobic association with ClO_4^- and BF_4^- leading to the formation of a non-miscible IL phase or a precipitate. On the contrary, BuGBOEt-NO₃ is sparingly soluble while BuGBOEt-Cl is water soluble. The ability of the counter-anion to generate hydrophobic association with BuGBOEt⁺ determines the ease of anion to be transferred from the aqueous

phase to the IL phase. The high affinity of BF_4^- and ClO_4^- for BuGBOEt⁺ favors their co-extraction with Cu(II) to maintain the electroneutrality of the IL phase. This is corroborated by IR spectra of IL phases after copper extraction which show the characteristic vibration of ClO_4^- or BF_4^- ions at 1045 and 1040 cm^{-1} , respectively. On the other hand, the high solubility in water of BuGBOEt-Cl favors the transfer of the organic cation in aqueous solution. UV-vis spectra performed on the copper nitrate solution before and after extraction reflect the mixing of both extraction processes. Indeed, the decrease of the characteristic absorption of nitrate ions ($\lambda = 300 \text{ nm}$) in aqueous solution constitutes a direct evaluation of the rate of extraction by ion-pairing (Fig. 2), which could be estimated at 60%. These data, in agreement with TOC analyses, validate our hypothesis.

Extraction experiments are also conducted in presence of indifferent electrolyte (NaNO_3) to study the solubility of BuGBOEt-Dca and the cation exchange process. Results reported in Table 3 evidence an extraction process modification through a limitation of the organic cation transfer. TOC measurements on aqueous solutions of sodium nitrate after contact with the IL phase confirm the decrease of the BuGBOEt-Dca solubility with increasing concentration of electrolyte, which is consistent with previous results reported in the literature [45]. Solubility products of BuGBOEt-Dca are determined from TOC measurement for each NaNO_3 concentration using the same methodology as previously described. As seen in Table 3, the higher the concentration of electrolyte, the higher the rate of ion-pairing and thus smaller the rate of cationic exchange is. It is worth to point out that ionic strength does not influence the extent of Cu(II) ion partitioning in IL phase which is in all cases close to 100%. Similar trend is observed with the use of NaCl instead of NaNO_3 to adjust ionic strength. These unexpected results contrast with the literature, where it is observed with conventional non-coordinating ionic liquids (i) a decrease of the extraction yield with the increase of ionic strength with a transfer mechanism operating mainly by cationic exchange and (ii) an opposite trend when extraction process involves ion-pairing [28–31]. Same experiments are performed with BuGBOEt-Tf₂N and no copper extraction is observed with the increase of electrolyte concentration, which points out the specific role of Dca[−] upon metal ion extraction.

These results highlight the interchangeability of extraction process with BuGBOEt-Dca ionic liquid. The limitation of the cationic exchange process is compensated by the ion-pairing extraction so that the extraction yield remains constant as reported in Table 3.

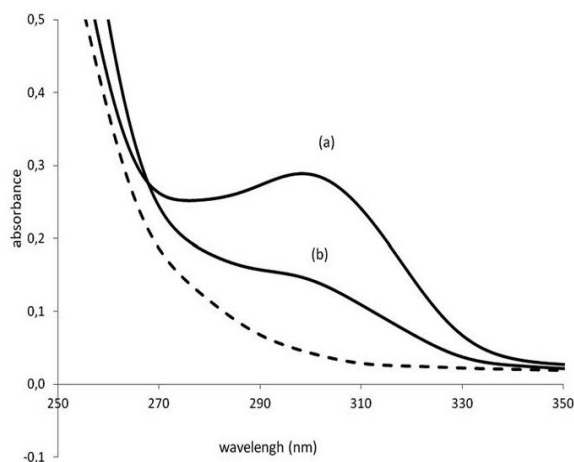


Fig. 2. UV spectra of the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solutions ($c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) before (a) and after (b) extraction by BuGBOEt-Dca in the region 250–300 nm, (---) aqueous phase in contact with BuGBOEt-Dca during 24 h.

Table 3

Influence of ionic strength in copper partitioning process.

	E (%)	TOC (g L^{-1})	IP (%)
BuGBOEt-Dca	–	38.9	–
BuGBOEt-Dca ($\text{NaNO}_3 \text{ } 1.25 \text{ mol L}^{-1}$)	–	14.0	–
BuGBOEt-Dca ($\text{NaNO}_3 \text{ } 2.5 \text{ mol L}^{-1}$)	–	8.1	–
BuGBOEt-Dca- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	99	52.9	56
BuGBOEt-Dca- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{NaNO}_3 \text{ } 1.25 \text{ mol L}^{-1}$)	100	16.6	93
BuGBOEt-Dca- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{NaNO}_3 \text{ } 2.5 \text{ mol L}^{-1}$)	100	9.5	96

The extent of ion-pairing reported in Table 3 is calculated on the basis of TOC measurements and is confirmed by UV-vis measurements of the co-extracted NO_3^- ion. With the objective to limit the transfer of organic cation in the aqueous phase, a mixture of BuGBOEt-Tf₂N and BuGBOEt-Dca (miscible and hydrophobe) is used as extracting phase. Extraction of Cu(II) salt shows the expected trend: extraction yield increases with increasing the BuGBOEt-Dca proportion in the mixture. Complete extraction of Cu(II) 0.1 mol L^{-1} is achieved when the BuGBOEt-Dca proportion is higher than 30% (see Table S1). After extraction studies, in order to gain in depth information about the extraction process, investigations on the Cu(II) behavior in IL phase are conducted.

3.2. Structure and coordination mode of aqueous copper(II) species

After examining the extraction mode, our investigations focus on the Cu(II) coordination mode in IL phase. To obtain insight into the nature of the copper species in IL phase, UV-vis, IR and XAS analyses were monitored on BuGBOEt-Dca phase after extraction. UV-visible spectra of copper in IL and aqueous phases are depicted in Fig. 3. In the visible region (Fig. 3a), one single d-d transition was observed with a maximum wavelength shifted from 815 nm for Cu(II) in aqueous phase to 780 nm for Cu(II) complex in IL phase. This shift underlines the implication of donor atoms with higher fields in the coordination sphere of the metal center. The relatively broad shape of the band and the value of molar extinction coefficient would be indicative of an octahedral copper complex. The increase of molar absorbance in IL indicates that the Cu(II) complex is more distorted than the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ species. In the UV region (Fig. 3b) the spectrum shows a supplementary transition centered at 390 nm. This transition is observed with all the used copper(II) salts and is ascribed to an LMCT (or MLCT) transition characteristic of the Dca[−] coordination to Cu(II) cation.

The IR spectrum of BuGBOEt-Dca phase evidences several absorption bands in the 2070–2230 cm^{-1} region corresponding to the combination modes of Dca[−] anion vibrations. These vibration bands, slightly shifted compare to those of the IR spectrum monitored in the absence of metal, are characteristic of the $\nu_s(\text{C}-\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N})$, and $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibrations at 2230, 2178, and 2134 cm^{-1} , respectively. The former is an indication of the binding mode. Indeed, this band possesses an additional satellite band at 2159 cm^{-1} , which is indicative of two different binding modes of Dca[−] anion around the metallic cation. This is consistent with a coordination through its cyano and amide nitrogen atoms [31,32].

X-ray absorption spectroscopy was used as a direct method to probe the electronic and structural nature of the metal site. Firstly, X-ray absorption near edge structure (XANES) spectrum recording was used to probe the copper geometry. Fig. 4 shows the Cu K-edge XANES spectrum of copper in BuGBOEt-Dca IL and its first derivative. The spectrum, which is characteristic of a Cu(II) oxidation state, exhibited a very weak pre-edge feature at 8977.5 eV, which corresponds to the $1s \rightarrow 3d$ transition. The very weak intensity of this pre-edge was consistent with an octahedral symmetry, since for this point group the transition is theoretically forbidden by the symmetry center. In addition to the pre-edge

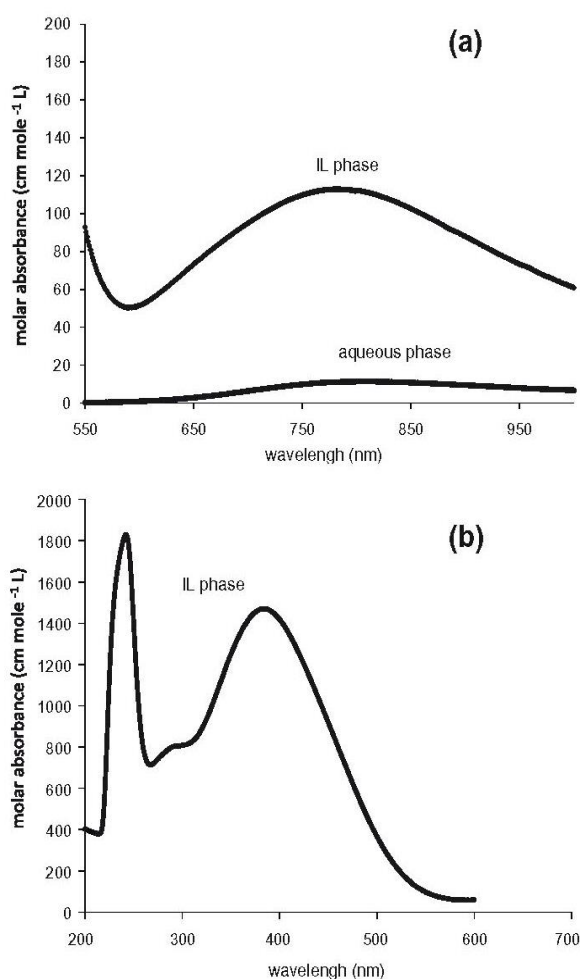


Fig. 3. UV-vis spectra of IL phase after copper extraction ($[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) (a) visible region and (b) UV region.

peak, there was a shoulder in the low energy side of the edge (8984.2 eV) due to $1s \rightarrow 4p_z$ and shakedown electron transitions, which revealed a tetragonal distortion [46]. The first derivative of the XANES spectrum (Fig. 4b) revealed detailed information which was not directly obvious in the XANES spectrum. A splitting of the main peak into $1s \rightarrow 4p_z$ transition (α , 8984.2 eV) and $1s \rightarrow 4p_x, p_y$ transitions (β , 8992.2 eV) is observed. The XANES region is sensitive to changes in the ligand environment and provides an independent measure for estimating how electron transitions and multiple scattering are influenced by the complexation, particularly with regard to the relative intensity of the two α and β peaks. The very low intensity of the α peak compared to the one of the β peak, and to the one of $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (data not shown), evidences a change in the ligand field and thus the coordination of Dca[−] anions in the equatorial plane [47].

Fig. S11 shows the raw k^3 -weighted EXAFS spectrum and the corresponding Fourier transform of the Cu-Dca complex in IL medium. The EXAFS spectrum exhibited the declining amplitude envelope and simple sinusoid of single shells of low-Z scatterers. In its turn the nonphase-corrected Fourier transform spectrum was dominated by a single first shell peak at 1.52 Å. Smallest features appearing between about 2.0 and 4.0 Å principally reflected first-shell multiple scattering and/or second-shell single scattering. The experimental and least-squares fitted EXAFS spectra corresponding to the filtered first shell are shown in Fig. S12. They are plotted together with their corresponding Fourier transform. The

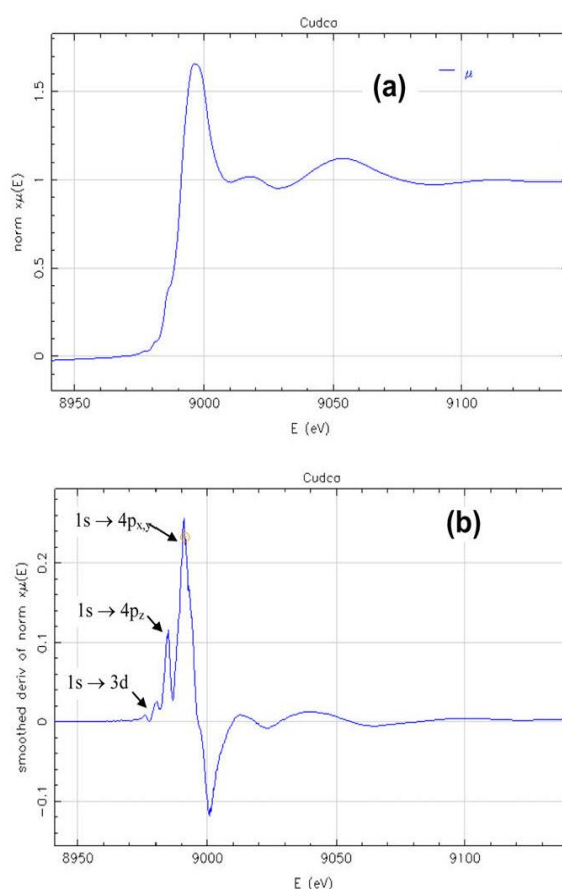


Fig. 4. Normalized XANES spectrum (a) of copper in BuGBOEt-Dca IL and its first derivative (b).

peak position in the radial structure function (RSF) corresponds to relative distances (uncorrected for phase shift) between the metallic cation and atoms in local coordination shell. The structural parameters were obtained by the EXAFS linear least-squares fitting obtained from FEFF calculations within the framework of the single scattering approach. The first shell was fitted with four Cu–N contributions from two (bidentate coordination mode) or four (monodentate coordination mode) Dca ligands in the equatorial plane ($R = 1.96 \pm 0.02 \text{ Å}$, $\sigma^2 = 0.0088 \text{ Å}^2$). Two other Cu–O contributions with a distance of $2.03 \pm 0.02 \text{ Å}$ ($\sigma^2 = 0.01 \text{ Å}^2$, fixed) completed the first coordination shell of the metallic cation in an axial position. These data are consistent with those obtained from the XANES and UV-vis spectra, i.e. a tetragonally distorted octahedral coordination around Cu(II) according to the Jahn–Teller effect. This hexacoordination was achieved by two oxygen donor atoms belonging to BuGBOEt⁺. The other peaks at higher R values were attributed to carbon and nitrogen atoms from Dca[−] anions. These results unambiguously underlined the formation of a Cu–Dca complex during the copper extraction in ionic liquid medium.

4. Conclusion

Our results report new insights of the fundamental aspects of metal ion partitioning into IL solvents that complement the knowledge already gained in this area. They demonstrate the possibility of designing in a simple way ILs able to extract efficiently metallic cations by using common inorganic coordinating anion such as

dicyanamide. These results open the way for the design of new ILs with more hydrophobic cations and coordinating anions with a real environmental benefit.

Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. L. Olivi (Staff Beamline) for his help in XAS data recording. We thank the “Conseil Régional de la Marne” for a Grant to A. Messadi and for its financial support.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.015>.

References

- [1] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [2] R.A. Sheldon, *Green Chem.* 7 (2005) 267–278.
- [3] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
- [4] A.L. Monteiro, F.K. Zinn, R.F. De Souza, J. Dupont, *Tetrahedron Asymmetry* 8 (1997) 177–181.
- [5] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, J. Chem. Technol. Biotechnol. 80 (2005) 1089–1096.
- [6] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M. Von Stosch, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5080–5086.
- [7] A.P. De los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, L.J. Lozano, S. Sanchez, J.I. Moreno, C. Godínez, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 605–608.
- [8] G.J. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* (1998) 1765–1766.
- [9] J.M. Reyna Gonzales, A.A. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7691–7698.
- [10] K. Kidani, N. Hirayama, H. Imura, *Anal. Sci.* 24 (2008) 1251–1254.
- [11] R. Germani, M.V. Mancini, G. Savelli, N. Spreti, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 1767–1769.
- [12] N. Hirayama, M. Degichi, H. Kawasumi, T. Honjo, *Talanta* 65 (2005) 255–260.
- [13] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773–2779.
- [14] N. Li, G. Fang, B. Liu, L. Zhao, S. Wang, *Anal. Sci.* 26 (2010) 455–459.
- [15] V. Egorov, D.I. Djigailo, D.S. Momotenko, D.V. Chernyshow, I.I. Torochesnikova, S.V. Smirnova, I.V. Pletner, *Talanta* 80 (2010) 1177–1182.
- [16] R. Lertlapwasin, N. Bhawawet, A. Imyin, S. Fuangswasdi, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 70–76.
- [17] J.D. Holbrey, A.E. Visser, S.K. Spear, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, R.D. Rogers, *Green Chem.* 5 (2003) 129–135.
- [18] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis Jr., R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions, *Chem. Commun.* (2001) 135–136.
- [19] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis Jr., R.D. Rogers, *Env. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523–2529.
- [20] A. Ouadi, B. Gadenne, P. Hesemann, J.J.E. Moreau, I. Billard, C. Gaillard, S. Mekki, G. Moutiers, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 3074–3081.
- [21] J.R. Harjani, T. Friscic, L.R. Mac Gillivray, R.D. Singer, *Dalton Trans.* (2008) 4595–4601.
- [22] P. Nockemann, R. Van Deun, B. Thijs, D. Huys, E. Vanecht, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Inorg. Chem.* 40 (2010) 3351–3360.
- [23] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20978–20992.
- [24] J.H. Olivier, F. Camerel, J. Selb, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Commun.* (2009) 1133–1135.
- [25] M.P. Jensen, J. Neufeld, J.V. Beitz, S. Skanthakumar, L. Soderholm, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15469–15473.
- [26] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, P. Nockemann, *Chem. Commun.* 46 (2010) 234–236.
- [27] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, *Chem. Commun.* (2001) 2124–2125.
- [28] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, I. Laszak, B.A. Young, M.P. Jensen, *Green Chem.* 6 (2003) 682–685.
- [29] M.L. Dietz, D.C. Stepinski, *Green Chem.* 7 (2005) 747–750.
- [30] M.P. Jensen, J.A. Dzielawa, P. Rickert, M.L. Dietz, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10664–10665.
- [31] S. Martin, M. Gotzone Barandika, J.I. Ruiz de Larramendi, R. Corte, M. Font-Bardia, L. Lezama, Z.E. Serrna, X. Solans, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3687–3692.
- [32] A. Mohamadou, G.A. van Albada, H. Kooijman, B. Wiczorek, A.L. Spek, J. Reedijk, *N. J. Chem.* 27 (2003) 983–988.
- [33] M.J. Deng, I.W. Sun, P.Y. Chen, J.K. Chang, W.T. Tsai, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5812–5818.
- [34] IPCS International Programme on Chemical Safety, *Environmental Health Criteria* 61, World Health Organization, Geneva, 1988.
- [35] A. Michalowicz, J. Moscovici, D. Muller-Bouvet, K. Provost, *J. Phys.: Conf. Ser.* 190 (2009) 012034.
- [36] B. Lengeler, P. Eisenberg, *Phys. Rev.* B21 (1980) 4507–4520.
- [37] E. Guillon, P. Merdy, M. Aplincourt, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 4479–4484.
- [38] S.I. Zabinsky, J.J. Reh, A.L. Ankoudinov, R.C. Albers, M.J. Eller, *Phys. Rev.* B52 (1995) 2995–3009.
- [39] G. Tunell, E. Posnjak, C.J. Ksanda, *J. Washington Acad. Sci.* 23 (1933) 195–198.
- [40] P.A. Tasker, L. Sklar, *J. Cryst. Mol. Struct.* 5 (1975) 329–344.
- [41] D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J. Golding, G.B. Deacon, *Green Chem.* 4 (2002) 444–448.
- [42] H.L. Huang, H.P. Wang, G.T. Wei, I. Wen-Sun, J.F. Huang, Y.W. Yang, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4761–4764.
- [43] A.P. Khodaroust, S. Chandrasekaran, D.D. Dionysiou, Preliminary assessment of imidazolium-based room-temperature ionic liquids for extraction of organic contaminants from soils, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2339–2345.
- [44] S. Katsuta, K. Nakamura, Y. Kudo, Y. Takeda, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 852–859.
- [45] K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.H. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6632–6633.
- [46] I. Turel, L. Golic, P. Bukovec, M. Gubina, *J. Inorg. Biochem.* 71 (1998) 53–60.
- [47] J. Garcia, M. Benfatto, C.R. Natoli, A. Bianconi, A. Fontaine, H. Tolentino, *Chem. Phys.* 132 (1989) 295–302.

SYNTHESE DES RESULTATS

Cette étude nous a permis d'étudier le mécanisme d'extraction du cation Cu^{2+} par un liquide ionique hydrophobe à tâche spécifique comprenant un anion coordinant (BuGBOEt - Dca) à température ambiante. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus sur un liquide élaborés avec le même pôle cationique mais avec un anion non coordinant (BuGBOEt - NTf₂).

La comparaison des rendements d'extractions des cations métalliques par les deux liquides ioniques cités précédemment nous a permis de déterminer l'influence des propriétés chélatantes de l'anion dicyanamide (Dca⁻) sur les performances du liquide ionique vis-à-vis de l'extraction d'ions métalliques.

Les mesures du Carbone Organique Total nous ont permis d'établir que le mécanisme d'extraction est un processus mixte comprenant à la fois de l'échange cationique et de l'extraction par paires d'ions. Les proportions respectives de ces deux contributions sont influencées par la nature du sel de cuivre(II) utilisé. En effet, la proportion d'extraction par paires d'ions augmente en fonction du contre-anion du cation métallique utilisé suivant l'ordre : $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- \approx \text{BF}_4^-$. Dans les cas des anions perchlorates et tétrafluoroborates, l'extraction s'effectue exclusivement par paires d'ions tandis qu'avec les anions nitrates et chlorures, les proportions d'extraction par paires d'ions sont d'environ respectivement 60 et 33%. Il est à noter que l'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse permet de favoriser l'extraction par paires d'ions sans diminuer pour autant les rendements d'extractions qui se situent entre 95 et 100%.

Les analyses spectroscopiques de la phase liquide ionique nous ont permis de mettre en évidence la formation d'un complexe Cu-Dca lors du processus d'extraction, soulignant ainsi l'importance du pouvoir chélatant de l'anion Dca⁻ dans le processus d'extraction.

Les résultats et conclusions obtenues grâce à cette étude viennent compléter la compréhension globale des mécanismes accompagnant le transfert d'un métal lors de son extraction par un liquide ionique à tâche spécifique. De plus, cette étude montre la possibilité d'élaborer simplement des liquides ioniques capables d'extraire efficacement des cations métalliques en utilisant un anion coordinant commun, tel que l'anion dicyanamide.

La voie est ainsi ouverte à l'élaboration de nouveaux liquides ioniques utilisant des cations organiques plus hydrophobes associés à des anions chélatants, avec d'autres bénéfices environnementaux. Par ailleurs, une extension de l'étude à d'autres cations métalliques d'intérêts environnementaux (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) sera effectuée. L'étude des propriétés extractantes de liquides ioniques élaborés avec des cations dont l'hydrophobicité sera renforcée en augmentant la longueur de la chaîne alkyle portée par le groupement ester constituera une des perspectives à ce travail. L'objectif étant d'élaborer des systèmes permettant d'extraire des ions en privilégiant des mécanismes d'extraction par paires d'ions plus conformes aux exigences d'applications à visées environnementales.

Après avoir élucidé les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction des ions Cu(II) par un liquide ionique hydrophobes, l'étude a été étendue à d'autres cations métalliques considérés comme polluants pour l'environnement. Nous nous sommes intéressés à déterminer les capacités d'extraction des liquides ioniques (BuGBOEt - Dca) et (BuGBOEt - Ntf₂) vis-à-vis des ions Ni(II), Pb(II) et Cd(II). Les possibilités de récupérations des métaux par voie chimique et électrochimiques ont été également explorées.

XII. Extraction liquide-liquide des cations métalliques avec les liquides ioniques

Pour évaluer l'efficacité de l'extraction des phases liquides ioniques, les pourcentages d'extraction des ions Cu(II), Ni(II) et Cd(II) ont été déterminés à 298 K. Pour cette expérience, nous avons uniquement utilisé des sels de chlorure métalliques. La concentration des solutions varie de 10^{-3} à 1 mol.L^{-1} , excepté pour PbCl₂ qui n'est que partiellement soluble et pour lequel la concentration maximale a été fixée à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A cet effet, les résultats obtenus avec le liquide ionique BuGBOEt-Dca ont été comparés à ceux obtenus avec le liquide ionique BuGBOEt-NTf₂, qui peut être considéré comme liquide ionique témoin puisque constitué d'entités n'ayant pas de propriétés coordinantes marquées. Les rendements d'extraction (E) pour ces deux liquides ioniques, en fonction de la concentration de métal, sont représentés sur la figure 24. Les rendements d'extraction sont assez faibles avec le liquide ionique BuGBOEt-NTf₂, et ne dépassent pas 30% quelle que soit la concentration en métal, excepté avec Pb(II) où l'extraction atteint 45% à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Aucune extraction significative n'est mesurée dans les cas du cuivre et du nickel pour une concentration en métal supérieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Comme on peut le voir sur la figure 24, avec le liquide ionique BuGBOEt-NTf₂, la diminution de la concentration en métal initial à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ améliore le rendement d'extraction pour tous les ions métalliques et atteint 27, 26 et 53% pour le Cu(II), Ni(II) et Cd(II). Ce point est important, en vue d'applications environnementales, puisque le liquide ionique BuGBOEt-NTf₂ est moins soluble que le liquide ionique BuGBOEt-Dca. Aussi, dans ce contexte, il peut être utilisé pour extraire des cations d'eaux peu chargées en métaux. Le remplacement de l'anion NTf₂⁻ par l'anion Dca⁻ dans la composition du liquide ionique induit des modifications drastiques. Une extraction quantitative de cation métallique est effective lorsque la concentration de métal est comprise entre 10^{-3} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ car les rendements d'extraction déterminés sont supérieurs à 85% pour les 4 métaux étudiés. Dans ce contexte, les effets de la concentration initiale en cations métalliques sur l'efficacité du processus d'extraction sont plutôt limités.

Néanmoins, une légère augmentation des rendements d'extraction, est observée avec l'augmentation de la concentration en métal, exceptée pour le cadmium. Pour des concentrations supérieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en métal, traduisant ainsi une saturation progressive de la phase liquide ionique. Cependant, des rendements d'extraction supérieurs à 75% sont déterminés avec le Cd(II) et le Cu(II), même à une concentration en métal de 1 mol.L^{-1} . La

saturation de la phase liquide ionique en ions Cd(II) et Cu(II) est estimée sur la base des rendements d'extraction obtenus pour une concentration de 1 mol.L⁻¹. Les concentrations de cuivre et de cadmium extraites correspondent à 0,79 mol.L⁻¹ et 0,86 mol.L⁻¹ respectivement. Considérant que la concentration du liquide ionique pur est de 3 mol.L⁻¹, l'extraction quantitative est effective si le rapport [Dca⁻] / [M²⁺] est supérieur à 3. Il est intéressant de souligner qu'il a été expérimentalement observé sur des systèmes biphasiques BuGBOEtDca-eau une inversion de phase qui peut être liée d'une part à une dissolution partielle de l'eau dans le liquide ionique et/ou une dissolution partielle du liquide ionique dans l'eau. Dans le cas du Ni²⁺ à une concentration plus élevée que 10⁻³ mol.L⁻¹, un précipité apparaît dans la phase liquide ionique. Le précipité a été isolé et analysé. La stoechiométrie identifiée est Ni(BuGBOEt)_{1,5}Dca_{3,5}, ce qui correspond vraisemblablement à un mélange de deux composés Ni(BuGBOEt)Dca₃ et Ni(BuGBOEt)₂Dca₄. À 0,01 mol.L⁻¹ l'extraction de plomb provoque une gélification de la phase liquide ionique qui peut néanmoins être extraite par l'acétate d'éthyle.

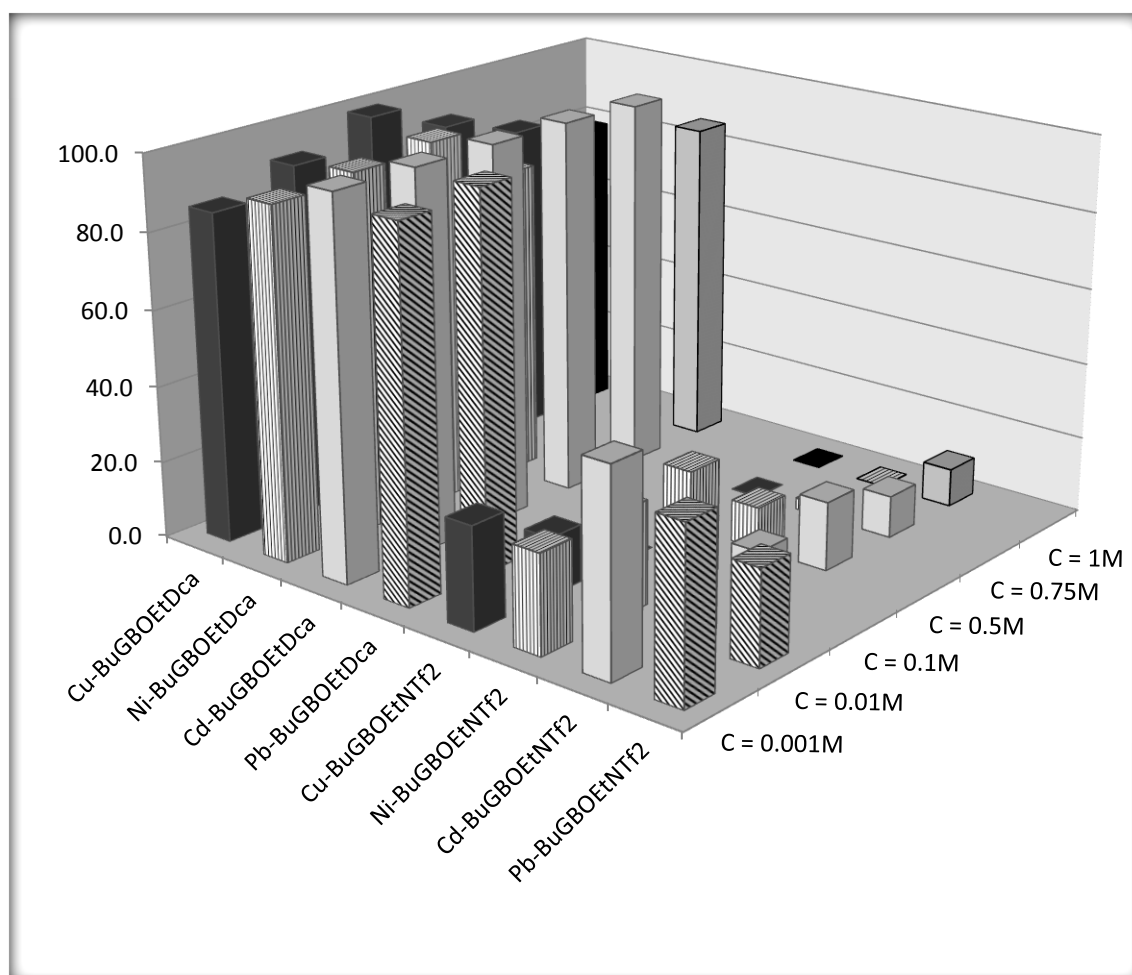


Figure 24 : Taux d'extraction des cations métalliques avec les liquides ioniques BuGBOEt-Dca et BuGBOEt-NTf₂

XIII. Etude de la réversibilité de l'extraction

Avec le liquide ionique BuGBOEt-Dca, des études sur la réversibilité de l'extraction ont été menées. Il s'agit de mettre les phases liquides ioniques après extraction des cations métalliques en contact pendant 12 heures avec une solution aqueuse d'EDTA à $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Ces expériences ont été réalisées avec des phases liquides ioniques préalablement mises en contact avec des solutions aqueuses de Cu(II) et de Ni(II), de concentrations variant de 10^{-2} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, et pour lesquelles le pourcentage d'extraction est proche de 100%. Le pourcentage de désextraction est défini comme le rapport entre la concentration métallique déterminée dans la phase aqueuse finale et la concentration de métal initialement présent dans la phase organique. Dans le cas du cuivre, ce pourcentage de désextraction est proche de 100% lorsque la concentration de métal est inférieure à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des concentrations supérieures à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, des pourcentages supérieurs à 100% ont été déterminés. Ces résultats incohérents traduisent probablement le fait que la phase liquide ionique s'enrichit en eau lors du processus de transfert, ce qui a pour conséquence de réduire le volume de la phase aqueuse et ainsi d'augmenter artificiellement la concentration en métal mesurée. Des analyses sont en cours pour éclaircir ce processus.

ESSAIS DE RECYCLAGE DES CATIONS METALLIQUES PAR ELECTRODEPOSITION DANS LES LIQUIDES IONIQUES

Après l'extraction des cations métalliques par le liquide ionique (BuGBOEt-Dca), nous nous sommes intéressés à la possibilité de récupérer les métaux par voie électrochimique. Cette étude portera sur l'utilisation de la technique d'électrodéposition pour la récupération des ions Cu(II).

XIV. Détermination des fenêtres électrochimiques

Afin de déterminer les conditions optimales à l'électrodéposition des cations métalliques, nous avons dans un premier temps défini les fenêtres électrochimiques des liquides ioniques générés [182].

Nous avons choisis comme liquide ionique modèle pour ces essais de recyclage le composé BuGBOEt-Dca. En effet, ce liquide ionique présente des rendements d'extraction élevés (supérieurs à 95%) [190] et une fenêtre électrochimique relativement large (3V) permettant de déposer du cuivre(II).

XV. Essais d'électrodéposition des cations métalliques

XV-1) Principe d'électrodéposition des cations métalliques

C'est le principe de l'électrolyse avec 3 électrodes (une électrode de référence, une contre-électrode et une électrode de travail ou substrat) trempant dans une solution thermostatée contenant le cation métallique à déposer. On applique un courant électrique continu ou un potentiel contrôlé à l'électrode de travail pour obtenir un dépôt à la surface de celle-ci.

XV-2) Mise au point des conditions expérimentales

Afin de déterminer les conditions idéales pour réaliser nos dépôts, nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres tels que la température et le type de substrat sur les propriétés électrochimiques de notre solvant liquide ionique.

- **Influence de la température :**

Nous observons ici une légère influence de la température sur la fenêtre électrochimique du liquide ionique. En effet, plus la température du milieu est élevée, plus la fenêtre électrochimique sera réduite (Schéma 7). Cette observation doit être mise en parallèle avec la viscosité du milieu qui diminue lorsque la température augmente. Aussi, par soucis pratique, les essais d'électrodéposition seront effectués à 80°C afin d'obtenir un liquide le plus fluide possible.

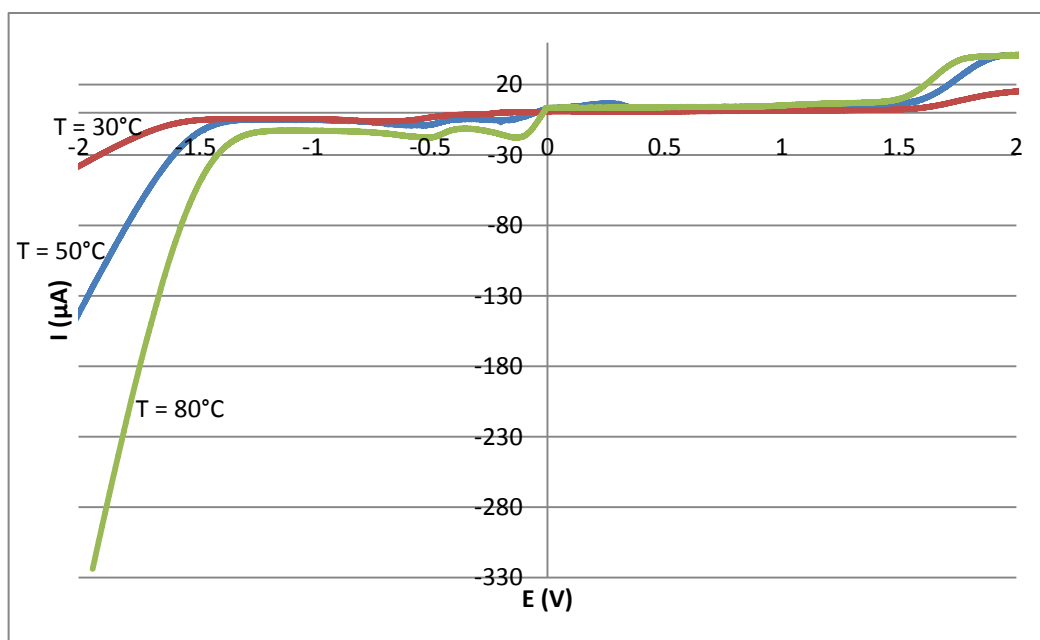


Schéma 7 : Voltampérométrie cyclique du liquide ionique BuGBOEt-Dca en fonction de la température avec une électrode de travail en platine à une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} et un couple électrode de référence et contre-électrode en platine

- **Influence de l'électrode de travail :**

Nous observons une augmentation de la fenêtre électrochimique lors de l'utilisation d'un substrat en inox, par rapport à un substrat en platine (Schéma 8). Cependant, les courants correspondants sont beaucoup plus faibles.

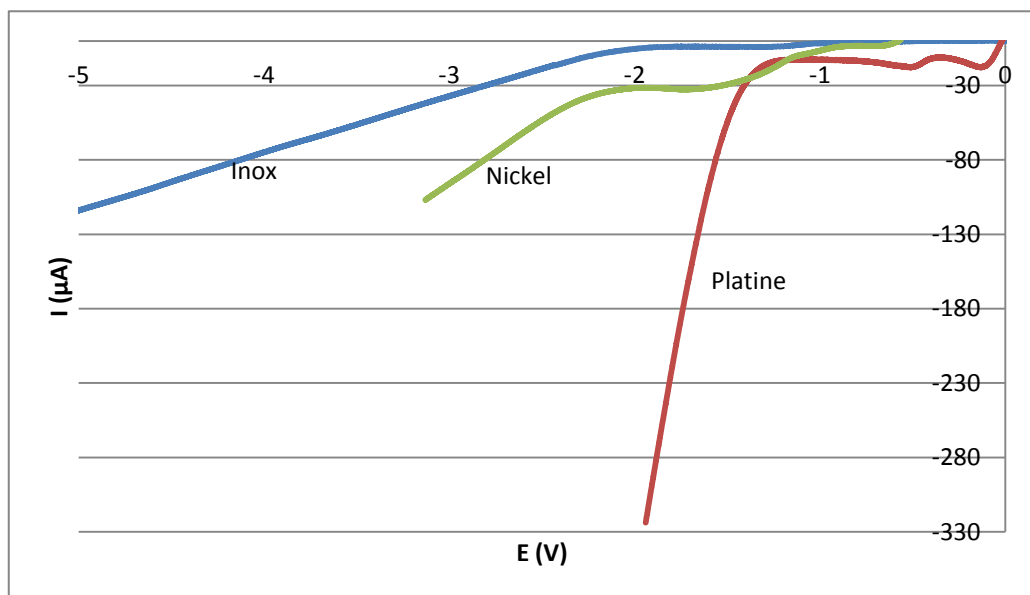


Schéma 8 : Voltampérométrie cyclique du liquide ionique BuGBOEt-Dca en fonction de l'électrode de travail à 80°C à une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} et un couple électrode de référence et contre-électrode en platine

Après avoir déterminé les paramètres électrochimiques du milieu, nous nous sommes intéressés à déterminer l'influence de la nature de l'électrode de travail lors de l'électrodéposition du cuivre(II) ; le sel de cuivre CuCl_2 nous sert de cation modèle. La concentration en ions Cu^{2+} est de 1 mol/L dans le liquide ionique. Cette concentration a été choisie afin d'obtenir de meilleurs dépôts métalliques.

Nous nous sommes aussi intéressés, avant d'effectuer nos dépôts métalliques, à caractériser la fenêtre électrochimique du liquide ionique BuGBOEt-Dca en présence de CuCl_2 dissous. La variation de la fenêtre électrochimique en fonction de la nature du substrat est donnée dans le schéma 9. En effet, nous observons une augmentation de la fenêtre électrochimique en fonction du substrat utilisé dans l'ordre $\text{Pt} < \text{Nickel} < \text{Inox}$. Par ailleurs, l'introduction du sel de cuivre provoque une augmentation légère de la fenêtre électrochimique (de l'ordre de 0.3V) et des courants associés.

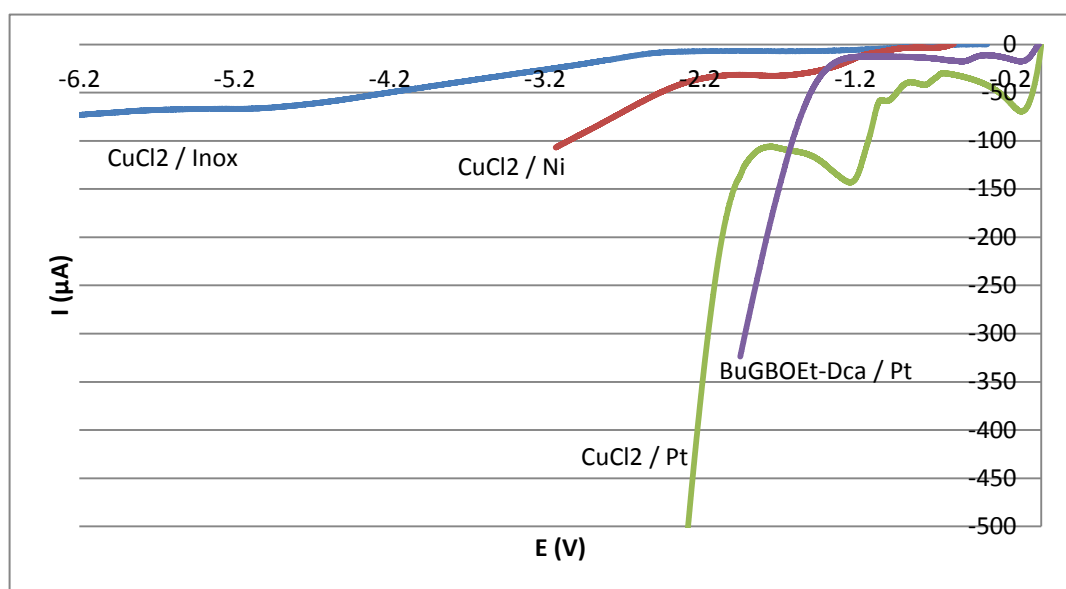


Schéma 9 : Voltampérométrie cyclique du liquide ionique BuGBOEt-Dca en présence ou non de CuCl_2 (0.1 M) en fonction du substrat utilisé à 80°C à une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} avec un couple électrode de référence et contre-électrode en platine.

XV-3) Electrodéposition des cations métalliques et analyses des dépôts

Ainsi, différents essais de dépôt du cuivre(II) à différents potentiels ont été effectués sur une électrode de travail en inox et caractérisés par deux techniques (Imagerie MEB et analyse EDX).

- **Etude par imagerie MEB des dépôts de cuivre effectués :**

Des dépôts ont été effectués pour le cation cuivre à différents potentiels fixés. Les images résultantes par MEB (Microscope Electronique à Balayage) sont les suivantes :

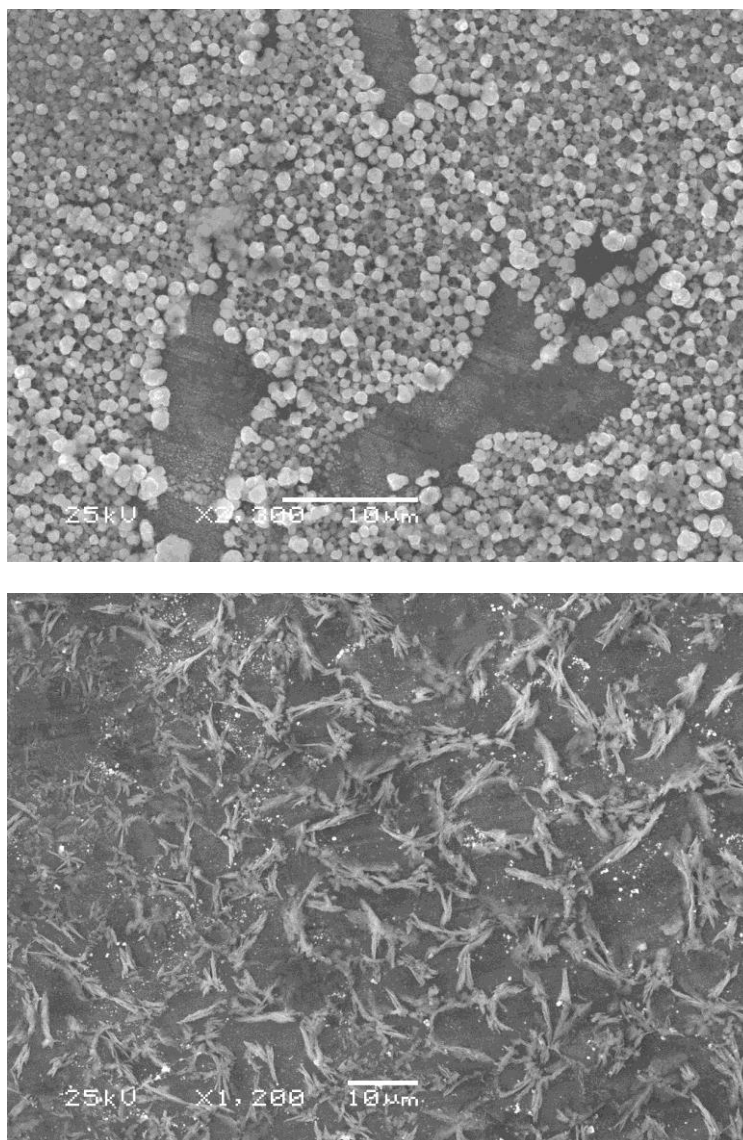


Image 1 : Visualisation MEB des dépôts de cuivre dans le liquide ionique BuGBOEt-Dca pour des potentiels de dépôts de -1700mV (en haut) et -1500mV (en bas). (80°C, 2h, Pt/Pt/inox)

Nous pouvons observer une évolution de la structure des dépôts métalliques. En effet, à -1700mV, la croissance du dépôt s'effectue sous forme de grains sphériques tandis qu'à -1500mV, la croissance s'effectue sous forme d'aiguilles.

- **Analyse dispersive en énergie (EDX) des dépôts métalliques :**

Les analyses EDX permettent de définir la nature des métaux déposés ainsi que leurs proportions relatives. Différents dépôts réalisés ont été étudiés (Schéma 27).

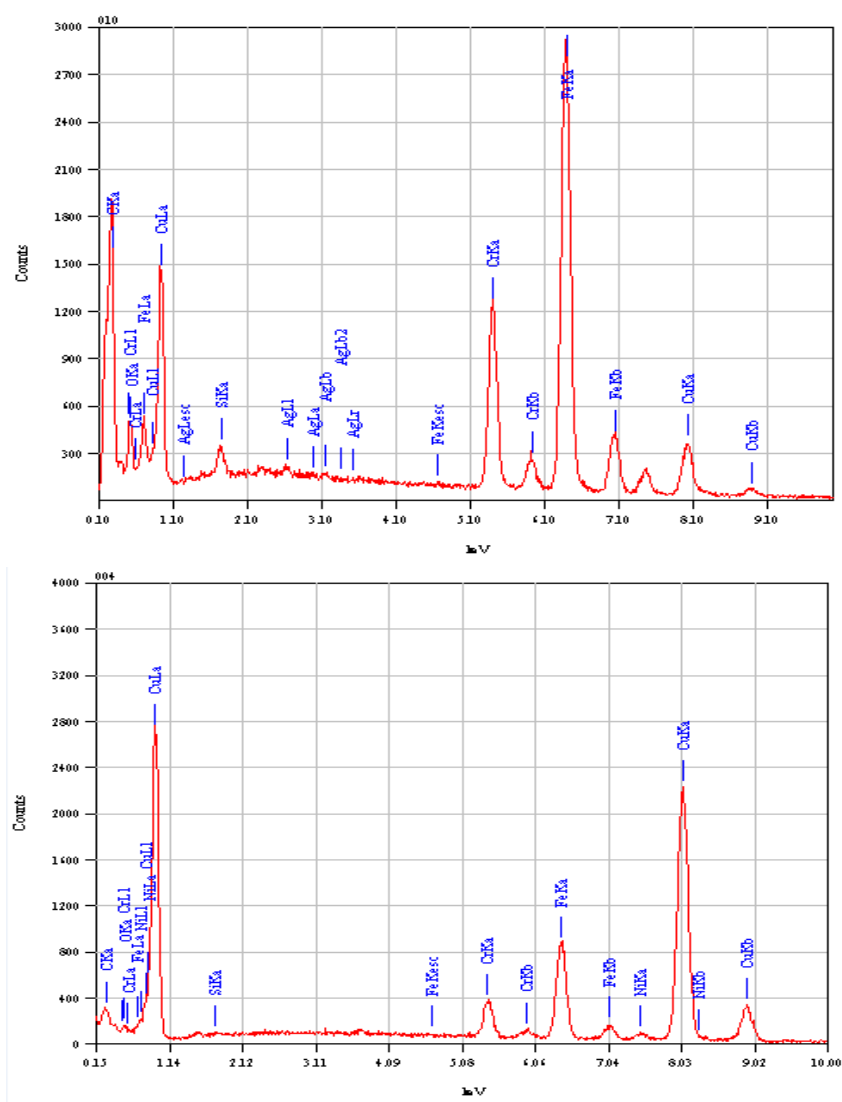


Schéma 27 : Analyse EDX du dépôt métallique obtenu : (en haut) (BuGBOEt-Dca, CuCl_2 0.1M, Pt/Pt/Inox, 80°C, 2h, -2100mV), (en bas) (BuGBOEt-Dca, CuCl_2 0.1M, Pt/Pt/Inox, 80°C, 2h, -1700mV)

Nous pouvons observer, d'après les spectres EDX, que le dépôt formé est bien constitué de cuivre, aux pourcentages massiques respectivement de 98% à -2100 mV et 100% à -1700 mV. Ainsi, quel que soit le potentiel de dépôt fixé, le cuivre dissout se dépose bien électrochimiquement. Par ailleurs, nous pouvons remarquer l'existence d'un faible dépôt d'argent simultanément à -2100 mV (2%) provenant des traces de dicyanamide d'argent utilisé lors de la synthèse du liquide ionique. Ces traces d'impuretés d'argent ne sont pas détectables (ni en analyse élémentaire, ni en spectroscopie de masse) en-dessous du 0.5% en masse dans le liquide ionique synthétisé en accord avec la littérature [191].

Dans le même cadre, nous avons fait des essais d'électrodéposition des ions fer(II) et nickel(II) dans le même liquide ionique BuGBOEt-Dca. Les premiers résultats obtenus montrent que ces ions se déposent respectivement à -100 μA pour l'ion Fe^{2+} et -150 μA pour l'ion Ni^{2+} . Les études des caractérisations sont en cours.

Cette étude nous a permis, non seulement, de montrer que le liquide ionique BuGBOEt-Dca extrait les métaux avec de bons rendements [190], mais aussi de montrer que ce liquide ionique possède des propriétés électrochimiques permettant de réaliser des dépôts métalliques.

En effet, ce liquide ionique, possédant une fenêtre électrochimique largement supérieure à celle de l'eau [182], permet d'effectuer l'électrodéposition des métaux sur différents substrats (platine, inox et nickel). Dans le cas du cuivre(II), après avoir déterminé les paramètres électrochimiques optimaux, nous avons réalisé des dépôts métalliques possédant différents types de structures avec une qualité supérieure à 98%.

Ces deux études permettent d'envisager l'utilisation de l'électrodéposition afin de recycler les liquides ioniques utilisés pour l'extraction des cations métalliques.

Ainsi, nous valoriserons le liquide ionique en développant un processus complet de dépollution ; à savoir une extraction des cations métalliques d'une phase aqueuse par le liquide ionique suivie d'un dépôt métallique afin, d'une part, de récupérer le métal extrait et, d'autre part, de recycler le liquide ionique. Des expérimentations dans ce sens sont actuellement en cours.

De la même manière, d'autres voies de récupération des cations métalliques dans le liquide ionique, telles que l'utilisation d'agents chélatants du milieu, sont en cours d'expérimentation.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE
--

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques d'analyses utilisées. Nous évoquerons leurs utilités pour nos travaux, leurs principes de fonctionnement, l'appareillage utilisé et les protocoles mis en œuvre.

Ce chapitre descriptif est divisé en deux parties. Dans un premier temps nous décrirons les techniques d'analyses utilisées pour la chimie de coordination en solution et les techniques de caractérisation du ligand et des complexes synthétisés à l'état solide. Ensuite, nous aborderons les techniques de caractérisation des ammoniums organiques synthétisés ainsi que des différents liquides ioniques obtenus à partir de ces synthons organiques.

I. Chimie de coordination : protométrie et méthodes spectroscopiques

Dans cette première partie nous allons aborder les techniques utilisées pour la caractérisation de nos composés en solution et à l'état solide.

I-1) Protométrie

I-1.1) Principe

La protométrie est utilisée dans le calcul des constantes d'acidité du ligand ainsi que les constantes de formation des complexes, lorsque la réaction de complexation s'accompagne d'une variation de pH due à la libération des protons du ligand.

En effet, cette méthode est basée sur la comparaison des courbes de neutralisation par la soude du ligand seul, et en présence de métal dans des rapports $R = [L]/[M]$ variables, $[L]$ et $[M]$ étant respectivement les concentrations analytiques en ligand et en cation métallique introduits en solution. Les réactions de complexation entraînent une libération de protons supplémentaires par rapport à la neutralisation du ligand seul. La solution a un caractère acide d'autant plus fort que le complexe est stable. Le plus souvent, l'analyse des points d'inflexion permet de déterminer la stœchiométrie des complexes formés.

Il est également possible de suivre l'évolution de la réaction de complexation en fonction du pH en utilisant des variables auxiliaires comme le nombre moyen de protons fixés par ligand $\bar{n}_H$.

Les courbes $\bar{n}_H = f(pH)$ nous permettent d'obtenir le degré de protonation moyen des espèces (ligand ou complexes) dans le domaine de pH étudié. L'apparition de paliers sur ces courbes correspond à la formation quantitative d'espèces qui peuvent alors être identifiées. Le principe du calcul $\bar{n}_H$ repose sur celui de la charge moyenne du ligand déterminée en appliquant la relation d'électroneutralité à la solution de ligand ou de complexes formés. $\bar{n}_H$ correspond à la charge moyenne du ligand ou complexe auquel on retranche la charge de la

forme non protonée du ligand. Si la forme non protonée est neutre $\bar{n}_H$ est calculé directement à partir de l'équation suivante :

$$\bar{n}_H = \frac{[A^-] - [H^+] - [C^+] + [OH^-]}{C_L}$$

$[A^-]$ correspond aux protons provenant de l'ajout d'acide, $[C^+]$ correspond aux protons ayant réagi avec la base ajoutée, C_L est la concentration totale en ligand.

I-1.2) Préparation des réactifs

Les solutions sont préparées en utilisant de l'eau distillée filtrée sur filtre Millipore de porosité 0,2 μm afin de limiter le développement éventuel de microorganismes lors de leur stockage. Elles sont ajustées à une force ionique de 0,1 par ajout d'un sel de fond, le chlorure de sodium NaCl.

Les solutions d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1 mol.L⁻¹ sont préparées par dilution de solutions molaires PROLABO. Les solutions molaires sont préparées à partir de Normadose PROLABO.

Les solutions de cations métalliques sont préparées à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ dans l'eau à partir des sels de chlorures correspondants. Leur titre exact est déterminé par ICP-AES à 1.10⁻⁶ M près. Des solutions moins concentrées sont préparées par dilution en présence de sel de fond.

I-1.3) Dispositif expérimental et acquisition des données

La chaîne de mesures informatisée comprend :

- une microburette METROHM Dosimat 665 munie d'une unité interchangeable de 1 mL. L'extrémité de la pointe plongeant dans la solution est munie d'une soupape anti-diffusion en Téflon,
- un pH-mètre à microprocesseur METROHM 713 permettant de mesurer le pH au millième à l'aide d'une électrode combinée METROHM AG 9101 (élément de référence Ag/AgCl et solution de remplissage NaCl 3 mol.L⁻¹), la microburette et le pH-mètre sont pilotés par un logiciel développé au laboratoire,
- une cellule de mesure reliée à un bain thermostaté à circulation d'eau.

En raison de la présence d'équilibres en milieu basique, il est nécessaire d'étalonner l'électrode pour des pH élevés. Nous avons donc titré une solution d'acide acétique par KOH. Comme l'acide acétique ne donne pas lieu à un équilibre en milieu basique, cela revient à étalonner l'électrode dans cette zone de pH. L'étalonnage du pH-mètre en milieu acide a été

effectué à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique de titres connus exactement (environ 10^{-2} mol.L⁻¹) et de force ionique égale à 0,1.

Les titrages protométriques sont effectués à $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, sous atmosphère d'argon. L'argon est préalablement saturé par barbotage dans une solution de NaCl 1 mol.L⁻¹, afin d'éviter l'évaporation de la solution dans la cellule de mesure.

Nous avons déterminé le produit ionique de l'eau à la force ionique de 0,1 et à 25°C . La détermination est basée sur l'exploitation des points expérimentaux de plusieurs courbes de titrages de l'acide chlorhydrique, à différentes concentrations, par l'hydroxyde de sodium.

Dans nos conditions, la valeur du produit ionique de l'eau est de 13,76. Au cours d'une série de manipulations, nous effectuons régulièrement des titrages de solutions d'acide chlorhydrique afin de s'assurer de la reproductibilité de la réponse de l'électrode au cours du temps, spécialement en milieu alcalin. La valeur du pK_e est prise en compte lors de l'affinement des titrages protométriques pour calculer les constantes de formation.

L'acquisition des données protométriques (couples V, pH) a été réalisée à l'aide d'un logiciel mis au point au laboratoire qui permet entre autre de :

- choisir les différents incréments (variables) de volumes de soude ajoutés au cours du dosage,
- d'imposer un critère de stabilité sur la mesure du pH ainsi que le nombre de mesures sur lequel ce critère doit être vérifié. En général, nous utilisons un critère de stabilité de 0,001 unité pH et pour chaque ajout de réactif, 30 mesures successives de pH sont réalisées. Chacune des mesures est ensuite comparée à la valeur moyenne calculée sur l'ensemble de 30 mesures. La mesure est validée lorsque que le critère de stabilité est vérifié sur 30 mesures consécutives. Si le critère de stabilité n'est pas respecté après 60 mesures consécutives à l'ajout de réactif, une nouvelle valeur de ce critère, moins stricte, est alors automatiquement imposée.

Le logiciel permet également de déceler une éventuelle dérive du pH due à une précipitation de complexes ou d'hydroxydes métalliques.

I-1.4) Mesures protométriques et exploitation des données

Les titrages de solutions de volume total 25 mL, en présence et en l'absence de métal à différents rapports [L]/[M], ont été effectués par de l'hydroxyde de sodium 0,1 mol.L⁻¹.

Il convient de préciser que dans la majorité des cas, la concentration en ligand reste constante et seule la concentration du cation métallique varie.

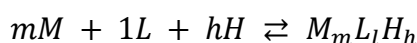
Dans le cas des complexes de cuivre, les concentrations en ligand et métal varient de 1 à 4.10^{-3} mol.L⁻¹. Les rapports entre les deux réactifs ([L]/[M]) sont compris entre 0,5 et 2.

Dans le cas des complexes de nickel, la concentration de ligand a été fixée à 2.10^{-3} mol.L⁻¹, et la concentration en métal varie de 1 à 4.10^{-3} mol.L⁻¹. De la même manière qu'avec le cuivre, le rapport [L]/[M] est compris entre 0,5 et 2.

Les données des titrages (couples volume-pH) sont exploitées pour déterminer les constantes de formation par le programmes d'affinement multiparamétrique Hyperquad [192, 193].

I-1.5) Affinement des données protométriques

Les constantes de formation des complexes sont déterminées en affinant les courbes de neutralisation à partir des hypothèses déduites de l'analyse qualitative d'un ensemble de titrages. Le programme Hyperquad est basé sur une méthode des moindres carrés non linéaire, consistant à minimiser la somme pondérée des carrés des résidus sur les variables expérimentales : volume V et pH. Les constantes globales de formation β_{mlh} d'un complexe $M_mL_lH_h$ correspondent aux équilibres du type (les charges sont omises) :



$$\beta_{mlh} = \frac{[M_mL_lH_h]}{[M]^m[L]^l[H]^h}$$

En chaque point i (correspondant à un couple : volume, pH), les trois équations bilan suivantes doivent être vérifiées simultanément :

$$\begin{aligned} C_{Mi} &= [M]_i + \sum_{mlh} m\beta_{mlh} [M]_i^m [L]_i^l [H]_i^h \\ C_{Li} &= [L]_i + \sum_{mlh} l\beta_{mlh} [M]_i^m [L]_i^l [H]_i^h \\ C_{Hi} &= [H]_i + \sum_{mlh} h\beta_{mlh} [M]_i^m [L]_i^l [H]_i^h \end{aligned}$$

Les résidus sur les variables expérimentales sont définis par:

$$\begin{aligned} R_{Vi} &= V_{i(\text{expérimental})} - V_{i(\text{ajusté})} \\ R_{pHi} &= pH_{i(\text{expérimental})} - pH_{i(\text{ajusté})} \end{aligned}$$

La somme S à minimiser s'écrit :

$$S = \sum_{i=1, np} (W_i R_i^2)$$

où W_i est le poids respectif à attribuer à chaque variable. Il convient de préciser que dans le cas particulier de l'étude d'un ligand seul ($m=0$ et $l=1$), les constantes de protonation β_{01h} sont reliées aux constantes d'acidité par la relation :

$$\beta_{01h} = \prod_{i=1}^h Ka_{h+1-i}^{-1}$$

La qualité de l'affinement est contrôlée de différentes façons. Un des critères est la bonne superposition des courbes calculées et expérimentales qui peuvent être visualisées à l'écran.

Un second critère consiste à analyser l'écart type global σ entre les courbes calculées et expérimentales. Il est défini par $\sigma = \sqrt{S/(n - p)}$ où n est le nombre de points et p le nombre de paramètres à affiner. Le processus de calcul se fait par corrections successives, après introduction de valeurs approchées des paramètres à affiner, jusqu'à la convergence obtenue lorsque les corrections relatives entre deux cycles successifs sont toutes inférieures à une valeur fixée arbitrairement à 10^{-4} .

Nous pouvons considérer que l'affinement est satisfaisant lorsque l'écart type est inférieur à 1 unité pour une courbe de 150 couples volume-pH.

Dans le cas du programme Hyperquad, la déviation standard sur n mesures est calculée de la façon suivante :

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (A_k - \bar{A})^2} \text{ avec } \bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n A_k$$

Les valeurs affinées sont les constantes de formation des différentes espèces présentes en solution. Les titres des solutions peuvent également être affinés en considérant une erreur relative maximum de 2% provenant de la préparation des solutions et des prélèvements effectués pour le dosage.

Le logiciel Hyperquad permet d'exploiter simultanément plusieurs titrages protométriques, ce qui permet de diminuer la valeur de l'écart type et de préciser la formation éventuelle d'espèces minoritaires. Les valeurs des constantes de formation sont utilisées pour établir le diagramme de spéciation des différents systèmes étudiés en utilisant le programme HySS [193].

I-2) Résonance paramagnétique électronique (RPE)

I-2.1) Principe

La résonance paramagnétique électronique est une technique qui permet l'étude des molécules contenant des électrons non appariés. Elle possède deux grandes applications : la détection de radicaux organiques et la caractérisation de métaux de transition ayant des propriétés paramagnétiques. Elle repose sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique. Elle permet alors d'obtenir des informations sur la géométrie et la structure électronique des composés.

I-2.2) Cas des complexes de cuivre(II)

L'électron possède en plus de sa charge électrique un moment angulaire intrinsèque, le spin de valeur $s = 1/2$, auquel est associé un moment magnétique. Le moment magnétique $\vec{\mu}$ de l'électron célibataire en fonction de son moment cinétique intrinsèque $\vec{S}$ s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \frac{h}{2\pi} = -g\beta_e \vec{S}$$

avec h désignant la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), γ le rapport gyromagnétique, β_e le magnéton de Bohr ($9,2740 \cdot 10^{-24}$ J.T $^{-1}$) et g le facteur de Landé ($g = 2,0023$ pour un électron libre).

Dans un champ magnétique, ce moment magnétique est quantifié ce qui entraîne la quantification des niveaux d'énergie (Figure 26).

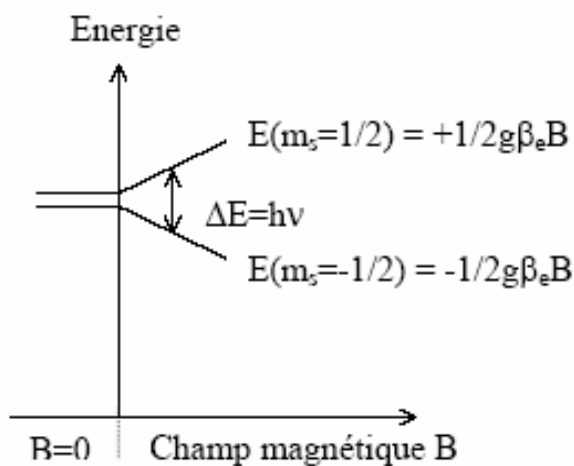


Figure 26 : Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spin $1/2$ en présence d'un champ magnétique

Lorsque l'énergie induite par une onde électromagnétique incidente et la différence entre deux niveaux d'énergie sont égales, le système absorbe l'énergie de cette onde, provoquant le phénomène de résonance paramagnétique électronique. En pratique, on opère à fréquence fixe en faisant varier le champ magnétique pour obtenir la résonance. Le spectre enregistré représente la courbe dérivée de l'absorption en fonction du champ. L'ion cuivre(II) possède un nombre impair d'électrons pour un spin total $S = 1/2$. Sa dégénérescence peut être levée par action d'un champ magnétique, permettant ainsi l'observation d'un spectre RPE. Dans les complexes métalliques, l'électron possède, en plus de son spin, un moment angulaire non nul ($L \neq 0$). Il en résulte une interaction entre le moment magnétique orbitalaire et le moment magnétique de spin, appelée couplage spin-orbite. Ce couplage donne un moment magnétique total qui modifie la valeur du facteur de Landé de l'ion libre ($g = 2,0023$). L'étude de g nous renseigne sur la symétrie du champ de ligand autour de l'ion métallique. En effet, un spectre RPE est défini par les deux paramètres g et A , désignant respectivement la position du

signal et l'espacement entre les raies observées. Ce sont des tenseurs orientés selon les directions x, y, z et ils peuvent être résolus à basse température.

Expérimentalement, le champ magnétique est placé de façon à être colinéaire à l'un des axes (par convention l'axe z). Dans ce cas, nous avons, pour une symétrie axiale tétragonale (D_{4h} ou C_{4v}), les paramètres $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{\parallel}$ ainsi que $A_x = A_y = A_{\perp}$ et $A_z = A_{\parallel}$.

I-2.3) Structure hyperfine

Lorsque le noyau de l'atome auquel appartient l'électron non apparié a un moment magnétique différent de zéro, une structure hyperfine apparaît dans les spectres. En présence d'un champ magnétique, ce couplage qui résulte de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire du métal, a pour effet de diviser chaque sous-niveau en $2I+1$ sous-niveaux nucléaires (I = nombre quantique de spin nucléaire). En accord avec les règles de sélection $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_l = 0$, on observe $2I+1$ raies, soit $(2nI+1)$ raies pour n noyaux équivalents. Dans le cas d'un complexe mononucléaire de cuivre(II), le couplage hyperfin entre le spin nucléaire ($3/2$) et le spin électronique ($1/2$) lève la dégénérescence des états de spin et conduit à l'éclatement du signal en quatre pics (Figure 27).

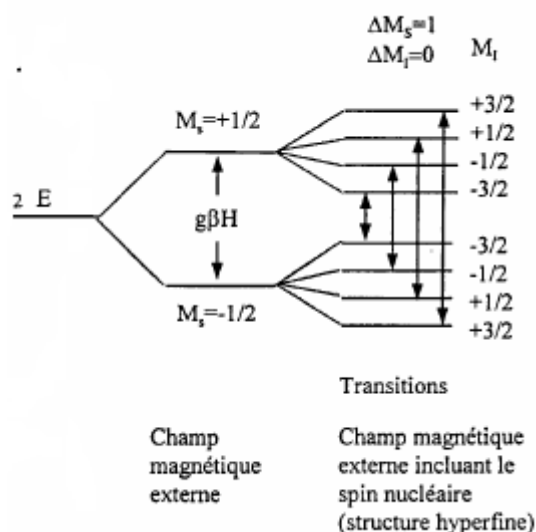


Figure 27 : Diagramme des niveaux d'énergie du cuivre (II) en champ magnétique

I-2.4) Instrumentation

Les spectres RPE ont été enregistrés à 150K sur un spectrophotomètre Bruker ESP 300 équipé d'un Gaussmètre Bruker E035M et d'un compteur de fréquence microonde HP 5350B ; la référence utilisée est le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) dont $g = 2,0037$. Les spectres ainsi obtenus ont été traités à l'aide du logiciel XSophe version 1.1.4 [194].

I-2.5) Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales pour la préparation des solutions dans le cadre de l'étude RPE correspondent à celles utilisées en protométrie, en règle générale les spectres RPE sont enregistrés avec des solutions dont le pH est ajusté de manière à correspondre au pourcentage maximal de formation des différents complexes identifiés lors de l'étude protométrique. Les spectres, enregistrés en présence d'éthylène glycol (environ 20%), sont interprétés par comparaison avec le spectre de la solution du métal seul comme référence. Les paramètres ainsi déterminés permettent d'avoir des informations sur l'environnement du cation métallique dans les espèces formées.

Pour leur analyse par spectroscopie RPE, les composés solides isolés sont solubilisés dans le solvant adéquat en présence d'éthylène glycol (environ 20%). L'interprétation des spectres s'effectue par comparaison avec un composé référence connu (solution de métal seul par exemple).

I-3) Spectroscopie de masse par ionisation électrospray (ESI-MS)

I-3.1) Principe

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de déterminer la formule et la stœchiométrie de composés inorganiques ou organiques, solides, liquides ou gazeux. C'est une technique extrêmement sensible, sélective, reproductible, qualitative et quantitative. Elle repose sur la formation d'édifices pseudo-moléculaires chargés et la détermination de leur rapport m/z (masse/charge).

L'analyse se déroule en trois étapes : les molécules sont d'abord ionisées, l'ion formé se fragmente, ensuite ces ions fragmentés, séparés par le système dispersif, sont recueillis sur le détecteur.

Un spectromètre de masse se décompose en trois parties distinctes :

- la source à l'intérieur de laquelle se font l'ionisation des molécules et la fragmentation des ions,
- le système dispersif où les ions sont séparés suivant leur rapport masse/charge,
- le détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

Il existe plusieurs types de sources en fonction du mode d'ionisation des molécules telles que l'impact électronique (EI), le bombardement atomique rapide (FAB), l'ionisation chimique (IC), et l'électrospray (ES ou ESI).

La technique électrospray s'est avérée la plus efficace pour l'étude de nos échantillons liquides et solides.

L'ionisation par électrospray est une méthode pour laquelle les ions présents en solution sont transférés en phase gazeuse. L'électrospray est produit par application, à pression

atmosphérique, d'un haut champ électrique sur un liquide traversant un tube capillaire avec un débit de 1-10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le champ électrique est obtenu par application d'une différence de potentiel (3 à 6 kV) entre le capillaire et la contre-électrode.

L'ionisation électrospray aboutit à la formation d'ions pseudomoléculaires multichargés. Le composé à étudier peut s'ioniser de différentes manières, selon la nature de ses groupements fonctionnels :

- par protonation,
- par déprotonation,
- par cationisation (K^+ , Na^+),
- par perte de contre-ions négatifs ou positifs.

Un composé pur ne conduit pas à une seule espèce moléculaire, mais à un ensemble d'espèces de masse moléculaire différente, dont les proportions relatives varient en fonction de l'abondance des différents isotopes présents dans la molécule. La détermination de la masse moléculaire du composé s'effectue à partir du rapport m/z et de l'allure du massif isotopique. Celui-ci peut posséder un profil caractéristique, fonction du nombre d'isotope de l'élément et de leur abondance naturelle.

Cette technique permet également de caractériser les composés solides qui dans notre cas sont solubilisés dans l'acétonitrile (MeCN) ou le DMF avant l'analyse.

I-3.2) Instrumentation et mesures spectroscopiques

Les spectres de masse ont été enregistrés au Services Communs d'Analyse de l'ICMR à l'aide d'un spectromètre hybride tandem QTOF Quattro II de géométrie QhQ, équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique API (MicroMass, Manchester, UK). Le potentiel électrospray est de 3 kV en mode positif et le cône de voltage varie de 30 à 90 V.

Les solutions ont été préparées dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour l'étude protométrique, à la différence près que nous n'avons pas introduit de sel de fond afin de limiter l'apparition d'espèces parasites lors de l'ionisation. Elles sont injectées à l'aide d'une seringue dans le tube capillaire avec un débit de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$.

La stœchiométrie des complexes est alors déterminée par simulation des amas isotopiques, à l'aide du logiciel Isopro 3.0 [195] où seuls les pics les plus intenses sont considérés. La différence de masse entre les valeurs m/z calculées par le logiciel et les valeurs expérimentales déterminées sur les spectres doit être inférieure ou égale à 0,1 (unité de masse) en mode basse résolution et inférieure à 0,01 en mode haute résolution.

Les composés solides sont, quant à eux, solubilisés dans un solvant approprié à l'analyse (acétonitrile, dichlorométhane, eau ou DMF) avant d'être traités de la même manière que les solutions décrites auparavant.

I-4) Spectrophotométrie UV-visible

I-4.1) Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée de manière complémentaire à la protométrie. Cette méthode consiste à suivre l'évolution des concentrations des espèces absorbantes en solution en fonction du pH. Le tracé des courbes, représentant la variation de l'absorbance ou la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximum de la solution (λ_{max}) en fonction du pH, peut nous renseigner sur le nombre d'espèces absorbantes et préciser leur domaine de prédominance.

Le programme Hyperquad permet l'affinement des titrages spectrophotométriques afin de déterminer les constantes de formation des espèces solubles. Cela nécessite l'enregistrement d'une quarantaine de spectres (200 - 900 nm) des solutions de système métal-ligand dans l'intervalle de pH de 2 à 12. A partir des valeurs des constantes de formation affinées, le logiciel permet également de déterminer les spectres d'absorption molaire de chacune des espèces absorbantes considérées dans le calcul. Les paramètres de ces spectres peuvent dans certains cas donner des informations sur la nature des atomes donneurs liés au cation métallique.

I-4.2) Instrumentation

Les titrages spectrophotométriques, réalisés selon un protocole expérimental similaire à celui des études protométriques, ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible UV2401PC SHIMADZU en utilisant des cuves en quartz de 1 cm. Cet appareil est équipé d'un système de pompe à piston permettant ainsi le transfert de la solution d'une cellule de titrage à la cuve de mesure du spectre. L'enceinte du spectrophotomètre est thermostatée à 25°C. L'appareil est relié à un microordinateur Soliton Pro ELONEX. Le logiciel UV-Probe, commercialisé par PERKIN-ELMER, permet l'enregistrement et la visualisation des spectres.

Dans le cas des complexes solides et l'extraction des métaux par le liquide ionique les spectres UV-visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian Carry 5000 ; l'échantillon est préalablement soit dissous dans un solvant soit déposé sur un papier filtre sans cendre Schleicher et Schul. Dans ce dernier cas, un autre papier est mis en référence.

I-5) Spectrométrie ICP/AES

I-5.1) Principe

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par couplage à plasma induit (ICP) constitue un des outils privilégiés pour le dosage des éléments métalliques en solution. Cette technique est employée pour déterminer le titre exact des solutions métalliques utilisées dans les études protométriques et spectrophotométriques ainsi que le pourcentage de métal présent dans les complexes synthétisés à l'état solide, en complément de l'analyse élémentaire. C'est une méthode d'analyse élémentaire utilisant les radiations émises par les éléments dans les domaines du visible et de l'ultra-violet. Le principe est basé sur la formation d'un plasma dans un flux de gaz rare ; ce plasma étant alors formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux. L'échantillon est injecté dans un plasma, à des températures élevées (6000°C à 10000°C) où il est atomisé. A ces températures, la plupart des éléments émettent des rayonnements énergétiques à des longueurs d'onde caractéristiques (324,75 nm pour le cuivre) permettant de déterminer la concentration de l'élément à doser.

I-5.2) Instrumentation

Nous avons utilisé un appareil VARIAN Liberty Série II pour le dosage des cations métalliques (cuivre, nickel et plomb). Le spectromètre d'émission atomique est constitué d'un système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur et chambre de nébulisation), d'une torche à plasma induit et de ses arrivées de gaz associées, d'un générateur de radiofréquences, d'un spectromètre optique, de détecteurs et d'un contrôle informatisé du stockage des données et de leur analyse.

Les mesures ont été réalisées à partir de solutions obtenues par dissolution en milieu acide d'échantillons solides.

II. Caractérisation des composés solides

Les techniques décrites dans ce paragraphe sont communes à l'étude des composés solides synthétisés (ligand, complexes métalliques et ammoniums quaternaires dérivés de la glycine bêtaïne) les liquides ioniques.

II-1) Résonnance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H)

Cette technique courante d'analyse nous a permis de contrôler la pureté des différents composés synthétisés.

Les spectres RMN ¹H sont obtenus avec un appareil BRUKER Avance 250 (250 MHz) dans le chloroforme deutéré (CDCl₃), l'eau deutérée (D₂O) ou le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d₆). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence. La multiplicité des pics est indiquée par les lettres suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), td (triplet de doublet), m (multiplet). La notation est la suivante : δ (multiplicité, intégration, attribution).

II-2) Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires (C, H, N, S) ont été réalisées dans le Service Commun d'Analyse de l'ICMR avec un appareil C, H, N, S Flash EA-1112 series Thermo-Electron Corporation.

Ces analyses nous ont permis de contrôler la pureté du ligand, des complexes, des ammoniums quaternaires synthétisés et les différents liquides ioniques générés

II-3) Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge des composés solides sont enregistrés de 4000 à 400 cm⁻¹ avec un appareil Nicolet Avatar 320 FT-IR en pastilles de KBr.

Dans le cas des liquides ioniques liquides à température ambiante, ces derniers sont solubilisés dans de l'acétonitrile puis déposés entre deux plaques solides de NaCl. Une plaque de téflon a été ajoutée aux plaques de NaCl afin de maintenir le système. Les analyses s'effectuent ensuite de la même manière qu'avec les composés solides en pastilles de KBr.

II.4) Température de point de fusion

Les points de fusion (F) ont été déterminés en tube capillaire à l'aide d'un appareil de TOTTOLI (Buchi 510).

II-5) Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique (notée χ_m) est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique. L'arrangement des électrons dans le matériau détermine ses propriétés magnétiques. Les forces magnétiques générées sont plus ou moins neutralisées lorsque deux électrons s'apparient. Les électrons libres non-appariés accroissent les forces magnétiques attirées par un champ magnétique fort. La valeur de ces forces d'attraction est en proportion directe avec le nombre d'électrons libres non-appariés. Ainsi, la présence d'électrons libres dans un matériau le définira paramagnétique ; de même leur absence définira le matériau comme diamagnétique.

Des mesures de susceptibilité magnétique, réalisées à l'aide d'une balance magnétique de Gouy (Figure 28), ont été effectuées sur les trois complexes solides isolés ; le composé $\text{HgCO}(\text{SCN})_4$ étant pris comme référence.

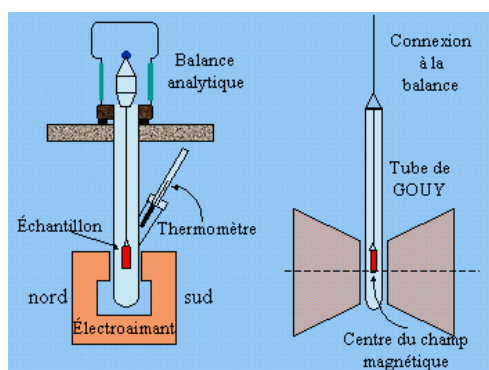


Figure 28 : Schéma de la balance de Gouy

La susceptibilité magnétique χ_m de l'échantillon étudié est alors définie expérimentalement

La poussée Δ_m exercée sur la substance par le champ magnétique est définie par $\Delta_m = (m - m_c)$. Par comparaison avec un composé référence (noté avec l'indice '), la susceptibilité est définie par la relation :

$$\frac{\chi_m}{\chi'_m} = \frac{m'}{m} \times \frac{\Delta_m}{\Delta'_m}$$

Il faut cependant retrancher la poussée due à l'effet diamagnétique du tube en verre, définie par $\Delta_{mt} = (m_t - m_{tc})$. La relation devient alors :

$$\frac{\chi_m}{\chi'_m} = \frac{m'}{m} \times \frac{(\Delta_m - \Delta_{mt})}{(\Delta'_m - \Delta_{mt})}$$

II-6) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est la mesure de la masse d'un échantillon consécutive à une montée en température. La courbe thermogravimétrique qui représente la perte de masse relative de l'échantillon en fonction de la température permet de déterminer le

nombre de molécules d'eau de cristallisation est le nombre de molécules d'eau coordonnée. Elle permet également de déterminer la température de décomposition de l'échantillon.

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil TA Instruments Hi-res TGA 2950 Thermogravimetric Analyser sous flux d'azote avec une progression en température de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ à partir d'une température ambiante jusqu'à 600°C .

II-7) Diffraction de rayons X (DRX)

Tous les composés solides cristallisés ont fait l'objet d'une analyse par diffraction de rayon X pour déterminer leur structure. Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations de l'Institut Jean Bariol de l'université Henri Poincaré.

II-7.1) Principe

La radiocristallographie est la technique la plus efficace de détermination de structures cristallines. Cette technique repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides. C'est une condition nécessaire pour qu'une onde électromagnétique diffractée par les entités chimiques placées aux nœuds d'un cristal forme une figure de diffraction. Un atome soumis à un rayonnement X diffuse ce rayonnement dans toutes les directions. L'utilisation des propriétés de diffraction permet alors d'établir « la carte d'identité » d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position des entités de la maille ainsi que les distances interatomiques.

II-7.2) Instrumentation

Les appareillages utilisés ont variés en fonction des cristaux. Ainsi nous avons pour les composés EtGBOEt-PF₆ et EtGBOEt-BF₄, des mesures effectuées sur un Bruker Kappa Apex II (Source : Mo K_α 0.7107Å, Monochromateur : cristal de graphite monté horizontalement, Goniomètre : 4 cercles Kappa CCD, Détecteur : CCD APEXII, Logiciel de collection des données : Collect (Bruker AXS BV, 1997-2004), Logiciel d'affinement de la maille : HKL Scalepack [196] (Otwinowski & Minor 1997), Logiciel de réduction des données : HKL Denzo and Scalepack (Otwinowski & Minor 1997), T=100K (cryostat Oxford cryosystem)).

Dans le cas des composés EtGBOEt-ClO₄, MepyrGBOEt-ClO₄ et MepyrGBOEt-PF₆ les mesures ont été effectuées sur un Agilent, SuperNova Dual Wavelength (Source : Mo K_α 0.7107Å (SuperNova (Mo) X-ray Source), Monochromateur : miroir, Goniomètre : 4 cercles Kappa Xcalibur2, Détecteur : CCD Atlas, Logiciel de collection des données : CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.34.44, T=100K (cryostat Oxford INSTRUMENT), Logiciel de résolution de structure : SIR92 [197] (Giacovazzo et al, 1993), Logiciel d'affinement de structure : SHELXL-97 [198](Sheldrick, 1997)).

III. Caractérisation des liquides ioniques liquides à température ambiante

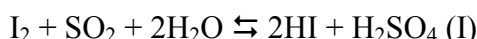
Des méthodes complémentaires ont été utilisées pour caractériser des liquides ioniques liquides à température ambiante afin de déterminer certaines propriétés physicochimiques spécifiques aux liquides (densité, viscosité).

III-1) Dosage de l'eau par la méthode Karl-Fisher

III-1.1) Principe

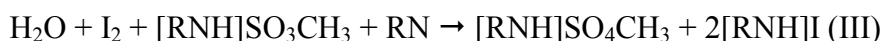
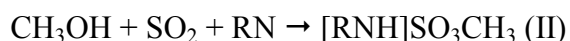
Cette méthode d'analyse nous permet de déterminer la quantité d'eau contenue dans les liquides ioniques générés.

Ce titrage utilise le principe de l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau. Il s'agit de la même réaction que celle du dosage iodométrique du dioxyde de soufre dans l'eau :



En 1935, Karl Fischer publia un livre dans lequel il décrivait un "nouveau procédé pour le titrage de l'eau" utilisant cette même réaction dans un solvant non aqueux anhydre. Cependant, afin de déplacer l'équilibre (I) vers la droite, il faut neutraliser les acides iodhydrique et sulfurique ainsi formés. La pyridine fut, à l'origine, choisie comme base permettant cette neutralisation. Plus tard la diéthanolamine puis l'imidazole furent utilisés comme tampons.

Des études récentes ont permis de montrer que le méthanol, qui est le solvant le plus employé, participe à la réaction. La réaction de Karl Fischer peut être décrite par les deux réactions suivantes :



(RN désigne la base utilisée)

III-1.2) Instrumentation

L'appareillage utilisé est une borne de titrage Metrohm 787 KF Titrino. Les solvants utilisés sont issus de la gamme Fluka Analytical et sont référencés sous les noms Hydranal Composite 5 (34805) et Hydranal MeOH Rapid (37817).

Les composés à analyser, aussi bien solides que liquides, sont solubilisés dans le méthanol précédemment cité. Le mélange est introduit dans la cuve d'analyse et ensuite dosé

suivant les principes décrits auparavant. Les résultats sont ensuite lus directement sur l'interface machine.

III-2) Mesure de densité

La densité des liquides ioniques liquides à température ambiante, est déterminée par pesée, les mesures sont effectuées sur une balance de précision au 1/10000ème de gramme. Le protocole consiste à déterminer la masse d'un volume déterminé de liquide ionique en utilisant un récipient calibré, puis d'effectuer la même mesure avec de l'eau distillée à des périodes rapprochées pour éviter les variations de température. Le rapport des deux pesées correspond à la densité du liquide ionique.

III-3) Mesure de viscosité

Les mesures de viscosité en fonction de la température ont été effectuées au Laboratoire des Glucides d'Amiens avec un appareil Brookfield Viscosimeter DV-II+ Pro possédant une sonde thermostatée CPE 51.

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Pour un liquide, la viscosité tend généralement à diminuer lorsque la température augmente.

L'appareil utilisé permet, dans une chambre thermostatée, d'imposer une contrainte mécanique à l'aide d'un axe de rotation sur notre échantillon liquide. On mesure alors la résistance de l'échantillon à la force appliquée. La viscosité est le rapport entre la contrainte appliquée et le gradient d'écoulement du liquide. Dans le cas d'un liquide newtonien la viscosité ne dépend pas de la contrainte appliquée et correspond à la pente de la droite (contrainte) = f(gradient).

La viscosité en fonction de la température des liquides ioniques, liquides à température ambiante, a été déterminée dans une gamme de température de 10 à 90°C.

III-4) Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures DSC, effectuées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens, ont été réalisées sur l'ensemble des liquides ioniques synthétisés qu'ils soient solides ou liquides à température ambiante. Ces analyses permettent de déterminer les températures de transition vitreuse, de cristallisation, de fusion et de décomposition des composés ($T_{\text{crist.}}$, T_g , $T_{\text{decomp.}}$).

L'appareil utilisé est une DSC204F1 Netzsch. Le protocole de température est le suivant 25°C > 100°C > -100°C > 100°C > -100°C > 200°C. Le chauffage et le refroidissement (par

azote liquide) se fait à 10K/min sous flux d'argon 5.0 (200mL/min afin de protéger le capteur) dans un creuset en aluminium avec couvercle percé.

La méthode nous permet de mesurer les échanges de chaleur en fonction de la température entre notre échantillon et un composé de référence.

III-5) Détermination des taux d'extractions des cations métalliques

III-5.1) Détermination du taux d'extraction métallique par une phase liquide ionique hydrophobe

Les taux d'extraction des cations métalliques par les liquides ioniques générés sont déterminés par mesure des concentrations initiales et résiduelles en métal des phases aqueuses. Ces dernières sont effectuées par ICP-AES suivant les mêmes principes décrits auparavant. Le taux d'extraction est calculé par la relation suivante :

$$E = 100 \times \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times \frac{V_{eau}}{V_{LI}}$$

Avec C_i (mol.L⁻¹), la concentration initiale en métal de la solution aqueuse et C_f la concentration finale de la solution en ce même métal. V_{eau} et V_{LI} , les volumes (mL) des phases aqueuses et liquide ionique respectivement.

Le protocole suivi sera précisément décrit par la suite dans ce manuscrit.

III-5.2) Mesures du Carbone Organique Total (COT)

Ces mesures nous permettent de déterminer la concentration de cation organique résiduel en phase aqueuse avant et après extraction afin de déterminer la quantité de l'ammonium quaternaire du liquide ionique dissous dans la phase aqueuse.

L'appareillage utilisé est un analyseur O.I. analytical 1010 TOC Analyzer étalonné avec une solution de phtalate de potassium.

III-7) Spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) par les atomes permet l'étude de matériaux dont l'arrangement atomique ne possède pas d'ordre de répétition (amorphe, verres, films minces, solides très divisés). Ainsi, elle permet de déterminer le nombre et la nature des atomes donneurs voisins du centre métallique ainsi que des distances moyennes interatomiques.

Les informations pouvant être retenues de cette méthode nous renseignent sur les interactions intermoléculaires et la géométrie des composés.

CHAPITRE 4

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

I. Conclusions

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la complexation du ligand tripode tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine (H₃trenala) avec des cations métalliques cuivre(II) et nickel(II). Après la synthèse et la caractérisation du ligand H₃trenala, nous nous sommes intéressés à l'étude de la coordination du cuivre(II) et le nickel(II) avec H₃trenala en solution aqueuse et à l'état solide. Ensuite, nous avons abordé l'étude des propriétés catalytiques des complexes solides obtenus vis à vis de la réaction d'oxydation des catéchols [48].

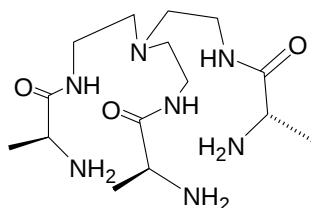


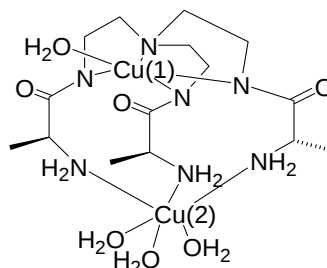
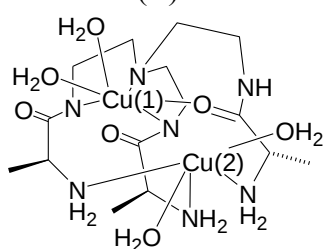
Schéma du ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine (H₃trenala)

Le ligand H₃trenala est obtenu à partir d'une réaction d'aminolyse du Boc-(L)-alanine et le tris(2-aminoéthyl)amine, suivie par la déprotection de l'atome d'azote de l'acide aminé.

L'étude protométrique en solution aqueuse de ce ligand H₃trenala a permis de déterminer quatre constantes d'acidité ($pK_{a1} = 4.65$; $pK_{a2} = 7.37$; $pK_{a3} = 7.80$ et $pK_{a4} = 8.69$). Les études en présence du métal (Cu^{2+} ou Ni^{2+}), nous ont permis de mettre en évidence la formation d'espèces complexes :

- Mononucléaires dans lesquels le ligand est protonné ($[Cu(H_5trenala)]^{4+}$, $[M(H_4trenala)]^{3+}$, neutre ($[M(H_3trenala)]^{2+}$) ou déprotonné ($[M(H_2trenala)]^+$, $[M(Htrenala)]$) ($M = Cu^{2+}$ ou Ni^{2+}).
- Dinucléaires dans lesquels le ligand est uniquement déprotonné ($[Cu_2(H_2trenala)]^{2+}$, $[Cu_2(Htrenala)]^{2+}$, $[Cu_2(trenala)]^+$, $[Cu_2(trenala)(OH)]$).

A l'état solide, deux complexes dinucléaires de cuivre(II) ($[Cu_2(Htrenala)(OH_2)_4](ClO_4)_2$ et $[Cu_2(trenala)(OH_2)_4]ClO_4$) ont pu être isolés et caractérisés par des techniques spectroscopiques (IR, UV-Vis, masse électrospray) et par thermogravimétrie. L'étude des propriétés catalytiques de ces deux complexes dinucléaires de cuivre(II) ($[Cu_2(Htrenala)]^{2+}$ et $[Cu_2(trenala)]^+$) vis-à-vis de la réaction d'oxydation du catéchol a montré que ces composés possèdent des propriétés catalytiques largement inférieures à celle de l'acétate de cuivre(II).



Représentation structurales des complexes dinucléaires de cuivre(II) avec H₃trenala

La seconde partie de ce travail est consacrée à la synthèse et la caractérisation de familles de liquides ioniques hydrophobes pour des applications environnementales en extraction liquide-liquide.

Les liquides ioniques synthétisés sont constitués par des synthons cationiques dérivés d'ester de glycine-bétaïne {trialkyl(2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium (alkyl = éthyl, *n*-propyl et *n*-butyl), N-(1-méthylpyrrolidyl-2-éthoxy-2-oxoéthyl)ammonium} et des anions inorganiques {bis(trifluorosulfonyl)imide (NTf_2^-), dicyanamide (Dca^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-) et perchlorate (ClO_4^-)}. Les sels de bromure de cations organiques sont préalablement obtenus par réaction de bromoacétate d'éthyle et l'amine tertiaire correspondante. Les liquides ioniques (noté RGOEt-Anion) sont générés par métathèse anionique des ions bromures et les anion cités au-dessus.

Nous avons pu générer 6 liquides ioniques hydrophobes, liquides à température ambiante : EtGOEt- NTf_2 , PrGOEt- NTf_2 , BuGOEt- NTf_2 , MepyrGOEt- NTf_2 , BuGOEt- BF_4 et BuGOEt- Dca . Ces liquides ioniques ont fait l'objet de caractérisations par différentes méthodes physico-chimiques [182].

Cette étude montre que les différentes propriétés physico-chimiques de ces liquides ioniques dépendent de:

- La longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote ammonium. En effet, plus la longueur de la chaîne alkyle augmente, plus la viscosité du liquide ionique augmente et plus la densité, la température de transition vitreuse et la stabilité thermique de ces composés diminue.
- La nature de l'anion associé. En effet, la température de transition vitreuse augmente dans l'ordre $\text{NTf}_2^- < \text{BF}_4^- < \text{Dca}^-$. Le point de fusion diminue avec l'augmentation de la taille de l'anion. La stabilité thermique diminue avec le caractère coordinant de l'anion.

De plus, Les liquides ioniques générés possèdent des fenêtres électrochimiques variant de 3 à 6V suivant l'ordre BuGOEt- $\text{Dca}^- < \text{PrGOEt-NTf}_2^- < \text{BuGOEt-BF}_4^- < \text{EtGOEt-NTf}_2^- < \text{BuGOEt-NTf}_2^- < \text{MepyrGOEt-NTf}_2^-$. Ainsi, cette stabilité électrochimique dépend plus de la nature de l'anion associé que de la longueur de la chaîne alkyle du cation organique.

Lors de la synthèse des liquides ioniques, nous avons isolés 8 sels fondus avec des anions PF_6^- , ClO_4^- et $(\text{CN})_2\text{N}^-$ (Dca^-). Ces composés ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques (IR, RMN), analyse élémentaire et diffraction des rayons X (EtGOEt- BF_4 , EtGOEt- PF_6 , EtGOEt- ClO_4 , MepyrGOEt- PF_6 et MepyrGOEt- ClO_4). La résolution structurale de ces 5 composés a permis de montrer l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les éléments constitutifs du sel fondu..

Ensuite, les liquides ioniques hydrophobes sont utilisés pour l'extraction des cations métalliques [Cu(II), Ni(II), Cd(II) et Pb(II)] en phase aqueuse. Cette étude montre que les performances de l'extraction d'ions métalliques dépendent de la longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote ammonium et les propriétés chélatantes de l'anion. La comparaison des rendements d'extractions des cations métalliques par les différents liquides ioniques a

permis de déterminer que le BuGBOEt-Dca constitue le solvant extractant le plus performant. Ainsi, ce dernier a été utilisé pour l'élucidation des mécanismes mis en jeu au cours de ces processus d'extractions [190]. Nous avons établi que le mécanisme d'extraction est un processus mixte comprenant à la fois de l'échange cationique et de l'extraction par paires d'ions. De plus, les analyses spectroscopiques de la phase liquide ionique nous ont permis de mettre en évidence la formation d'un complexe Cu-Dca lors du processus d'extraction, soulignant ainsi l'importance du pouvoir chélatant de l'anion Dca⁻.

Enfin, des protocoles de récupération des cations métalliques extraits ont été mis au point.

- D'une part, une dés extraction via l'utilisation d'EDTA. Les rendements de dés extraction sont quasi-quantitatifs. Les premières analyses effectuées laissent supposer que le processus de dés extraction est basé sur un mécanisme d'échange entre les ions métalliques et le cation Na⁺ apportés par l'EDTA.
- D'autre part, une récupération via un processus d'électrodéposition en milieu liquide ionique. Nous avons obtenu des dépôts de différents types en fonction du protocole choisi. L'analyse de ces dépôts, réalisés principalement avec le cuivre(II), laisse entrevoir de bonnes perspectives quant aux applications environnementales de nos liquides ioniques.

II. Perspectives

Au regard des résultats obtenus au cours de nos études, il serait intéressant de les poursuivre suivant plusieurs points :

- Préparation des nouveaux synthons cationiques acides obtenus par hydrolyse des différents cations organiques alkylGBOEt⁺.
- Synthèse des nouveaux cations organiques possédant des chaînes hydrocarbonées à trois ou quatre atomes de carbone au niveau de la fonction ester afin de générer des liquides ioniques plus hydrophobes.
- Synthèse et caractérisation des nouveaux liquides ioniques en associant les deux séries de cations organiques préparés précédemment et les anions organiques dérivés d'acides biosourcés (acides lactique, pyruvique, tartrique, ...).
- Etude des propriétés extractantes des métaux d'intérêt environnemental avec ces nouveaux liquides ioniques
- La mise au point et l'optimisation de protocoles de récupération des cations métalliques extraits, aussi bien par une méthode d'échange chimique qu'électrochimique.
- L'utilisation des liquides ioniques dérivés de la bétaine pour des applications catalytiques, notamment vis-à-vis de l'oxydation des catéchols, voire une extension à des applications en synthèse organique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Kaim et B. Schwederski, *Bioinorganic chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide*, Wiley, **1994**, 187.
- [2] D.P. Barondeau, C.J. Kassman, C.K. Bruns, J.A. Tainer et E.D. Getzoff, *Biochem.*, **2004**, *43*, 8038.
- [3] J.M. Rowland, M.L. Thornton, M.M. Olmstead et P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1069.
- [4] F.A. Chavez, C.V. Nguyen, M.M. Olmstead et P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6282.
- [5] F.A. Chavez, J.M. Rowland, M.M. Olmstead et P.K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9015.
- [6] C. Henry, *Biochemical Pharmacology*, **2001**, *62*, 1355-1362.
- [7] C. Caris, P. Baret, J.-L. Pierre et G. Serratrice, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 4659.
- [8] G. Serratrice, H. Boukhalfa, C. Béguin, P. Baret, C. Caris et J.-L. Pierre, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3898.
- [9] P. Baret, V. Beaujolais, C. Béguin, D. Gaude, J.-L. Pierre et G. Serratrice, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, *6*, 613.
- [10] P. Baret, C. Béguin, G. Gellon, J.-L. Pierre, G. Serratrice, F. Thomas, J.-P. Laulhère et E. Saint-Aman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *6*, 1219.
- [11] A. du Moulinet d'Hardemare, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2008**, *18*, 6476-6478.
- [12] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3170.
- [13] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 6288.
- [14] S. Julia, J.M. Del Mazo and L. Avila, *Org. Prep. Proced.*, **1984**, *16*, 299.
- [15] D.L. Jameson and R.K. Castellano, *Inorg. Synth. Proc.*, **1998**, *32*, 51.
- [16] V.S. Joshi, V.K. Kale, K.M. Sathe, A. Sarkar, S.S. Tavale, C.G. Suresh, *Organomet.*, **1991**, *10*, 2898.
- [17] T.N. Sorrell, D.L. Jameson, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1014.
- [18] L.K. Thompson, B.S. Ramaswamy, E. A. Seymour, *Can. J. Chem.*, **1977**, *55*, 848.
- [19] C.C. Tang, D. Davilian, P. Huang, R.J. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3918.
- [20] T.N. Sorrell, W.E. Allen, P.S. White, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 952.
- [21] T.N. Sorrell, F.C. Pigge, P.S. White, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *210*, 87.
- [22] T.H. Chan, G.Z. Zheng, *Can. J. Chem.*, **1997**, *75*, 629
- [23] S.G. Kim, K.H. Ahn, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3399
- [24] S.G. Kim, K.H. Kim, J. Jung, S.K. Shin, K.H. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 591.
- [25] J. S. Thompons, R.L. Harlow, J.F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3522.
- [26] R. S. Pilato, E. I. Stiefel, in *Inorganic Catalysis*, ed. J. Reedijk, Marcel Dekker, New York, **1993**, 131.
- [27] F. Chu, J. Smith, V.M. Lynch, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5689.
- [28] N. Kitajima, in *Bioinorganic Chemistry of Copper*, ed. K.D. Karlin, Z. Tyeklár, Chapman et Hall, New York, **1993**, 251.
- [29] S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2311.
- [30] L.H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1257.
- [31] L.H. Gade, *Acc. Chem. Res.*, **2002**.
- [32] C. Moberg, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 248.
- [33] E. Guillon, A. Mohamadou, I. Déchamps-Olivier, J-P. Barbier, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 947-952.
- [34] I. Déchamps-Olivier, E. Guillon, A. Mohamadou, J-P. Barbier, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3617-3622.
- [35] E. Guillon, I. Déchamps-Olivier, A. Mohamadou, J-P. Barbier, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *268*, 12-15.

- [36] C. Jubert, A. Mohamadou, J. Marrot, J.-P. Barbier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 8, 1230.
- [37] C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gérard, S. Brandes, A. Tabard, J.-P. Barbier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 13, 2660.
- [38] C. Jubert, A. Mohamadou, C. Gérard, S. Brandes, A. Tabard, J.-P. Barbier, *Inorg. Chem. Comm.*, **2003**, 6, 900.
- [39] A. Mohamadou, C. Jubert, N. Gruber, J.-P. Barbier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 6, 1285.
- [40] A. Mohamadou, C. Jubert, J.-P. Barbier, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 273-282.
- [41] A. Mohamadou, J.-P. Barbier, J. Marrot, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2485-2491.
- [42] S. Hubert, A. Mohamadou, C. Gérard, J. Marrot, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1702-1710.
- [43] C. Gérard, A. Mohamadou, J. Marrot, S. Brandes, A. Tabard, *Helv. Chim. Acta*, **2005**, 88, 2397.
- [44] A. Mohamadou, C. Gérard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 22, 3320.
- [45] A. Rajput, R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 350-368.
- [46] C. Jubert, Manuscrit de thèse : *Coordination du cobalt, nickel, cuivre et zinc avec des ligands hexadentes N6, N4O2 ou N4S2 possédant deux groupements pyridylméthyles ou picolinamides : synthèse, études thermodynamiques et structurales*, **2001**.
- [47] S. Hubert, Manuscrit de thèse : *Complexes de cuivre, nickel et cobalt avec des ligands polyazotés pentadentés linéaires et heptadentés tripodes amido-pyridiniques et pyraziniques : synthèses, études thermodynamiques et structurales*, **2007**.
- [48] A. Messadi, A. Mohamadou, I. Déchamp-Olivier, L. Dupont, *J. Coord. Chem.*, **2012**, 65, 2442-2458.
- [49] W. Andrade Alves, I.A. Bagatin, A.M. Da Costa Ferreira, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 321, 11.
- [50] W. Andrade Alves, S. Alfonso De Almeida-Filho, M. Vieira De Almeida, A. Paduan Filho, C. Castilla Becerra, M. Da Costa Ferreira, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 198, 63.
- [51] R. Wegner, M. Gottschaldt, H. Gorlss, E.G. Jager, D. Klemm, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2143.
- [52] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)*, **1914**, 405.
- [53] T.P. Wier, F. Hurley, *US Pat. 4446349*, **1948**.
- [54] T.P. Wier, F. Hurley, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98.
- [55] J. Wilkes, M. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **1992**, 13, 965-967.
- [56] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, **2008**.
- [57] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 21-24, 2459-2477.
- [58] T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071-2083.
- [59] P. Sun, D. Armstrong, *Anal. Chim. Acta.*, **2010**, 661, 1-16.
- [60] C. Poole, S. Poole, *J. Chromatogr. A.*, **2010**, 1217, 2268-2286.
- [61] Y. Ito, T. Nohira, *Electrochim. Acta.*, **2000**, 45, 2611-2622.
- [62] F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 3, 144-154.
- [63] A. Abbott, K. Ryder, U. König, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **2008**, 86, 196-204.
- [64] W.A. Herrmann, C. Koecher, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1627-1636.
- [65] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J.M. Ramos, C.A.M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3671-3677.
- [66] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R. Rasheed, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3447- 3452.
- [67] Z. Fei, W.H. Ang, T.J. Geldbach, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4014-4020.
- [68] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3026-3027.
- [69] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2197-2205.

- [70] D. Zhao, Z. Fei, T.J. Geldbach, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15876-15882.
- [71] D. Ping, H. Wie, L. Sheng-qing, C. Hao, *Fenxi Kexue Xuebao*, **2009**, *25*, 598-604.
- [72] L. Zhen, Z. Yingwei, H. Feng, Y. Lei, S. Heyuan, C. Jing, X. Chungu, *Zhongguo Kexue: Huaxue*, **2012**, *42*, 502-524.
- [73] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168-1178.
- [74] H. Ngo, K. Le Compte, L. Hargens, A. McEwen, *Thermochim. Acta.*, **2000**, 357-358, 97-102.
- [75] J. Huddleston, A. Visser, W. Reichert, H. Willauer, G. Broker, R. Rogers, *Green Chem.*, **2001**, *3*, 156-164.
- [76] J. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. Forsyth, G. Deacon, J. Scott, D. Mac Farlane, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1504-1510.
- [77] K. Marsh, J. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.*, **2004**, *219*, 93-98.
- [78] C. FredLake, J. Crosthwaite, D. Hert, S. Aki, J. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, *49*, 954-964.
- [79] T. Greaves, C. Drummond, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 206-237.
- [80] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Böschen, W.R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 1170-1179.
- [81] M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 1198-1207.
- [82] J. Ranke, A. Müller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Störmann, B. Jastorff, *Ecotox. Environ. Safe.*, **2007**, *67*, 430-438.
- [83] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaeffer, H. Schröder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Störmann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thöming, *Green Chem.*, **2005**, *7*, 362-372.
- [84] T. Thuy Pham, C.W. Cho, Y.S. Yun, *Water Res.*, **2010**, *44*, 352-372.
- [85] C. Poole, *J. Chromatogr. A.*, **2004**, *1037*, 49-82.
- [86] K. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 2275-2287.
- [87] L. Cammarata, S. Kazarian, P. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 5192-5200.
- [88] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8716-8719.
- [89] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie, International Edition.*, **2000**, *39*, 3772-3789.
- [90] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angewandte Chemie*. **1996**, *34*, 2698-700.
- [91] D. Li, B. Han, Z. Liu, *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2001**, *202*, 2187-2194.
- [92] T.T. Ngo, J. McCarney, J.S. Brown, M.J. Lazzaroni, K. Counts, C.L. Liotta, C.A. Eckert, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, *88*, 522-530.
- [93] R.A. Brown, P. Pollet, E. McKoon, C.A. Eckert, C.L. Liotta, P.G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1254-1255.
- [94] D.E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett.*, **1996**, 1091-1092.
- [95] V.P. W. Bohm, W.A. Herrmann, *Chem. A Eur. J.*, **2000**, *6*, 1017-1025.
- [96] D.A. Jaeger, C.E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 1785-1788.
- [97] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Clean Technologies and Environmental Policy.*, **1999**, *1*, 223-236.
- [98] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 480-483.
- [99] R.R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450-4455.
- [100] C. Daguenet, P.J. Dyson, *Organometallics*, **2004**, *23*, 6080-6083.
- [101] P.J. Dyson, D. Zhao, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, **2005**, *2*, 494-511.
- [102] D.J. Cole-Hamilton, *Science*, **2003**, *299*, 1702-1706.

- [103] J. Howarth, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 6627-6629.
- [104] P. Wasserscheid, M. Eichmann, *Catal. Today*, **2001**, 66, 309-316.
- [105] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 255, 207-209.
- [106] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *Chem. Commun.*, **1990**, 1715-1716.
- [107] D.W. Armstrong, L. He, Y-S. Liu, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 3873.
- [108] G. Cote, *Extraction liquide-liquide (présentation générale)*. Techniques de l'ingénieur, **1998**. J 2760.
- [109] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Nakashima, K. Shimojo, N. Kamiya, K. Nakashima, *Solvent Extraction Research and Development*, Japan, **2009**, 16, 151-155.
- [110] N. Papaiconomou, J.-M. Lee, J. Salminen, M. Von Stosch, J.M. Prausnitz, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 15, 5080-5086.
- [111] L.-L. Xie, A. Favre-R., X.-X. Wang, X. Fu, S. Pellet-R., G. Toussaint, C. Geantet, M. Vrinat, M. Lemaire, *Green Chem.*, **2008**, 10, 5, 524-531.
- [112] J.N.A. Canongia, A.A.H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7, 3330-3335.
- [113] L. Simoni, A. Chapeaux, J. Brennecke, M. Stadtherr, *Chem. Eng.*, **2010**.
- [114] R. Swatloski, A. Visser, W. Reichert, G. Brocker, L. Farina, J. Holbrey, R. Rogers, *Green Chem.*, **2002**, 4, 2, 81-87.
- [115] J. Chen, L. Duan, J. Mi, W. Feio, Z. Li, *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, 173, 1, 109-119.
- [116] A. Arce, M. Earle, H. Rodriguez, K. Seddon, *J. Phys. Chem. B.*, **2007**, 111, 18, 4732-4736.
- [117] A. Arce, M. Earle, H. Rodriguez, K. Seddon, A. Soto, *Green Chem.*, **2009**, 11, 3, 365-372.
- [118] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.*, **2001**, 23, 2494-2495.
- [119] J. Holbrey, I. Lopez-Martin, G. Rothenberg, K. Seddon, G. Silvero, X. Zheng, *Green Chem.*, **2008**, 10, 1, 87-92.
- [120] A.E. Visser, R.D. Rogers, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 171, 109-113.
- [121] A.E. Visser, M.P. Jensen, I. Laszak, K. L. Nash, G.R. Choppin, R.D. Rogers, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7, 2197-2199.
- [122] V.A. Cocalia, M.P. Jensen, J.D. Holbrey, S.K. Spear, D.C. Stepinski, R.D. Rogers, *Dalton Trans.*, **2005**, 11, 1966-1971.
- [123] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, A.C. Buchanan, J.D. Holbrey, N.J. Bridges, R.D. Rogers, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 3078-3083.
- [124] G.J. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, **1998**, 1765-1766.
- [125] S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes, *Dalton Trans.*, **1999**, 8, 1201-1202.
- [126] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39, 3596-3604.
- [127] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, *Analytical Sciences*, **2003**, 19, 1097-1098.
- [128] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, 4368-4372.
- [129] W. Mingling, W. Biao, L. Xue, L. Meilin, *Faming Zhuanli Shenqing*, **2010**, CN 101736157 A 20100616.
- [130] A.E. Visser, R.P. Swatloski, S.T. Griffin, D.H. Hartman, R.D. Rogers, *Separation Science and Technology* **2001**, 36, 785-804.
- [131] G.T. Wei, J.C. Chen, Z.S. Yang, , *Journal of the Chinese Chemical Society* **2003**, 50, 1123-1130.
- [132] G.-T. Wei, Z. Yang, C.-J. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 488, 183-192.

- [133] M.P. Jensen, J. Neuefeind, J.V. Beitz, S. Skanthakumar, L. Soderholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15466-15473.
- [134] N. Hirayama, M. Deguchi, H. Kawasumi, T. Honjo, *Talanta* **2005**, *65*, 255-260.
- [135] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, *Talanta* **2008**, *74*, 1071-1074.
- [136] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 2523-2529.
- [137] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2001**, 135-136.
- [138] J.D. Holbrey, A.E. Visser, S.K. Spear, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 129-135.
- [139] J.R. Harjani, T. Friscic, L.R. MacGillivray, R.D. Singer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10025-10027.
- [140] J.R. Harjani, T. Friscic, L.R. MacGillivray, R.D. Singer, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4595-4601.
- [141] A. Ouadi, B. Gadenne, P. Hesemann, J.J.E. Moreau, I. Billard, C. Gaillard, S. Mekki, G. Moutiers, *Chem. a Eur. J.*, **2006**, *12*, 3074-3081.
- [142] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M. Von Stosch, J.M. Prausnitz, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 5080-5086.
- [143] J.-M. Lee, *Fluid Phase Equilibr.*, **2012**, *319*, 30-36.
- [144] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van, L. Van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 42, 20978-20992.
- [145] P. Nockemann, B. Thijs, T.N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Tinant, I. Hartenbach, T. Schleid, V. Thi Ngan, M. Tho Nguyen, K. Binnemans, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9987-9999.
- [146] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 3737-3741.
- [147] M.P. Jensen, J.A. Dzielawa, P. Rickert, M.L. Dietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10664-10665.
- [148] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 2124-2125.
- [149] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, I. Laszak, B.A. Young, M.P. Jensen, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 682-685.
- [150] M.L. Dietz, D.C. Stepinski, *Green Chem.*, **2005**, *7*, 747-750.
- [151] M.L. Dietz, S. Jakab, K. Yamato, R.A. Bartsch, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 174-176.
- [152] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, T.J. Haverlock, B.A. Moyer, A.C. Buchanan, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2006**, *24*, 19-31.
- [153] C.A. Hawkins, S.L. Garvey, M.L. Dietz, *Sep. Pur. Technol.*, **2012**, *89*, 31-38.
- [154] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533-3539.
- [155] P. Giridhar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, *265*, 31-38.
- [156] M.L. Dietz, D.C. Stepinski, *Talanta* **2008**, *75*, 598-603.
- [157] P. Giridhar, K.A. Venkatesan, S. Subramaniam, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *448*, 104-108.
- [158] K. Shimojo, M. Goto, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 320-321.
- [159] L. Fischer, T. Falta, G. Koellensperger, A. Stojanovic, D. Kogelnig, M. Galanski, R. Krachler, B.K. Keppler, S. Hann, *Water Res.*, **2011**, *45*, 4601-4614.
- [160] R.S. Kalb, R. Krachler, B.K. Keppler, *Chemical Industry and Environment V*, vol I, **2006**.
- [161] M. Srncik, D. Kogelnig, A. Stojanovic, W. Koerner, R. Krachler, Wallner G., *Appl. Radiat. Isot.*, **2009**, *67*, 2146-2149.
- [162] P. Giridhar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Hydrometallurgy*, **2006**, *81*, 30.

- [163] E.L. Smith, A.P. Abbott, J. Griffin, R. Harris, C. O'Connor, K.S. Ryder, *Circuit World*, **2010**, 36, 3.
- [164] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 419, 182-183.
- [165] R. Hagiwara, Y. Ito, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2000**, 105, 221
- [166] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192.
- [167] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 1106.
- [168] J. Caja, T.D.J. Dunstan, D.M. Ryan, V. Katovic, *Proc. Electrochem. Soc.*, **2000**, 150, 99-41.
- [169] J. Caja, T.D.J. Dunstan, V. Katovic, D.M. Ryan, *Proceedings of the 39th Power Sources Conference*, **2000**, 124.
- [170] J. Zhang, A. M. Bond, *Analyst*, **2005**, 130, 1132-1147.
- [171] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 1009-1015.
- [172] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2101-2116.
- [173] L. Benea, S. F. Sorcaru, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Advances in Applied Ceramics*, **2012**, 111, 134-141.
- [174] M. Kuroboshi, J. Fujisawa, H. Tanaka, *Electrochemistry*, **2004**, 12, 846-848.
- [175] J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, L67-L70.
- [176] K. Fukumoto, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2006**, 3081-3083.
- [177] G-H. Tao, L. He, W-S. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang, Y. Kou, *Green Chem.*, **2006**, 8, 639-646.
- [178] G. Tao, L. He, N. Sun, Y. Kou, *Chem. Commun.*, **2005**, 3562-3564.
- [179] J. J. Jodry, K. Mikami, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4429-4431.
- [180] Y-Y. Jiang, G-N. Wang, Z. Zhou, Y-T. Wu, J. Geng, Z-B Zhang, *Chem. Commun.*, **2008**, 505-507.
- [181] M. Li, S. L. De Rooy, D. K. Bwambok, B. El-Zahab, J. F. DiTusa, I. M. Warner, *Chem. Commun.*, **2009**, 6922-6924.
- [182] A. Messadi, A. Mohamadou, S. Boudesocque, L. Dupont, P. Fricoteaux, A. Nguyen-Van-Nhien, M. Courty, *J. Mol. Liq.*, **2013**, 184, 68-72.
- [183] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, **2009**, 921, 295-299.
- [184] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, 2nd Ed., Wiley Interscience, **1970**.
- [185] X. Xuan, J. Wang, H. Wang, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4196-4201.
- [186] Spectral Database for Organic Compounds : http://sdb.sriodb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [187] S. Martin, M. Gotzone Barandika, J.I. Ruiz de Larramendi, R. Corte, M. Font-Bardia, L. Lezama, Z.E. Serrna, X. Solans, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3687-3692.
- [188] A. Mohamadou, G.A. van Albada, H. Kooijman, B. Wiczorek, A.L. Spek, J. Reedijk, *N. J. Chem.*, **2003**, 27, 983-988.
- [189] M.J. Deng, I.W. Sun, P.Y. Chen, J.K. Chang, W.T. Tsai, *Electrochim. Act.*, **2008**, 53, 5812-5818.
- [190] A. Messadi, A. Mohamadou, S. Boudesocque, L. Dupont, E. Guillon, Emmanuel, *Sep. Pur. Technol.*, **2013**, 107, 172-178.
- [191] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chem.*, **2002**, 4, 444-448.
- [192] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **1996**, 43, 1739.
- [193] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Hyperquad Simulation and Speciation*, **1998-2000**.
- [194] H. Sigel, R.B. Martin. *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 385.

- [195] M. Senso, *Isopro 3.0 MS/MS software*, Buena Vista.
- [196] Otwinowski & Minor, *Methods in Enzymology*, 276, 307-326.
- [197] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, G. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 115.
- [198] G.M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97, University of Göttingen, Germany, **1997**.

Coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand polydenté azoté et Synthèse de liquides ioniques dérivés de la bétaine : Application à l'extraction liquide-liquide de métaux

Ces travaux abordent l'étude de la coordination du Cu(II) et Ni(II) avec un ligand tripode heptadenté ainsi que la synthèse et la caractérisation de liquides ioniques (LIs) dérivés de la bétaine.

Tout d'abord, le ligand tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoéthyl]amine a été synthétisé. Les constantes de protonation du ligand ainsi que celles de stabilité des complexes de Cu(II) et de Ni(II) ont été déterminées. Deux complexes dinucléaires de Cu(II) solides ont pu être isolés et caractérisés. Leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction d'oxydation du catéchol ont été étudiées.

Ensuite, les LIs et les sels fondus dérivés de glycine-bétaine ont été synthétisés. Leurs propriétés physicochimiques et thermiques ainsi que les structures cristallines des sels fondus ont été déterminées. Les mécanismes d'extraction liquide-liquide d'ions métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+}) ont été étudiés. Les métaux extraits ont été récupérés par électrodéposition et par dés extraction liquide-liquide.

Mots clés : *Cu(II) ; Ni(II) ; Alanyl ; Potentiométrie ; Constante de stabilité ; Catécholase ; Liquide ionique hydrophobe ; Glycine-bétaine ; Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ; Dicyanamide ; Tétrafluoroborate ; Hexafluorophosphate ; Perchlorate ; Extraction liquide-liquide ; Mécanisme d'extraction ; Electrodéposition ; Dés extraction liquide-liquide.*

Coordination of Cu(II) and Ni(II) with a tripodal heptadentate ligand and Synthesis of ionic liquids derived from betaine : Application to liquid-liquid extraction of metallic ions

This work deals with the coordination of Cu(II) and Ni(II) with a tripodal heptadentate ligand and the synthesis and characterisation of ionic liquids (ILs) derived from betaine and their use in liquid-liquid extraction.

First, tris[(L)-alanyl-2-carboxamidoethyl]amine ligand, has been synthesised. Its protonation constants and the stability constants of the Cu(II) and Ni(II) chelates have been determined. Two dinuclear Cu(II) complexes have been synthesised and characterised. The catalytic activity in catechol oxidation of these complexes have been investigated.

Secondly, a series of hydrophobic ILs and molten salts based on ester glycine-betaine derivatives have been synthesised. Their physicochemical and thermal properties have been investigated. The mechanism of liquid-liquid extraction for the different metal cations (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}) has been studied. Metallic ions extracted in ILs phases have been recovered by electrodeposition or by liquid-liquid des extraction.

Keywords : *Copper(II); Nickel(II); Alanyl; Potentiometry; Stability constant; Catecholase; Hydrophobic ionic liquid; Glycine-betaine; Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; Dicyanamide, Tetrafluoroborate; Hexafluorophosphate; Perchlorate; Liquid-liquid extraction; Extraction mechanism; Electrodeposition; Liquid-liquid des extraction.*