

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par
Mme BELABID Aicha
Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème :

**Etude théorique des propriétés
vibrationnelles d'un liquide ionique à base
d'imidazolium**

Soutenu le : 7 /10/2020

Devant le jury :

M. DEBDAB Mansour
M. MOUMENE Taqiyeddine
M. BELARBI El Habib

Professeur
MCA
Professeur

Président
Examineur
Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier, énormément ALLAH, qui m'a donné la patience et la santé.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

*Au terme de ce mémoire, je tiens particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur le Professeur **BALARBI EL-Habib** pour le soutien, l'aide et les conseils précieux qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Je voudrais remercier Monsieur le Professeur **DEBDAB Mansour** Maître de conférence au département de chimie et Chef d'équipe au laboratoire Synthèse et Catalyse, qui a bien voulu présider ce jury, Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours disponible pour répondre aux besoins des étudiants. Et Je remercie vivement **M. MOUMENE Taqyeddine** Maître de Conférence au département de Chimie et membre du laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université IBN KHALDOUN Tiaret qui ont bien voulu examiner ce travail.*

Je tiens aussi à remercier tous les enseignants de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret qui ont contribué à ma formation, ainsi que le personnel de l'université pour son aide. Je voudrais adresser mes remerciements à mes parents, à toute ma famille, à mes ami(e)s et à tous ceux qui me sont chers, pour m'avoir toujours encouragée et s'être inquiétés du bon déroulement de mes études.

Dédicace

Je remercie **Allah** de m'avoir donné le courage, la patience et par-dessus de tout la sante de mener à réaliser ce modeste travail

Je dédie ce mémoire :

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

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

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

A mon mari : « **OMAR** ».

A mon oncle : « **Ramdhan** ».

A mes sœurs: « **fatíha ,nouría** ».

A mon frère: « **foudhíl** ».

A mon nouveu: « **douaa** ».

A toute la famille: « **Belabíd** ».

A tous ce qui m'ont chers.

A mes chères amies et mes camarades: « **fatíma ,nadjat, karíma, salma, sarra** ».

A toute la promontion « **physique des matériaux** ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

BELABID AICHA



Sommaire

Sommaire

Sommaire

	Page
Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	I
Liste des schémas	III
Liste des tableaux	IV
Liste des abréviations	V
Introduction générale	01
Chapitre I : Recherche bibliographique	
I.1.Spectroscopies vibrationnelles	03
I.1.1. La spectroscopie infrarouge	03
I.1.1.1. Principe	03
I.1.1.2. Absorption Infrarouge	05
I.1.1.3. Avantages de l'analyse dans le proche infrarouge	05
I.1.1.4. Inconvénients de l'analyse dans le proche infrarouge	04
I.1.2. La spectroscopie Raman	06
I.1.2.1. Principe	07
I.1.2.2. Avantages du spectre Raman sur le spectre infrarouge	07
I.1.2.3. Inconvénients du spectre Raman	08
I.1.2.4. Domaines d'application de la spectroscopie Raman	09
I.2.les liquides ioniques	09
I.2.1.Généralités sur les liquides ioniques	09
I.2.1.1. Introduction	09
I.2.1.2. Définition	10

Sommaire

I.2.1.3. Historique des liquides ioniques	11
I.2.1.4. Structure du liquide ionique	12
I.2.1.5. Nomenclature et acronymes des ILs	13
I.2.1.6. Synthèses des liquides ioniques	13
I.2.1.6.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole	14
I.2.1.6.2. Réaction d'échange de l'anion	15
I.2.1.7. Purification et pureté des liquides ioniques	17
I.2.1.8. Propriétés physico-chimiques des LIs	17
I.2.1.8.1. Viscosité	18
I.2.1.8.2. Le point de fusion	18
I.2.1.8.3. Densité	19
I.2.1.8.4. Solubilité	19
I.2.1.8.5. Stabilité thermique	20
I.2.1.8.6. Toxicité et dangerosité	20
I.2.1.9. Propriété électrochimique des liquides ioniques	21
I.2.1.9.1. Conductivité	21
I.2.1.9.2. Stabilité électrochimique	21
I.2.1.10. Les applications des liquides ioniques	22
I.2.2. Propriétés vibrationnelles des liquides ioniques	23
I.3. Méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles	26
I.3.1. Etat de l'art dans le cas des liquides ioniques	26
I.3.2. Logiciel Gaussian	26
I.3.2.1. Description du logiciel	26
I.3.2.2. Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian	27
I.3.2.3. Ce qui distingue Gaussian mis à part d'autres programmes	27

Sommaire

Conclusion	27
Références bibliographiques	29
Chapitre II : Applications	
Introduction	36
II.1.Liquides ioniques à base d'imidazolium	36
II.1.1. Définition des échantillons et protocole de synthèse	37
II.1.1.1. Mode opératoire : iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium	37
II.1.1.2. Réaction	37
II.1.2.Résultats de mesures de spectroscopie vibrationnelle :	38
II.1.2.1.Mesure FTIR.ATR	38
II.1.2.1.1. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)	38
II.1.2.1.2. Fonctionnement du spectromètre FT-IR	38
II.1.2.1.3. Génération du spectre FT-IR	39
II.1.2.1.4. Avantages de la spectroscopie FT-IR	39
II.1.2.1.5. Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR	40
II.1.2.1.6. Réflexion totale atténuée (ATR)	40
II.1.2.1.7 .Avantages de cette technique : ATR	42
II.1.2.1.8 .Dispositif expérimental (FTIR/ATR)	42
II.1.2.2.Mésures RAMAN	43
II.1.2.2.1. Dispositif expérimental (FT-RAMAN)	43
II.2.Calcul des spectres théoriques	44
II.2.1.Hypothèses de base	44
II.2.1.1.Méthode de calcul	44
II.2.1.2. Choix de la fonctionnelle	45

Sommaire

II.2.2.Spectre IR	45
II.2.3.Spectre RAMAN	46
II.3.Résultats et discussion	47
II.3.1. Étude en spectroscopies vibrationnelles à température ambiante	47
II.3.1.1. Étude en spectroscopie FTIR-ATR des liquides ioniques ([M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]) à température ambiante :	47
II.3.1.1.1. Région 900-600 cm ⁻¹	48
II.3.1.1.2. Région 1700-900 cm ⁻¹	50
II.3.1.1.3. Région 3600-2600 cm ⁻¹	51
II.3.1.2. Étude en spectroscopie FT-RAMAN des liquide ioniques ([M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻]) à température ambiante	52
II. 3.1.2. 1. Région 200-0 cm ⁻¹	53
II. 3.1.2. 2. Région 1600-200 cm ⁻¹	55
II. 3.1.2. 3. Région 3200-2800 cm ⁻¹	55
II.3.2. Étude en spectroscopies vibrationnelles par logiciel Gaussian	56
II.3.2.1. Étude en spectroscopie IR des liquides ioniques ([M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻])	56
II.3.2.1.1. Région 900-600 cm ⁻¹	56
II.3.2.1.2. Région 1700-1000 cm ⁻¹	57
II.3.2.1.3. Région 3500-2800 cm ⁻¹	58
II.3.2.2. Étude en spectroscopie RAMAN des liquides ionique([M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻])	61
II. 3.2.2. 1. Région 1700-0 cm ⁻¹	62
II. 3.2.2. 2. Région 3500-2800 cm ⁻¹	62
II. 4.Conclusion	65
Références bibliographiques	66

Sommaire

Conclusion générale	68
---------------------	----

Liste des figures

Liste des figures

figure	Titre de la figure	Page
I.1	Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.	03
I.2	Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman (Phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière).	06
I.3	Anions des liquides ioniques.	10
I.4	Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques.	11
I.5	Diverses applications des liquides ioniques.	22
II.1	le principe d'un spectromètre FT-IR	39
II.02	Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)	40
II.03	Cristal multi-réflexions	41
II.04	Un spectromètre FTIR/ATR Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI)	43
II.05	Un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker	44
II.06	Représentation schématique de la molécule $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$	45
II.07	Spectre d'IR théorique de $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$	46
II.08	Spectre RAMAN théorique de $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$	47
II.09	Spectre FTIR-ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 4000- 600 cm^{-1}	48

Liste des figures

II.10	Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 900-600 cm^{-1}	49
II.11	Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 1700-900 cm^{-1}	51
II.12	Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3600-2800 cm^{-1}	52
II.13	Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500-0 cm^{-1}	52
II.14	Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 1700-0 cm^{-1}	53
II.15	Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3200-2800 cm^{-1}	55
II.16	Spectre IR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500- 600 cm^{-1}	56
II.17	Spectre IR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 900- 600 cm^{-1}	57
II.18	Spectre IR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 1700- 1000 cm^{-1}	57
II.19	Spectre IR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500- 2800 cm^{-1}	58
II.20	Spectre FTIR-ATR et IR par Gaussian du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500- 0 cm^{-1} .	60
II.21	Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500-0 cm^{-1}	61
II.22	Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 1700-0 cm^{-1}	62
II.23	Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500-2800 cm^{-1}	63
II.24	Spectre FTIR-RAMAN et RAMAN par Gaussian du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 3500- 0 cm^{-1} .	64

Liste des schémas

schéma	Titre de schéma	Page
I.1	Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.	09
I.2	Schéma représentatif imidazolium.	12
I.3	Réaction de protonation de l'imidazole.	13
I.4	Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.	14
I.5	Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.	15
I.6	Réaction d'échange de l'anion.	15
II.1	Préparation de sels d'imidazolium protiques	37
II.2	Synthèse d'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium	37

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
I.1	Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.	12
II.01	Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$).	49
II.02	Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$).	54
II.03	Les bandes FTIR/ATR et IR par Gaussian observées et leur assignation pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$).	58
II.04	Les bandes FT-RAMAN et RAMAN par Gaussian observées et leur assignation pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$).	63

Liste des abréviations

Liste des abréviations

LI: Liquide ionique

LIs : liquides ioniques

ILs : ionic liquids

RTILs : room temperature ionic liquids

Les Techniques expérimentales (analytiques), théoriques

IR : infrarouge

RMN: résonance magnétique nucléaire

FTIR : Fourier Transform Infrared

FT-RAMAN : spectroscopie Raman

UV-Vis : ultraviolet-visible (Spectroscopie UV-Visible)

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

B3LYP: Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr

3-21G : 3 primitives gaussiennes, par un base double zéta, l'une des orbitales découle de la contraction de deux gaussiennes et un gaussienne simple.

Cations

[IM] : Imidazole

[MIM] : 1-méthylimidazole

[HMIM]: 1-hexyl-3-méthylimidazolium

[EMIM]: 1-éthyl-3-méthylimidazolium

[EMMIM] : 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium

[BMIM] : 1-butyl-3-méthylimidazolium

[BBIM] : 1,3-dibutylimidazolium

[BMMIM] : 1-butyl-2,3diméthylimidazolium

[OMIM] : 1-octyl-3-méthylimidazolium

[DMIM] : 1-décyl-3-méthylimidazolium

Liste des abréviations

Anions

[Cl]: chlorure

[Br] : bromure

[I] : iodure

[NO₃] : Nitrate

[SO₄] : Sulfate

[CH₃SO₃]: Méthanesulfonate

[BF₄]: Tétrafluoroborate

[PF₆] : Hexafluorophosphate

[DCA]: dicyanamide

[CF₃SO₂⁻] : Trifluoromethanesulfonate

[LiNTf₂] : Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium

[Tf₂N]: Bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide

[NaOTf] : Sodium Trifluoromethanesulfonate

[SCN] : les Thiocyanates

Unité

(g) : gramme

(µg) : microgramme

(µm) : Micromètre

(°C): degré Celsius

Symboles

(ν) : Fréquence de vibration (s⁻¹)

(λ) : la longueur d'onde

(C) : la vitesse de la lumière

(h) : constante de Planck



Introduction

générale

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie chimique est de plus en plus montrée du doigt pour sa participation à la pollution environnementale et à l'effet de serre. Elle utilise notamment une chimie pleine en solvants organiques. La plupart de ces solvants organiques sont toxiques et cancérigènes, et certains sont inflammables et dangereux à transporter et à manipuler. Les chimistes recherchent des solvants de remplacement, qui seraient aussi efficaces que les solvants organiques, et qui n'en auraient pas les mêmes inconvénients. Ils ont découvert une nouvelle classe de solvants, moins polluants et moins volatils: « les liquides ioniques ». Ces nouveaux solvants suscitent beaucoup d'intérêt à la fois par leur sûreté d'emploi et par les possibilités nouvelles qu'ils apportent en synthèse.

D'autres termes, ces composés possèdent un caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés physico chimiques sont remarquables. Parmi ces propriétés, on peut citer leur pression de vapeur négligeable et leur ininflammabilité, tolérance aux acides forts, basse température de fusion ($T_f < 100$), la facilité de régénérer et de les recycler, la stabilité chimiques et thermiques très élevée, la facilité de les synthétiser et une conductivité très élevée. Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques.

Ces dernières années, les liquides ioniques sont devenus un sujet d'études intensives. De nombreuses recherches sur la séparation de polluants par l'utilisation de liquides ioniques non volatils en remplacement des solvants volatils conventionnels ont vu le jour.

Dans un domaine tout à fait différent de la chimie organique et l'électrochimie, celui de la spectroscopie vibrationnelle, on trouvera des excellentes études sur ces composés.

L'investigation des liquides ioniques par spectroscopie vibrationnelle est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux interactions qui ont lieu entre les cations et les anions qui les composent.

Le présent manuscrit comporte deux chapitres. Nous avons en premier lieu (chapitre I) présenté une synthèse bibliographique : l'historique de liquides ioniques, leur définition, préparation, leurs propriétés physico-chimique, et les quelques applications les plus connues.

Introduction générale

Dans le deuxième chapitre, l'étude de comportement vibrationnelles des liquides ioniques par spectroscopie FT-RAMAN et FTIR/ATR et par logiciel Gaussian,

On finalise ce manuscrit par une conclusion générale soulignant l'essentiel de ce travail de recherche.



Chapitre I :

Recherche

bibliographique

I.1.Spectroscopies vibrationnelles :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux utilisations des spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. Ces spectrométries donnent des informations sur les propriétés dynamiques (vibrationnelles) du système atomique. D'une part elles donnent les fréquences propres de ce système, lesquelles caractérisent la forme de la fonction potentielle des interactions interatomiques dans l'espace multidimensionnel des coordonnées normales. D'autre part, à partir des intensités des bandes de vibration nous obtenons des informations sur la distribution de la densité électronique ainsi que sur la déformation du nuage électronique induite par la variation des distances interatomiques ou bien par le champ électromagnétique extérieur.

Les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique. D'une façon générale, les modes de vibration actifs en spectrométrie infrarouge correspondent aux mouvements atomiques mettant en jeu une variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration, tandis que les modes de vibration actifs en spectrométrie Raman correspondent aux mouvements de vibration entraînant une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité du système par rapport aux coordonnées normales [01].

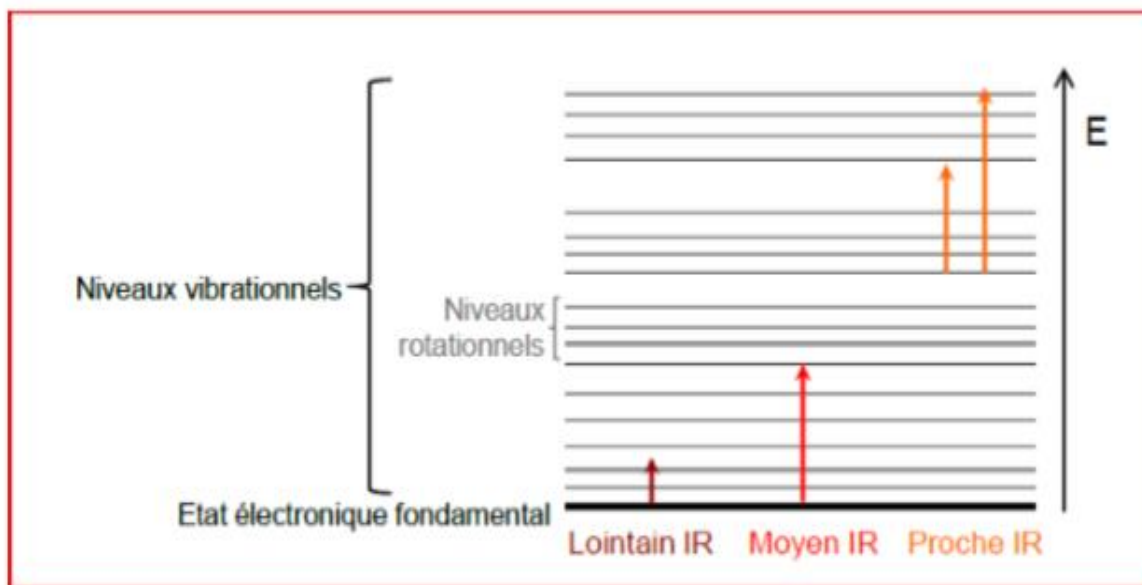
I.1.1. La spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [02].

I.1.1.1. Principe :

Lorsque l'énergie de l'onde est voisine de celle de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (Figure (I.1)).



Figure(I.1): Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Dans l'IR lointain ($h c/\lambda$ très petite), un photon incident n'aura sur une molécule qu'un effet très faible: on aura des modifications des énergies de rotation de la molécule qui sont quantifiées. Dans l'IR moyen et proche, un photon incident modifiera les énergies de rotation et en plus de vibration [03,04].

Ces énergies de vibration sont également quantifiées :

- Modification des énergies d'oscillations des longueurs de liaisons → interactions de valence.
- Modification des énergies d'oscillations des angles entre les liaisons → interactions de déformation.

Les différents types de transitions sont symbolisés par des flèches verticales sur la figure 1, elles se caractérisent par des énergies d'ordres de grandeur différents, les transitions électroniques se font par absorption UV-Vis ($\lambda=200-400-800\text{nm}$), tandis que les transitions vibrationnelles nécessitent une absorption dans l'IR ($\lambda=10-100\mu\text{m}$) et qu'un rayonnement micro-onde ($\lambda=0.1 - 1 \text{ cm}$) permet une transition purement rotationnelle.

I.1.1.2. Absorption Infrarouge :

La lumière infrarouge possède toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation. Elle est située dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et les microondes ($0,72\mu\text{m}<\lambda<1000\mu\text{m}$). Lorsque ce rayonnement interagit avec la matière, chaque particule de cette dernière sera susceptible absorbera le rayonnement voire émettre un rayonnement infrarouge et le rayonnement transmis sera généralement différent du rayonnement incident [05, 06,02]. D'une façon générale, la transmission du rayonnement infrarouge par la matière va dépendre de très nombreux facteurs et en particulier de l'absorption propre à chacun des matériaux traversés, et de leur épaisseur; pour les gaz et les liquides elle dépend de leur concentration, de leur température et de leur pression. Il en résulte que chacun de ces matériaux possède des zones d'absorption spécifiques qui correspondent à certains modes de vibration moléculaires [07-08].

I.1.1.3. Avantages de l'analyse dans le proche infrarouge :

- Peu de préparation de l'échantillon, et qui peut être récupéré après l'analyse;
- Analyse en transmission sur des échantillons relativement épais;
- Analyse en réflexion sans contact (peu d'influence CO_2 ou H_2O atmosphérique) ;
- Analyse rapide multi composants, en temps réel;
- Coût de l'analyse peu élevé;
- Cellule de mesure résistante et assez bon marché (verre ou quartz);
- Gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne;
- Possibilité d'analyse de produits toxiques ou dangereux à distance ; (+ de 500 m en utilisant des fibres optiques)
- Amortissement de l'investissement généralement rapide;
- Méthode puissante pour l'étude de la liaison hydrogénée;
- Méthode de choix pour le contrôle industriel, analyse et monitoring in situ en temps réel;

I.1.1.4. Inconvénients de l'analyse dans le proche infrarouge :

- ✓ Manque de corrélation structurale (difficultés pour l'interprétation des spectres).
- ✓ Besoin de calibration pour les mélanges (analyse directe très difficile en général avec une phase d'étalonnage longue et délicate).
- ✓ En réflexion la surface de l'échantillon doit être identique au cœur (faible pénétration du faisceau dans l'échantillon).
- ✓ Taille des particules ainsi que leur orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen).
- ✓ Problème de transfert de calibration d'une méthode d'un appareil à l'autre.
- ✓ Manque de bibliothèques de spectres diversifiées.
- ✓ Comme FTIR dans l'infrarouge, le proche infrarouge n'est généralement pas une technique d'analyse de traces sauf dans des cas particuliers.

En résumé, la spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites fréquences de groupe, sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. Dans le domaine de l'infrarouge, l'énergie des photons modifie à la fois E_{rot} et E_{vib} (La molécule correspond alors à un rotateur-oscillant).

I.1.2. La spectroscopie Raman :

Dans cette partie nous allons décrire les bases théoriques et techniques de la spectroscopie Raman, le principe de cette technique d'analyse ainsi que ses applications. L'intérêt de cette partie est aussi de présenter les limites actuelles de la spectroscopie Raman. La découverte de l'effet Raman date des années 1920, mais ce type de spectroscopie n'a d'abord été qu'un objet de recherche fondamentale, à cause de difficultés expérimentales. La commercialisation de lasers comme sources excitatrices et la conception d'appareils munis de microscopes ont rendu cette technique plus maniable. La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse infrarouge et conduit à une information moléculaire. L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière.

Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes poly atomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente. Les

changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille Pour l'effet Rayleigh [09,10].

I.1.2.1. Principe :

Le principe physique de cette méthode repose sur les différentes manières dont la lumière est renvoyée lorsqu'elle arrive sur la surface de l'objet [09] (Figure (I.2)).

- une partie de cette lumière est réfléchiée par la première couche d'atome.
- une seconde est transmise dans les cristaux isotropes ou anisotropes selon des règles d'optique.
- une troisième est absorbée et transformée en chaleur.
- et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace.

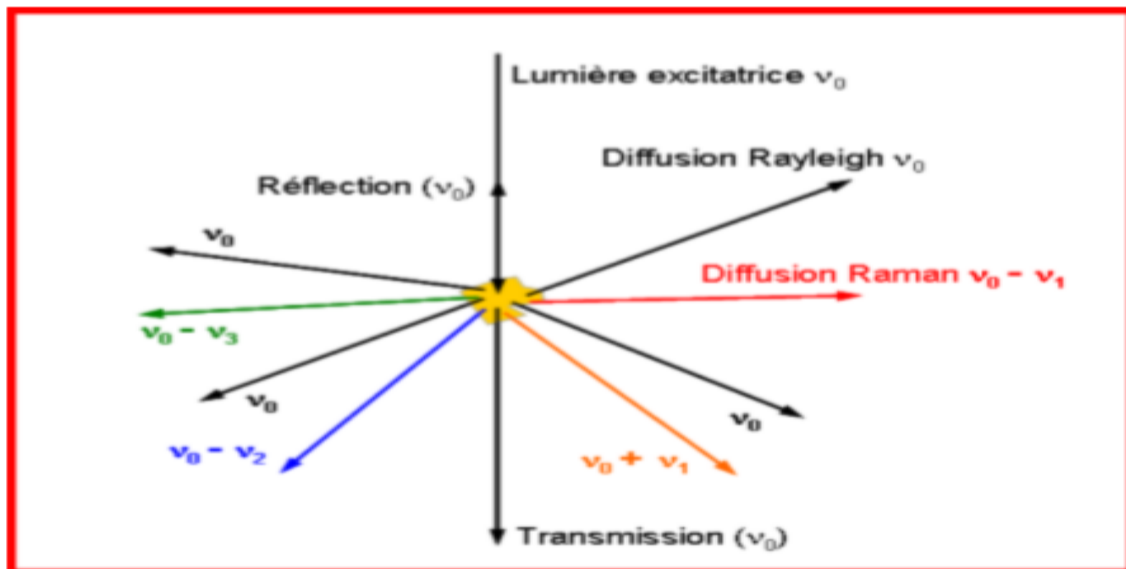


Figure (I.2): Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman (Phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière).

I.1.2.2 .Avantages du spectre Raman sur le spectre infrarouge :

Les avantages de la spectroscopie Raman sont résumés ci-dessous :

- Méthode non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Facile à mettre en œuvre.

- La nature des échantillons (solides, liquides, ou gaz) n'intervient pas. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1 µg).
- Utilisable dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 1 µm³).
- Elle permet de travailler en milieu hostile, notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).
- Certains modes sont actifs en Raman et pas en Infrarouge
- Le spectre Raman se trouve dans une région spectrale (le visible ou l'ultraviolet) plus facile à étudier. En fait, on peut le placer dans la région spectrale que l'on veut.

I.1.2.3. Inconvénients du spectre Raman :

- ✓ A priori, toutes les molécules sont susceptibles à l'effet Raman. Toutefois, les limites de la sensibilité (liées à la dispersion des spectrographes utilisés dans le visible) et dans la précision des observations reliées à cet effet entraînent un nombre d'applications plus restreint.
- ✓ Expérimentalement, on observe de grandes difficultés dans la mesure d'intensité des raies. Comme celles-ci donnent accès à des informations sur la concentration des espèces, on conçoit que l'effet Raman ne constitue pas une approche généralisée ayant cet objectif.
- ✓ Structure de rotation difficile à obtenir, ceci étant dû à la présence d'une forte diffusion Rayleigh et aux caractéristiques des sources lumineuses utilisées, bien que l'introduction de sources lasers monochromatiques a permis d'accroître sensiblement les performances des appareils Raman.

I.1.2.4. Domaines d'application de la spectroscopie Raman :

Les nombreux développements instrumentaux ont permis depuis une vingtaine d'années une renaissance de la spectrométrie Raman qui, complémentaire de l'infrarouge au niveau conceptuel, l'est aussi au niveau des applications.

Les exemples traités dans la littérature montrent qu'elle est susceptible de très nombreuses applications, parmi lesquelles on note [11-12] :

- ✓ la Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.).
- ✓ la Configuration (cis, Transi.) tacticité pour les polymères.
- ✓ la Conformation (arrangement planaire, en hélice á, â, ... etc. en feuillets) : domaine de la biologie.
- ✓ la Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères.
- ✓ l'Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- ✓ l'Etude de l'orientation des molécules (polarisation).
- ✓ les Analyses de traces.
- ✓ les Analyses quantitatives.

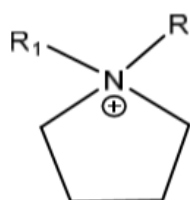
I.2.les liquides ioniques :**I.2.1.Généralités sur les liquides ioniques :****I.2.1.1. Introduction :**

Les liquides ioniques (LIs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [13,14]. C'est pour cela, les LIs ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [15,16]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [17]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques ou inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées.

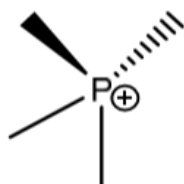
I.2.1.2. Définition :

Les liquides ioniques (LIs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante », ces différentes appellations sont liées à leurs propriétés différentiant des sels fondus classiques comme le NaCl, telles que leurs capacités à jouer le rôle de solvant à température ambiante ou leurs fortes interactions intermoléculaires [18].

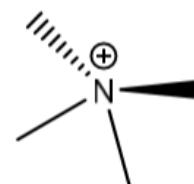
Les LIs sont constitués d'un cation souvent organique et un anion organique ou inorganique, généralement les cations sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de système aromatique comme : Alkylpyrrolidiniums [19], alkylpyridiniums [20,21] et l'imidazolium [22].



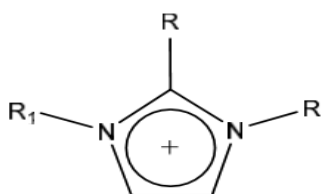
Pyrrolidinium



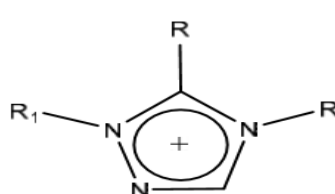
phosphonium



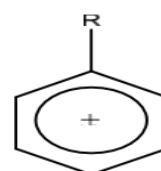
ammonium



Imidazolium



Triazolium



pyridinium

Schéma (I.1): Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.

Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme (F^-), (Cl^-), (I^-) et (Br^-) ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme : (BF_4^-), (PF_6^-), (SCN^-), (SO_4^{2-}), (NO_3^-), on trouve aussi les anions organiques comme : ($CF_3SO_3^-$), ($C_4F_9SO_3^-$), ($CH_3SO_4^-$), ($C_6H_5SO_3^-$) [23,24].

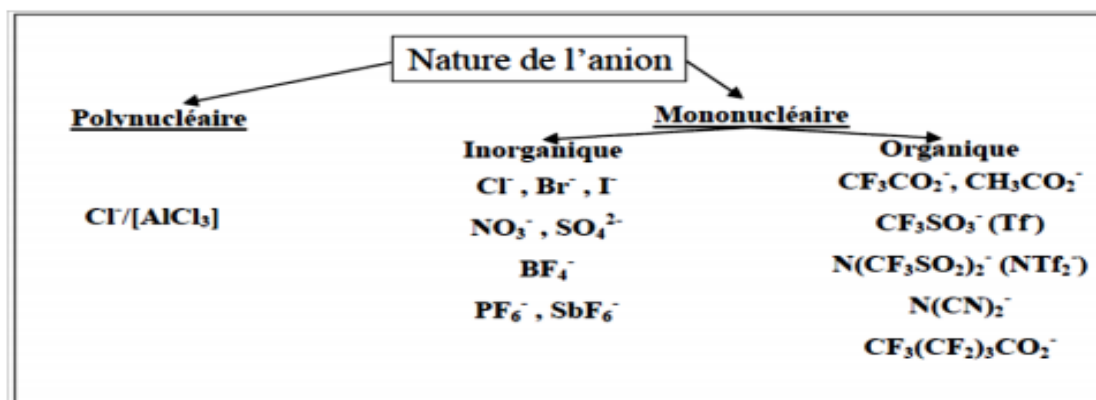


Figure (I.3): Anions des liquides ioniques.

I.2.1.3. Historique des liquides ioniques :

Le premier liquide ionique a été synthétisé en 1914 est le nitrate d'éthylammonium $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$, durant la première guerre mondiale en cherchant de nouveaux explosifs par Walden et al [25], les scientifiques n'ont pas donné assez d'importance à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître les LIs fut déposé.

Dans le domaine de l'électrochimie, la première synthèse de LIs à base d'anions chloroaluminates permettant l'électro-dépôt à basse température de l'aluminium est mise au point par Hurley et al. en 1951 [26]. Les chloroaluminates constituent la première génération de ILs. Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des ILs stables à l'air, qui soient simples à préparer et sans précautions particulières. La préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions, est publiée en 1992 par Wilkes et al [27].

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux LIs ont pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux ILs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un très grand nombre de LIs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc...) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une

constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces nouveaux solvants allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [28,29,30].

Le domaine principal d'utilisation des LIs dans les années 1970 et 1980, était l'électrochimie. Au milieu des années 1980 ces nouveaux matériaux étaient mis en œuvre comme solvants pour des synthèses organiques. Depuis les années 1990 jusqu'au 2016, les LIs ont connu un vrai engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines d'électrochimie, la synthèse organique, dans la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [31].

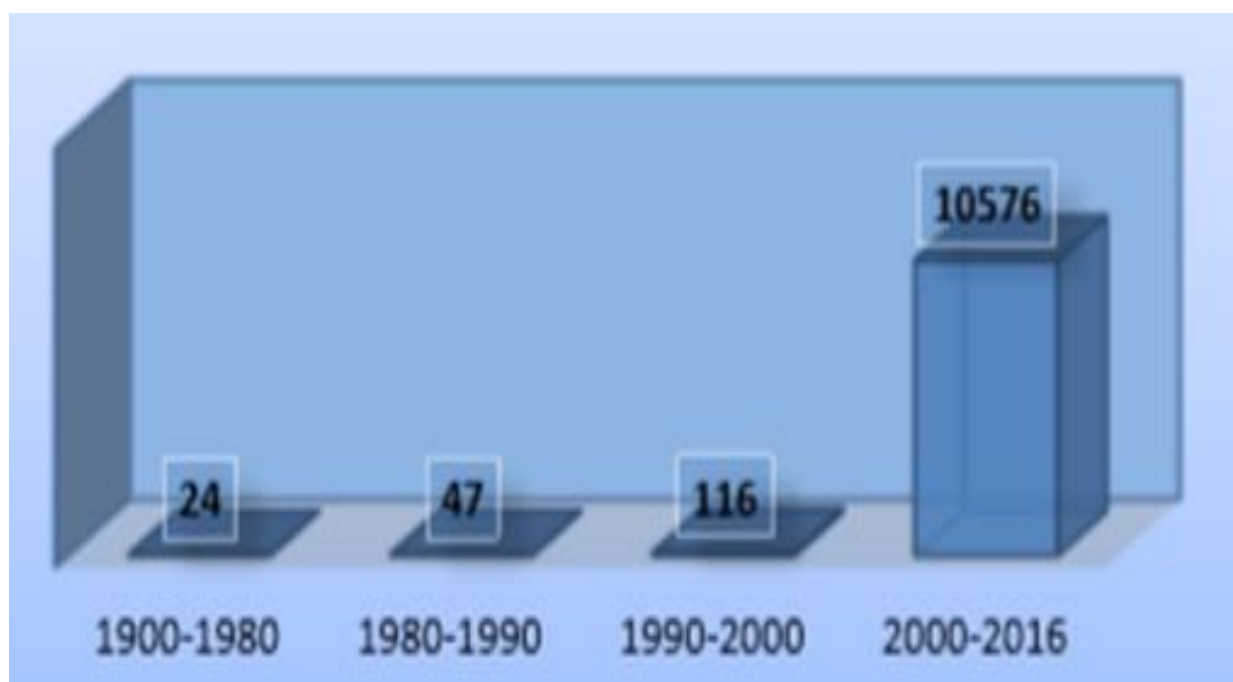


Figure (I.4) : Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques.

I.2.1.4. Structure du liquide ionique :

Le plus souvent, les LIs sont constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Chaque combinaison (> 106 combinaisons binaires différents et > 1018 combinaisons tertiaires) d'un couple [cation-anion], amène à un nouveau produit avec de nouvelles propriétés et applications [32]. Les liquides ioniques sont, uniquement composés

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

Néanmoins il est possible de tirer quelques règles générales :

- les cations sont dans la plupart des cas gros et encombrants, et composés d'au moins un hétéroatome (comme l'azote, le phosphore ou encore le soufre).
- Les anions mis en œuvre peuvent être inorganiques ou organiques.

I.2.1.5. Nomenclature et acronymes des LIs :

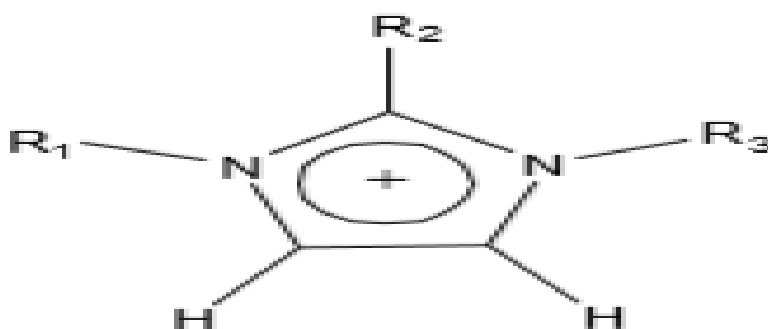


Schéma (I.2): Schéma représentatif imidazolium.

Nom de cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH_3	H	$C_{10}H_{21}$
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	CH_3	C_4H_9

Tableau(I.1): Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.

I.2.1.6. Synthèses des liquides ioniques :

Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons Restreint cette partie bibliographique à la préparation de LIs dérivés d'imidazoliums.

La synthèse de ces LIs s'effectuent en deux étapes.

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

I.2.1.6.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole :

D'après la littérature organique, la préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkyles en position 3. [27,33]

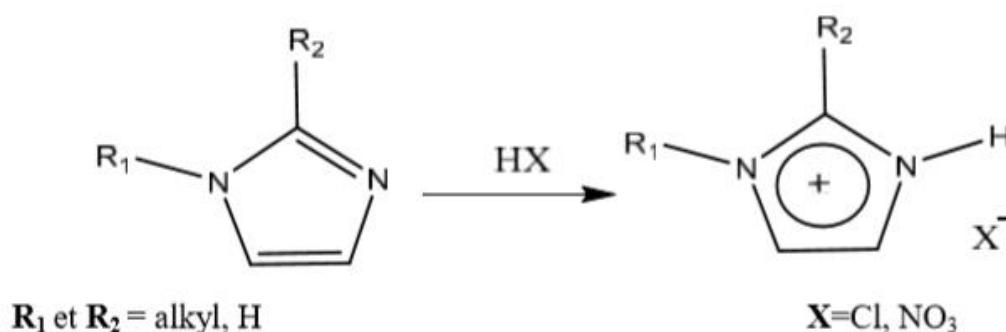


Schéma (I.3): Réaction de protonation de l'imidazole.

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [27,33]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [34 ,35], des ultrasons [36] ou en opérant sous pression.

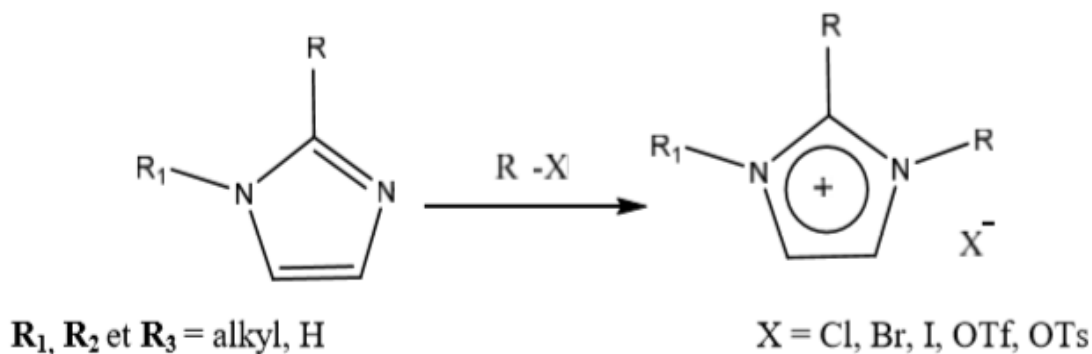


Schéma (I.4) : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.

La réactivité des halogénures d'alcanes croît dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des riflâtes ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

En fin de réaction, on procède à une décantation afin d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [27,33].

I.2.1.6.2. Réaction d'échange de l'anion :

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [27, 33, 37,38].

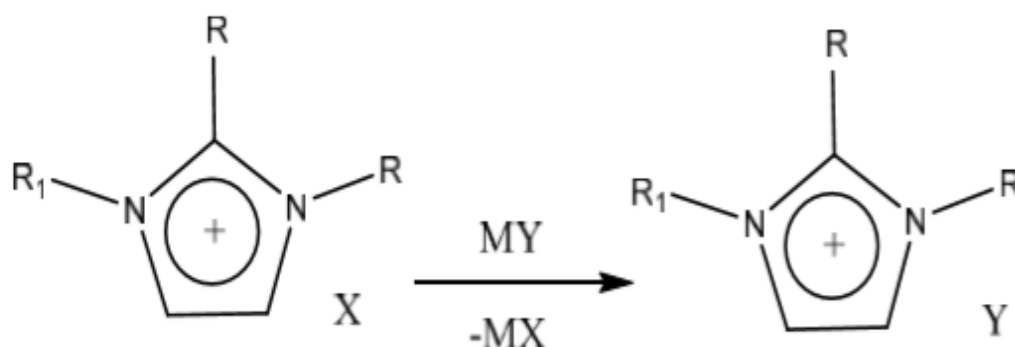


R 1, R2 et R3 = alkyl **X** = Cl, Br, I **M** = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

Schéma (I.5) : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre Sel inorganique [27,33].



R1, R2 et R3 = alkyl **X** = Cl, Br, I **MY** = LiNTF_2 , NaOTf , NaPF_6 , NaBF_4

Schéma (I.6) : Réaction d'échange de l'anion.

Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

Les ILs obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune.

Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

I.2.1.7.Purification et pureté des liquides ioniques :

Des travaux ont été effectués pour une synthèse très pure, ces derniers ont montré que la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [39,40], et la réactivité des systèmes catalytiques [41,42]. Donc la pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications.

La purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères parce que les LIs sont très peu volatils [43], et même par chromatographie la purification est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [44]. Donc pour limiter autant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LIs.

Il existe plusieurs possibilités pour mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl- Fischer, [45] par spectroscopie infrarouge, [46] par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [47] ou par électrophorèse capillaire [48].

La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [49].

I.2.1.8.Propriétés physico-chimiques des LIs :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur.

Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés électrochimiques [50, 51,52]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [53]. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les

propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

I.2.1.8.1. Viscosité :

Généralement, La viscosité des LIs sont deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. La viscosité des LIs sont déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [54]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals [48,55] plus fortes. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens : $CL^- > PF_6^- > BF_4^- > Tf_2N^-$. La délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des LIs constitués de l'anion Tf_2N^- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, Macfarlane et al. ont synthétisé une nouvelle famille de LIs constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [56]. Le liquide ionique $[EMIM^+][DCA^-]$ présente une viscosité à 25 C de 21 mPa.s, à une température ambiante permettant son utilisation dans des procédés.

La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.).

I.2.1.8.2. Le point de fusion :

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [57].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et al. [58], Visser et al. [59] et Chun et al. [60] ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du

méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène [61].

I.2.1.8.3. Densité :

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$. Dans le cas des LIs alkylimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [55]. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité. Pour un cation donné,

La densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion $Cl^- < BF_4^- < CF_3CO^- < Tf_2N^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité [50].

I.2.1.8.4. Solubilité:

Les cations ou les anions dictent les propriétés de solubilité des liquides ioniques qui peuvent être totalement différentes en variant l'un ou l'autre des cations ou les anions [62].

Les liquides ioniques se comportent comme un solvant non polaire avec les solutés non polaires et de façon polaire avec les solutés polaires [63,64]. Ils constituent de bons solvants pour une grande quantité de composés organiques, inorganiques et polymériques et sont non miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques interagissent principalement avec les solutés via des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les liquides ioniques mais ce n'est pas le cas des forces dipolaires.

La miscibilité de liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante car tous les liquides ioniques décrits à ce jour sont hygroscopiques. Si certains se mélangent avec de l'eau dans toutes les proportions, d'autres se saturent et forment ensuite deux couches. Ce problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation il joue un effet

secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique [65].

Si ces derniers ont un constant diélectrique élevé, de nombreux liquides ioniques sont totalement miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques sont en général non miscibles avec les solvants organiques non polaires comme l'hexane, le toluène ou le diéthyléther à cause de leur constant diélectrique faible.

I.2.1.8.5. Stabilité thermique:

La température maximale d'utilisation de LI est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décompositions supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [66]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $PF_6^- > Tf_2N^- > BF_4^- > I^- > Br^- > Cl^-$ [67]. La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

I.2.1.8.6. Toxicité et dangerosité :

La toxicité des LIs sont pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [42]. **Thuy Pham et al.** ont répertorié toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques [68]. Il en ressort plusieurs conclusions. La toxicité des LIs constitués du cation alkyimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement.

I.2.1.9. Propriété électrochimique des liquides ioniques :

I.2.1.9.1. Conductivité:

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

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [69]: Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité [70]. Enfin, la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius, mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon plusieurs auteurs, $[EMIM^+][BF_4^-]$ suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius [71].

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès [72]. La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée. Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs.

I.2.1.9.2. Stabilité électrochimique:

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium [73].

Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [74]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [75].

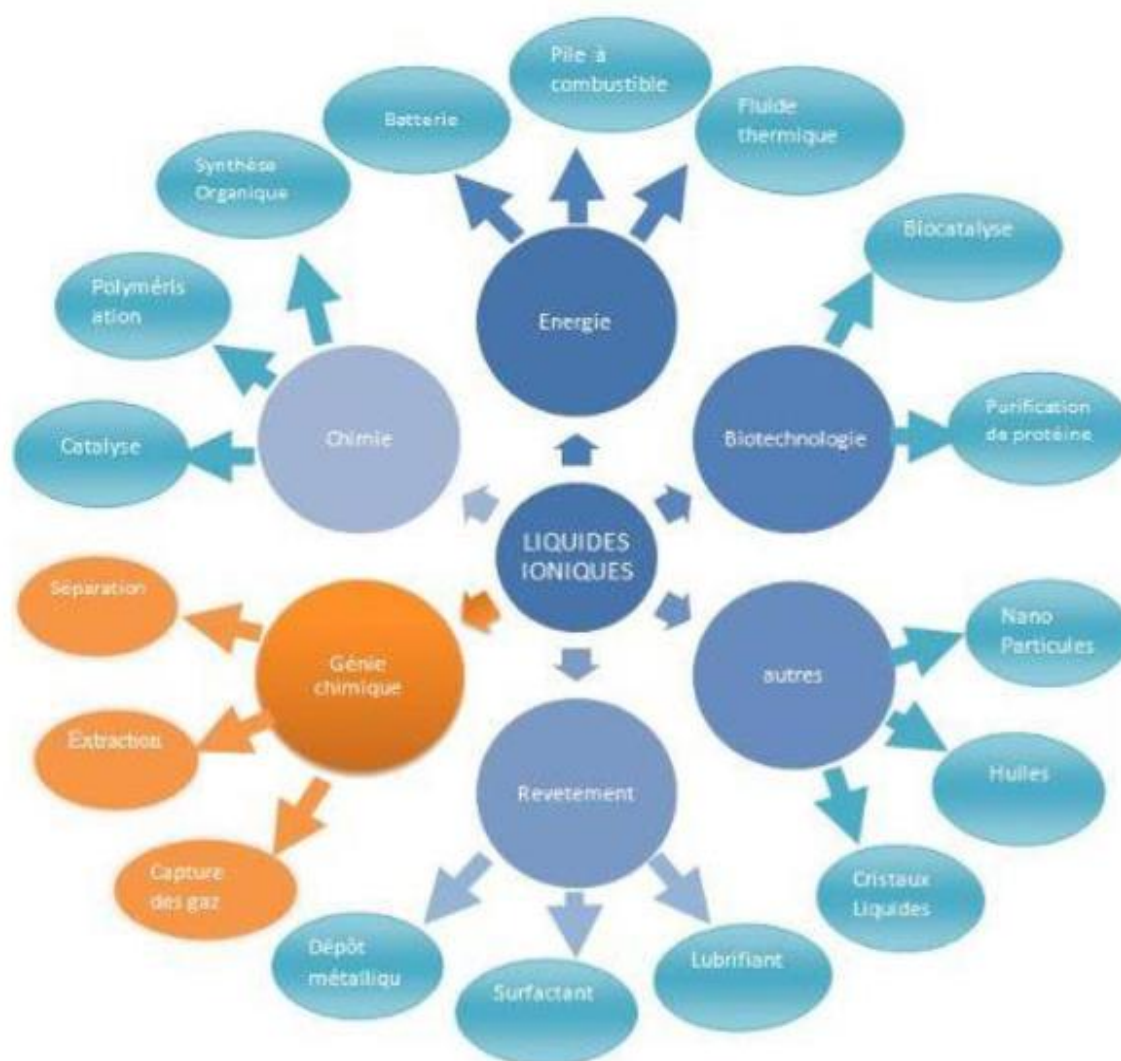
Cependant, **Bonhôte** en 1996 ainsi que **MacFarlane** et al. en 1998 [76,77] montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. [77] Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle

non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : $[EMIM^+][NTf_2^-]$: 4,1V et $[EMMIM^+][NTf_2^-]$: 4,7V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures $< BF_4^- < PF_6^- < CF_3SO_3^- < Tf_2N^-$, mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimales.

Enfin, notons que l'ordre de stabilité anodique obtenu pour des tétraalkyloniums (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent [77].

I.2.1.10. Les applications des liquides ioniques :

Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques ou sels fondus représentent un domaine en plein essor pour leurs applications en synthèse organique, en catalyse, comme phase stationnaire ou encore électrolytes suivant les domaines d'application et énergies, biotechnologie, analyse, électrochimies...etc. Un tel engouement est dû au fait que les liquides ioniques sont thermiquement stables, électro- chimiquement inertes dans une large gamme de potentiel et surtout ne présentent pas de tension vapeur. Les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications.



Figure(I.5) : Diverses applications des liquides ioniques [78].

I.2.2. propriétés vibrationnelles des liquides ioniques :

Un ensemble des méthodes théoriques et expérimentales ont été utilisées pour dériver les propriétés spectrales des fluides ioniques imidazolium. Les fréquences de vibration, les déplacements chimiques RMN et les constantes de couplage quadripolaires réagissent de manière comparable aux changements de l'environnement chimique. Cela suggère que les propriétés spectroscopiques IR et RMN reflètent un type similaire de perturbation électronique causée par la liaison hydrogène. Ces relations des propriétés spectroscopiques fournissent des informations détaillées sur les complexes structuraux et peuvent donc servir de bons indicateurs de la formation de paires d'ions. Ils aident également à décider quel outil

spectroscopique est le plus sensible pour étudier les interactions moléculaires. La mesure d'une seule propriété spectroscopique permet de prédire d'autres propriétés qui ne peuvent pas être mesurées aussi facilement. Dans certains cas, c'est le seul moyen d'obtenir des constantes de couplage fiables pour dériver les temps de corrélation moléculaire à partir des temps de relaxation RMN macroscopique, ouvrant ainsi une nouvelle voie pour étudier les relations structure-dynamique dans les liquides ioniques.

L'importance de développer une «chimie verte» durable a conduit à une augmentation étonnante de l'intérêt pour les liquides ioniques (LI). Bien que la compréhension moléculaire soit cruciale pour une conception rationnelle de ces sels, une telle compréhension est actuellement loin derrière la conception de nouveaux liquides ioniques et l'exploration d'applications pratiques. [79,80] Une variété de propriétés structurales et dynamiques des liquides ioniques peut être obtenue par Spectroscopie IR et RMN. Les deux sont des outils spectroscopiques traditionnels pour étudier les interactions moléculaires. Ainsi, les propriétés RMN, telles que les déplacements chimiques du proton et du carbone, les temps de relaxation du ^{13}C et les coefficients de diffusion, peuvent être mesurées. [81,82] La spectroscopie IR est appliquée pour étudier la structure des ILs, en particulier la force des interactions entre les anions et les cations. [83,84] Cependant, aucune étude systématique des propriétés structurales et dynamiques n'est disponible en utilisant la spectroscopie RMN et IR. Par conséquent, on ne sait toujours pas si et comment ces propriétés sont liées les unes aux autres et ce que nous pouvons en tirer. Du point de vue spectroscopique, la plupart des liaisons C–H / C–D dans les liquides moléculaires ne semblent pas très intéressantes.

Les distances de liaison (r_{CH}), les fréquences de vibration (ν_{CH}) et les propriétés RMN, telles que les déplacements chimiques ($\delta^1\text{H}$) et les constantes de couplage quadripolaires (χ_D), sont considérées comme indépendantes de la température, de la pression ou de la polarité du solvant. La liaison hydrogène via C–H est rapportée, mais ces interactions sont faibles, comme l'indique la survenue de légers changements dans les propriétés spectroscopiques [85]. Ceci est intrinsèquement différent pour les liaisons C–H cycliques des cations imidazolium dans les ILs. Ces liaisons sont extrêmement sensibles à l'environnement chimique, ce qui entraîne une forte acidité, la formation de paires d'ions et la décomposition. [86,87] Ainsi, les ILs à base d'imidazolium présentent un système modèle idéal pour étudier les propriétés vibratoires et RMN et pour montrer que ces propriétés sont corrélés entre eux et dépendent du type structurel d'interaction. Les relations entre les propriétés spectroscopiques

et la structure des complexes formés permettent de prédire des propriétés difficiles à mesurer, chronophages ou pas du tout expérimentalement disponibles.

Ici, il semble que les propriétés de résonance magnétique nucléaire (RMN) et infrarouge (IR) des liaisons C-H dans les LIs à base d'imidazole semblent refléter un type similaire de perturbation électronique attribué à la liaison hydrogène. Relations entre les distances des liaisons, les déplacements chimiques des protons, les constantes de couplage quadripolaire du deutéron et les fréquences d'étirement calculées pour les complexes LIs ($[C_nMIM][SCN]_m$) ($n = 1, 2, 4, 6$ et $m = 1-4, 6$) sont donnés. Nous démontrons que ces relations peuvent être utilisées pour obtenir des propriétés structurales et spectroscopiques fiables qui ne sont pas disponibles pour la phase liquide. Ayant ces relations, nous sommes capables d'évaluer et d'interpréter les temps de relaxation RMN mesurés et les spectres FTIR de manière fiable. Les relations nous aident également à décider quelle méthode spectroscopique est la plus sensible à l'étude de la structure et de la dynamique des LIs. À notre connaissance, il s'agit de la première tentative de relier ces propriétés des IL à base d'imidazolium en utilisant les résultats des calculs DFT en combinaison avec les données expérimentales de spectroscopie IR et RMN.

L'environnement du cation imidazolium dans les LIs influencent les propriétés spectroscopiques de manière caractéristique. Les fréquences de vibration, les déplacements chimiques RMN et les constantes de couplage quadripolaires réagissent de manière comparable aux changements de l'environnement chimique et peuvent donc être liés les uns aux autres. Ce résultat suggère que les propriétés spectroscopiques IR et RMN reflètent un type similaire de perturbation électronique attribué à la liaison hydrogène. Ces relations entre les propriétés spectroscopiques fournissent des informations détaillées sur les complexes structuraux. Pour les LIs à base d'imidazolium, ces propriétés sont de bons indicateurs de la formation de paires d'ions et de l'acidité des protons du cycle. Les relations aident à décider quel outil spectroscopique est le plus sensible pour étudier les interactions moléculaires. La mesure d'une seule propriété spectroscopique permet de prédire d'autres propriétés qui ne peuvent pas être mesurées aussi facilement ou nécessitent des procédures longues. Dans certains cas, c'est le seul moyen d'obtenir des constantes de couplage fiables pour dériver les temps de corrélation moléculaire à partir des temps de relaxation RMN macroscopique, ouvrant ainsi une nouvelle voie pour étudier les relations structure-dynamique dans les ILs.

I.3.Méthodes de calcul des propriétés vibrationnelles :**I.3.1.Etat de l'art dans le cas des liquides ioniques :**

Les simulations moléculaires jouent un rôle croissant dans le développement d'une compréhension de la chimie physique des liquides ioniques. Contrairement aux liquides organiques conventionnels qui ont été étudiés pendant des décennies, le domaine de la recherche sur les liquides ioniques est encore jeune et beaucoup de choses sont encore inconnues sur leurs propriétés et leur comportement, et, à cet égard, les simulations sont sur un pied d'égalité avec des investigations expérimentales [88]. Cela signifie que la simulation moléculaire sera utilisée à la fois pour la prédiction de la propriété et pour fournir un aperçu qualitatif de la nature de ces substances. Les prédictions de propriété sont de la même importance dans les conditions où les expériences sont difficiles à conduire et à maîtriser et ne peuvent pas déterminer les propriétés structurelles et dynamiques du système étudié.

I.3.2.Logiciel Gaussian :**I.3.2.1.Description du logiciel :**

Gaussian est un programme de structure électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde.

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

Les modèles Gaussiens peuvent être appliqués à des espèces et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (par exemple, des intermédiaires de courte durée et les structures de transition).

Le Gaussian offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et elle comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. Avec Gaussian, vous pouvez modéliser des systèmes plus importants et des problèmes plus complexes que jamais, même sur du matériel informatique modeste.

I.3.2.2. Méthodes de calculs accessibles sur Gaussian :

Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions, non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Par ailleurs **Gaussian** permet de calculer :

- Les propriétés magnétiques
- Des rotations optiques de la molécule chirale
- Les énergies, les fréquences.
- Les spectres de vibrations, Optimisation de la géométrie.

Le logiciel **Gaussian** à travers son interface Gaussview 05 offre une palette de méthodes de solvation à savoir, que toutes les abréviations sont des modèles et des équations de chimie quantique appliquée.

I.3.2.3. Ce qui distingue Gaussian mis à part d'autres programmes :

- **Gaussian** produit des modèles précis, fiables et complètes sans couper les coins.
- Une grande variété de méthodes de Gauss fait 09 applicable à l'ensemble des conditions chimiques et tailles du problème et sur l'ensemble du tableau périodique.
- **Gaussian** offre des performances state-of-the-art en seul processeur, multiprocesseur/multicœur et les environnements cluster / réseau informatique.
- Mise en place des calculs est simple et directe, et même des techniques complexes sont entièrement automatisées. Les flexibles, des options faciles à utiliser vous donnent un contrôle total sur les détails du calcul en cas de besoin.
- Les résultats de tous les types de calcul sont présentés sous forme graphique naturelle et intuitive par Gaussview 05 [89].

I.4. Conclusion :

Les LIs sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C malgré tous les LIs présentent des avantages:

- ❖ Un point de fusion variable en fonction des ions choisis.
- ❖ Une viscosité modulable (similaire à l'huile d'olive).
- ❖ Une grande stabilité thermique.

- ❖ Une grande stabilité chimique.
- ❖ Une faible pression de vapeur saturante.
- ❖ Une solubilité adaptable.

Ces Propriétés ont éveillé un grand intérêt du à leurs applications Potentielles dans des nombreux domaines industriels. Parmi ces applications, les procédés des séparations sont au cœur de l'industrie chimique tel que la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

La spectroscopie vibrationnelle joue un rôle important dans la recherche, et peut être la méthode instrumentale la plus simple et la moins coûteuse pour des analyses structurales qui puisse être dans toutes les branches de la chimie et de la physique.

Gaussian est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé, et est un paquet de structure électronique capable de prédire de nombreuses propriétés d'atomes, des molécules.

Références bibliographiques

- [01] O. Noguera, “ Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d’oxyde de tellure”, thèse doctorat, Université de Limoges, p. 32, (2003).
- [02] B. Schrader, “Raman and Infrared Spectroscopy Method and Applications”, VCH Weinheim, (1995).
- [03] B. Schrader, W. Meiers, “Raman and Infrared Atlas of Organic Compounds”, Verlag Chemie, Weinheim, (1974).
- [04] R. Lewis Howell Ian G.M .Edwards, “Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line”, (2008).
- [05] D. Clark, Wiley & Sons, Chichester, “Handbook of Vibrational Spectroscopy”, (2001).
- [06] Bernhard Schrader, “ Infrared & Raman Spectroscopy”, VCH publishers, Inc, New York, (1995).
- [07] Jag Mohan, “ organiques spectroscopie Principes et applications ”, Éditions 2^{ème} Narosa House, New Delhi, (2001).
- [08] B. Schrader, “FT Raman Spectroscopy” In Handbook of Vibrational Spectroscopy Wiley, (2002).
- [09] G. Keresztury, J. M. Chalmers, P. R. Griffith, “Raman Spectroscopy: Theory in Handbook of Vibrational Spectroscopy”, Vol.1, John Wiley & Sons Ltd. New York, (2002).
- [10] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, “Chemical infrared Fourier transform spectroscopy, Wiley”, New York, (1986).
- [11] S.F. Parker, K.P.J. Williams, P.J. Hendra, A.J. Turner, “Fourier-transform Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer ” Applied Spectroscopy, p .796-800, (1988).
- [12] Émile Biémont, “Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale de boeck”, (2008).
- [13] T. Welton, “Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis Chemical reviews”, p. 2071-2084, (1999).
- [14] S. Mallakpour, &M. Dinari, “ Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In Green Solvents II”. Springer Netherlands.(p. 1-32), (2012).
- [15] K.R. Seddon, &R.D. Rogers, “ Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities ”. American Chemical Society, (2005).
- [16] X. Han, &D. W. Armstrong “Ionic liquids in separations. Accounts of Chemical Research”, 40(11), p. 1079-1086, (2007).

- [17] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, & B. Jastorff, “ Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids”. *Chemical Reviews*, 107(6), p. 2183-2206, (2007).
- [18] Y. Traore, “ Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante ” ,(Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes), (2012).
- [19] D. R. MacFarlane, S. A Forsyth, J. Golding & G. B. Deacon, “ Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion”. *Green Chemistry*, 4(5), p. 444-448. (2002).
- [20] K. M. Docherty, & Jr, C.F. Kulpa “Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids”. *Green Chemistry*, 7(4), p.185-189, (2005).
- [21] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, & J. F. Brennecke “Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids”. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 559-568. (2005).
- [22] K. Fukumoto & H. Ohno, Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids”. *Chemical communications*, p.3081-3083. (2006).
- [23] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, “Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ”, *Applied spectroscopy*, vol. 61, no 12, p. 1306–1311. (2007).
- [24] W. K. Kwong & N. A. Moran, “ Evolution of host specialization in gut microbes: the bee gut as a model. *Gut microbes* ”, 6(3), p. 214-220, (2015).
- [25] P. Walden, “Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts”. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 8, 405-422, (1914).
- [26] F. H. Hurley & T. P. Wier, “The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature ”. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(5), p.207-212. (1951).
- [27] J. S. Wilkes & M.J Zaworotko, “ Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids”. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), p.965-967, (1992).
- [28] P. Wasserscheid & T. Welton, John Wiley & Sons, “Ionic liquids in synthesis”,(2008).
- [29] T. Welton, “ Ionic liquids in catalysis”, *Coordination Chemistry Reviews*, 248(21), p. 2459-2477, (2004).

- [30] T. Welton, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis". *Chemical reviews*, 99(8), p. 2071-2084, (1999).
- [31] A. Berthod, S. Carda-Broch, *l'actualité chimique*, 24, (2004).
- [32] B. Aoun, "liquide ionique : structure et dynamique", Thèse doctorat, Université d'Orléans, p. 24. 25. 27. 28. (2010).
- [33] R. D. Rogers & K. R. Seddon, "Ionic liquids--solvents of the future. *Science*, 302(5646), 792-793.
- [34] M. Deetlefs, & K. R. Seddon. "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation." *Green Chemistry* 5.2, 181-186, (2003).
- [35] V.V. Namboodiri, and R. S. Varma. "An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves." *Tetrahedron letters* 43.31, 5381-5383, (2002).
- [36] J. M. Lévêque, J.L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, & W. Bonrath. "An improved preparation of ionic liquids by ultrasound. *Green Chemistry*, 4(4), 357-360, (2002).
- [37] V. Lecocq, A. Graille, C.C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.M. Basset, ... & B. Fenet, "Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. *New journal of chemistry*, 29(5), 700-706 ?, (2005).
- [38] A. Abbott, "Electrochemistry in media of low dielectric constant." *Chemical Society Reviews* 22.6, 435-440, (1993).
- [39] P.J. Dyson, G. Laurency, C.A. Ohlin, J. Vallance, & T. Welton, "Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. *Chemical Communications*, (19), 2418-2419, (2003).
- [40] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, & B. Jastorff. "Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206, (2007).
- [41] C. Daguene, & P.J. Dyson, "Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: Implications for catalyst design and the effect of cosolvents. *Organometallics*, 23(26), 6080-6083, (2004).
- [42] L. Magna, Y. Chauvin, G.P. Nicolai, & J.M. Basset, "The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*, 22(22), 4418-4425, (2003).

- [43] M.J. Earle, J.M. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P. Rebelo, J.W. Magee, ... & J.A. Widegren. (2006). "The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831-834, (2006).
- [44] P. Stepnowski, J. Nichthäuser, W. Mroziński, & B. Buszewski, "Usefulness of π ... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(8), 1483-1491, (2006).
- [45] K.R. Seddon, A. Stark, & M.J. Torres, "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12), 2275-2287, (2000).
- [46] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, & T. Welton, "Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23), 5192-5200, (2001).
- [47] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, & K. Lützenkirchen, "Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic chemistry*, 42(5), 1726-1733, (2003).
- [48] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.P. Lienemann, L. Magna, & H. Olivier-Bourbigou, "Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids. *Analyst*, 129(12), 1257-1261, (2004).
- [49] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, & R. Wareing, "A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, 3(1), 33-36, (2001).
- [50] P. Bonhôte, A.P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, & M. Grätzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 37(1), 166-166, (1998).
- [51] H.L. Ngo, K. LeCompt, L. Hargens, & A.B. McEwen, "Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102, (2000).
- [52] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, & R.D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164, (2001).
- [53] J.D. Holbrey, & K.R. Seddon. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140, (1999).

- [54] T.L. Greaves, & C.J. Drummond, "Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108(1), 206-237, (2008).
- [55] H. Mizuuchi, V. Jaitely, S. Murdan., & A.T. Florence, " Room temperature ionic liquids and their mixtures: potential pharmaceutical solvents. *European journal of pharmaceutical sciences*, 33(4), 326-331, (2008).
- [56] D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J. Golding, & G.B. Deacon, " Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448, (2002).
- [57] S. Vyazovkin, " A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2), 95-101, (1996).
- [58] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, & R. Wareing, " A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, 3(1), 33-36, (2001).
- [59] A.E. Visser, R.P. Swatoski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, & R.D. Rogers, " Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3596-3604, (2000).
- [60] S. Chun, S. V. Dzyuba & R. A Bartsch, " Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Analytical Chemistry*, 73(15), 3737-3741. (2001).
- [61] J. M. Pringle, J. M. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott & D. R. MacFarlane, "The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts. *New journal of chemistry*, 27(10), 1504-1510. (2003).
- [62] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, S. N. Aki, E. J. Maginn & J. F. Brennecke, "Liquid phase behavior of ionic liquids with alcohols: experimental studies and modeling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(18), 9354-9361. (2006).
- [63] Z. Jun-Ling, Z. Xiao-gang, X. Fang & H. Feng-Ping, " Effect of polar solvent acetonitrile on the electrochemical behavior of polyaniline in ionic liquid electrolytes. *Journal of colloid and interface science*, 287(1), 67-71. (2005)
- [64] S. Wang, J. Jacquemin, P. Husson, C. Hardacre, & M. F. C. Gomes, " Liquid-liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(11), 1206-1214. (2009).

- [65] R. Fortunato, C. A. A fonso, M. A. M. Reis & J. G. Crespo, "Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 242(1), 197-209. (2004).
- [66] P. Bonhôte, A. P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram & M. Grätzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 37(1), 166-166. (1998).
- [67] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas & K. Toth, "Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid p K a of imidazolium cations in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13), 4366-4374. (2004).
- [68] T. P. T. Pham, C. W. Cho, & Y. S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, 44(2), 352-372. (2010).
- [69] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan & S. M. S. Chauhan, "Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060. (2005).
- [70] D. J. Rae, "Use of spray oils with synthetic insecticides, acaricides and fungicides. *Spray oils beyond 2000*, 248-266. (2002).
- [71] C. Krause, J. R. Sangoro, C. Iacob, & F. Kremer, "Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(1), 382-386. (2009).
- [72] J. G. Huddleston, A. E. Visser, Reichert, W. M. H. D., Willauer, G. A. Broker, & R. D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164. (2001).
- [73] C. Chiappe & D. Pieraccini, "Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compound in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of ICl₂. *The Journal of organic chemistry*, 69(18), 6059-6064. (2004).
- [74] Z. Cao & G. Shen, "Theoretical study on ionic liquid based on 1-ethyl-3-methyl-imidazolium cation and hexafluorophosphate or tetrafluoroborate. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16(4), 428-436. (2007).
- [75] H. Matsumoto, M. Yengida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, & Y. Miyazaki, "Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Chemistry Letters*, 29(8), 922-923. (2000).
- [76] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, & M. Grätzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178. (1996)

- [77] J. J. Golding, D. R., Mac Farlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W Skelton, &A. H. White, " Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2methyl-3-benzyl imidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. Chemical communications, (15), 1593-1594. (1998).
- [78] Anne-Laure Revelli, "étude thermodynamique des liquides ioniques : application à la protection de l'environnement, Thèse doctorat, p. 16. 17. (2010)
- [79] P. Wasserscheid, T. Welton, Wiley-VCH " Ionic Liquids in Synthesis (Eds: Weinheim, (2003).
- [80] F. Endres, S. Zein El Abedin, Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 2101– 2116, (2006).
- [81] J. D. Tubbs, M. M. Hoffmann, J. Solution Chem 33, 381–394, (2004).
- [82] D. Bankmann, R. Giernoth, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 51, 63–90, (2007).
- [83] S. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidis ˇ, P. J. Dyson, J.B. Phys. Chem. 111, 352–370, (2007).
- [84] T. Kçddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, ChemPhysChem 7, (2006)
- [85] G. R. Desiraju, T. Steiner in The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [86] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, Nature, 439, 831–834, (2006).
- [87] P. Wasserscheid, Nature, 439, 797, (2006).
- [88] K. B. Lipkowitz, R. Larter, &T. Cundari, Atomistic simulations of ionic liquids, Hoboken,(eds) (2009).
- [89] Jean-Louis Rivail, Livre " Eléments de Chimie quantique a l'usage des chimistes". Deuxième édition, 15, rue Malebranche, 75005 Paris, (1999).



Chapitre II :

Application

Introduction :

Les spectroscopies vibrationnelles incluent plusieurs techniques différentes, les plus importants sont : le moyen infrarouge (IR), le proche infrarouge et la spectroscopie RAMAN. Les deux techniques, infrarouge et la spectroscopie RAMAN fournissent les caractéristiques vibrationnelles fondamentales qui sont employées pour l'élucidation de la structure moléculaire.

Dans ce chapitre, on va étudier les caractéristiques vibrationnelles de liquide ionique dicationique par spectroscopie FT-RAMAN qui ont été enregistrés et analysés dans la gamme spectrale de 3600 à 0 cm^{-1} et FTIR/ATR dans la gamme spectrale 4000-600 cm^{-1} , puis les deux spectres IR et RAMAN du liquide ionique ont été calculés par logiciel Gaussien . Enfin, on compare les résultats expérimentaux et théoriques.

II.1. Liquides ioniques à base d'imidazolium :

Les liquides ioniques à base de sels d'imidazolium sont une classe très importante de composés, compatibles avec de nombreuses réactions organiques et largement employés dans la synthèse organique en tant que solvants, catalyseurs ou ligands. En particulier, les liquides ioniques peuvent être récupérés à la fin de la réaction. Les sels d'imidazolium présentent également des propriétés d'organisation intéressantes, aussi bien en phase solide, liquide et en solution.

Les sels d'imidazolium sont la classe la plus importante et la plus étudiée parmi les liquides ioniques. L'imidazolium est un noyau aromatique hétérocyclique à cinq chaînons dont la charge positive est délocalisée sur les cinq atomes du cycle [01]. Il possède deux atomes d'azote en positions 1 et 3, ce qui permet de les fonctionnaliser et de modifier leurs propriétés, par le simple changement du groupement latéral.

La synthèse des sels d'imidazolium a été bien établie, mais la protonation et la quaternisation du noyau imidazole sont les méthodes les plus utilisées pour le cation imidazolium, combinées à la métathèse d'anions [02], [03].

La protonation est une méthode utilisée pour la synthèse des liquides ioniques protiques. L'ajout d'un acide à une solution d'imidazoles N-1 substitués conduit directement à l'obtention des sels d'imidazolium souhaités (schéma(II.1)).

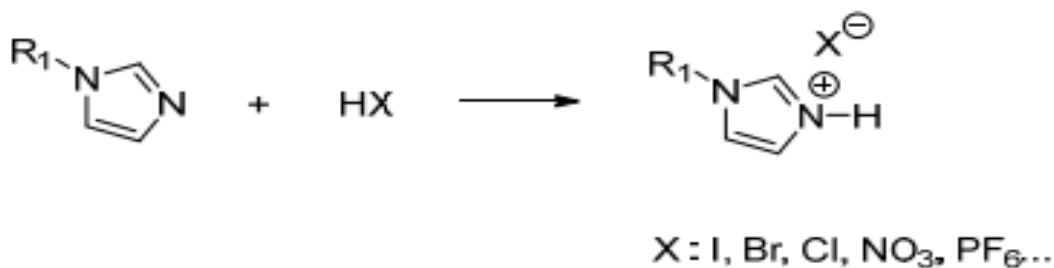


Schéma (II.1) : Préparation de sels d'imidazolium protiques.

II.1.1. Définition des échantillons et protocole de synthèse :

D'une façon générale, le mode réactionnel fait intervenir une réaction de quaternisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure.

II.1.1.1. Mode opératoire : iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium :

Dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et le 1-2- diiodométhane (5.07ml, 50 mmol) ont été dissous dans le toluène (15 ml) et le mélange a été agité à 70°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel a été évaporé sous vide et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). L'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium solide jaunâtre (13.20g, 31.86 mmol) a été obtenu avec un rendement de 73%. [04]

II.1.1.2. Réaction :

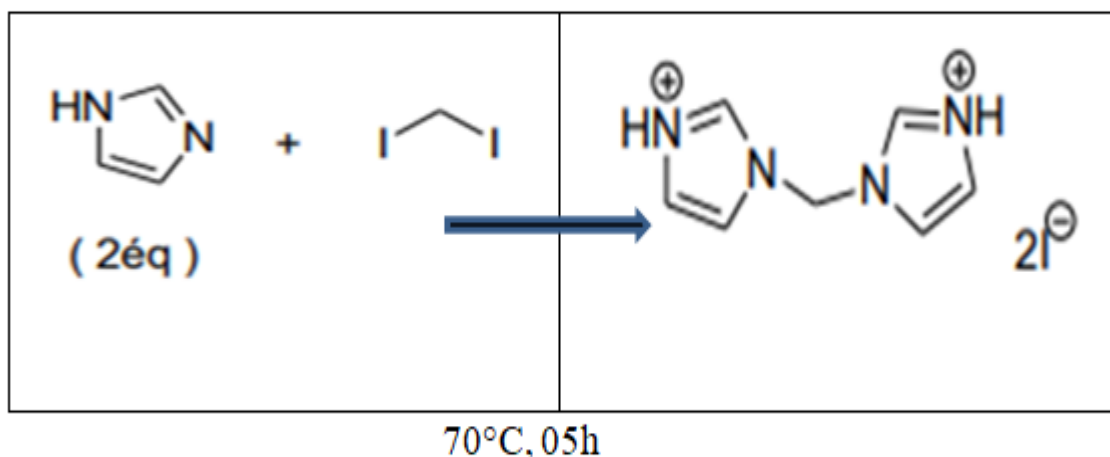
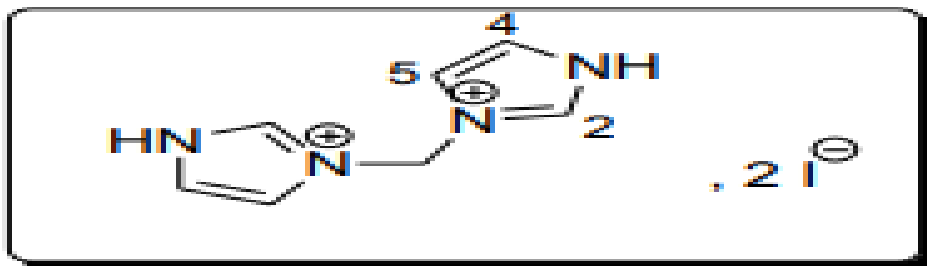


Schéma (II.2) : Synthèse d'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium.



Rdt (%) :73

Aspect physique : solide jaune

T_f [°C]:265

II.1.2.Résultats de mesures de spectroscopie vibrationnelle :

II.1.2.1.Mesure FTIR.ATR :

II.1.2.1.1. Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

II.1.2.1.2. Fonctionnement du spectromètre FTIR :

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure (II.1)) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
 - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

• Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

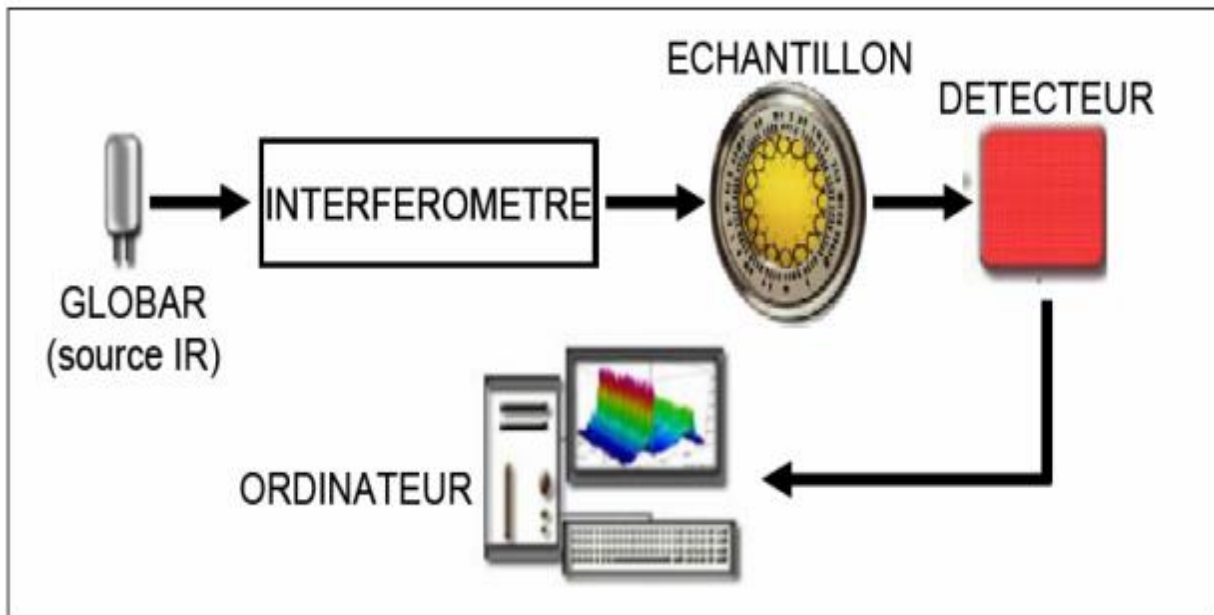


Figure (II.1) : le principe d'un spectromètre FT-IR .

II.1.2.1.3. Génération du spectre FTIR :

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes :

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon.
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
- 3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations postFourier.
- 4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.

II.1.2.1.4. Avantages de la spectroscopie FTIR :

- Rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de $800-8000\text{ cm}^{-1}$ de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.

- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.

- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre.

II.1.2.1.5. Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR :

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon.

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.

II.1.2.1.6. Cas de l'ATR FTIR :

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur (la figure (II.02)).

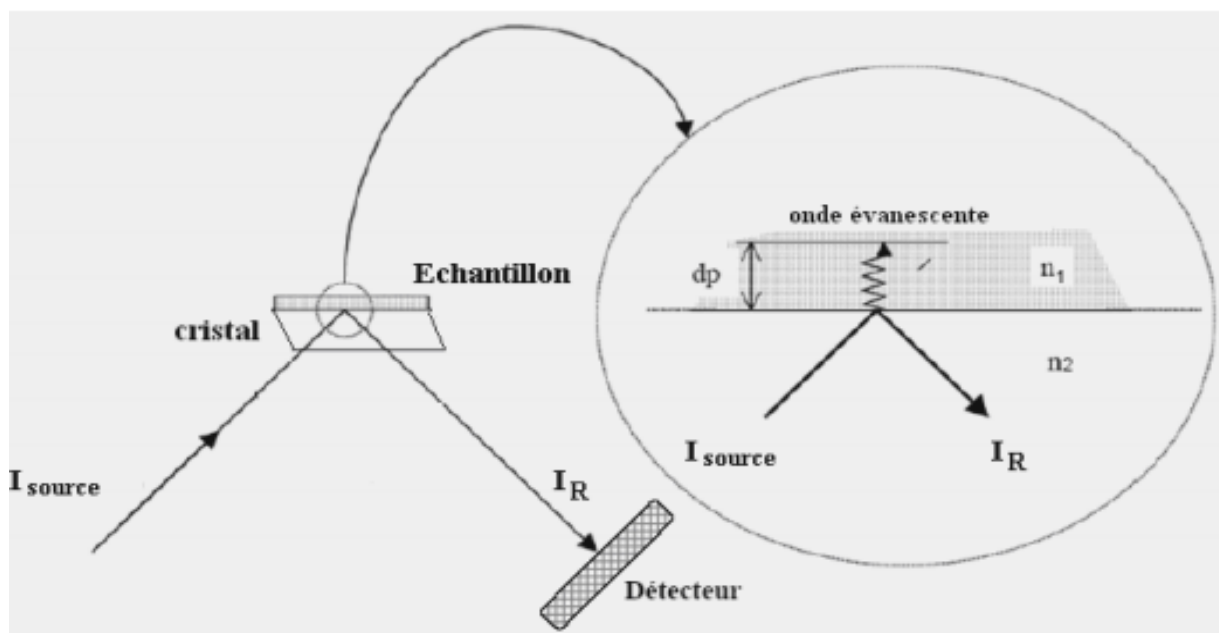


Figure (II.02) : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1).

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité $I(\text{source})$ traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

L'intensité de la lumière réfléchiée I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchiée par un matériau non absorbant pris comme référence.

La réflectance R est $R=I_R/I_0$ (% R : Pourcentage de réflexion).

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (Figure (II.03)).

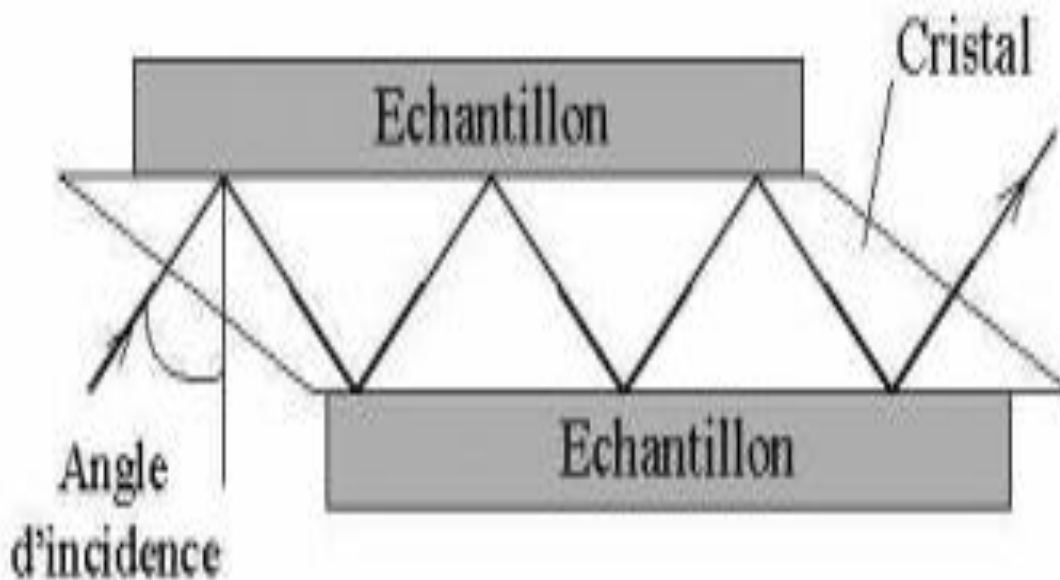


Figure (II.03): Cristal multi-réflexions.

La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de

pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

- Les solides pouvant être aisément étudiés sont :
 - les matières plastiques,
 - les peintures,
 - les adhésifs,
 - les solides pâteux.
- Les liquides les plus fréquemment étudiés sont :
 - les solutions aqueuses,
 - les liquides visqueux,
 - les liquides très absorbants,
 - les solutions biologiques.

II.1.2.1.7 .Avantages de cette technique :ATR

- préparation de l'échantillon minimale,
- nettoyage de l'accessoire simple et rapide,
- possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes,
- cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...). [05]

II.1.2.1.8 .Dispositif expérimental (FTIR/ATR) :

Les spectres de la réflexion totale à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR / FTIR) ont été réalisés par M. MOUMENE T [06] avec un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specas Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument.



Figure (II.04) : Un spectromètre FTIR-ATR Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI).

II.1.2.2. Mésures RAMAN :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur le principe d'interaction inélastique photons-matière (effet Raman). Elle consiste en l'étude des variations d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé.

II.1.2.2.1. Dispositif expérimental (FT-RAMAN) :

Les mesures de FT-RAMAN ont été réalisées par M. MOUMENE T. [06] dans le centre de recherche d'Agronomie de WALLONIE en Belgique (CRA-WALLONIE).

Les Spectres ont été acquis sur un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker. Cet appareil est équipé d'un laser avec un signal de sortie à 1064 nm ($9398,5 \text{ cm}^{-1}$). Le maximum de la puissance du laser est de 1,5 W. L'accessoire de Mesure est pré-aligné, seul l'axe Z de la lumière diffusée est réglé pour définir l'échantillon dans la position appropriée en ce qui concerne le point local. Le spectromètre RAM II est équipé avec un réservoir d'azote liquide pour refroidir le détecteur Ge.

Les spectres FT-RAMAN [$3600-0 \text{ cm}^{-1}$] ont été acquis avec une résolution de 1 cm^{-1} en faisant 128 scans pour chaque spectre.

Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour la manipulation d'acquisition spectrale et de transformation.



Figure (II.05) : Un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker.

II.2.Calcul des spectres théoriques :

II.2.1.Hypothèses de base :

La synthèse du liquide ionique (IL) iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium est rapportée ici. Le produit a été caractérisé par des méthodes spectroscopiques et analytiques telles que FTIR-ATR , RAMAN, Avec l'étude expérimentale, ce composé a été étudié par calcul au niveau de théorie B3LYP / 3-21G en utilisant logiciel Gaussian. À partir de ces calculs, des géométries optimisées, des paramètres moléculaires et des spectres vibrationnels de l'IL ont été calculés. De plus, les fréquences calculées sont comparées aux fréquences expérimentales.

II.2.1.1.Méthode de calcul :

Nous avons appliqué la méthode DFT pour optimiser et calculer les propriétés moléculaires du composé synthétisé. Tous les calculs ont été effectués en utilisant les programmes Gaussian. Pour la DFT, la fonction d'échange à trois paramètres de Becke a été utilisée en combinaison avec la fonctionnelle de corrélation Lee – Yang – Parr (B3LYP) avec un ensemble de base (3-21G). Après les procédures d'optimisation, des calculs de fréquence ont été effectués pour extraire les modes vibrationnels.

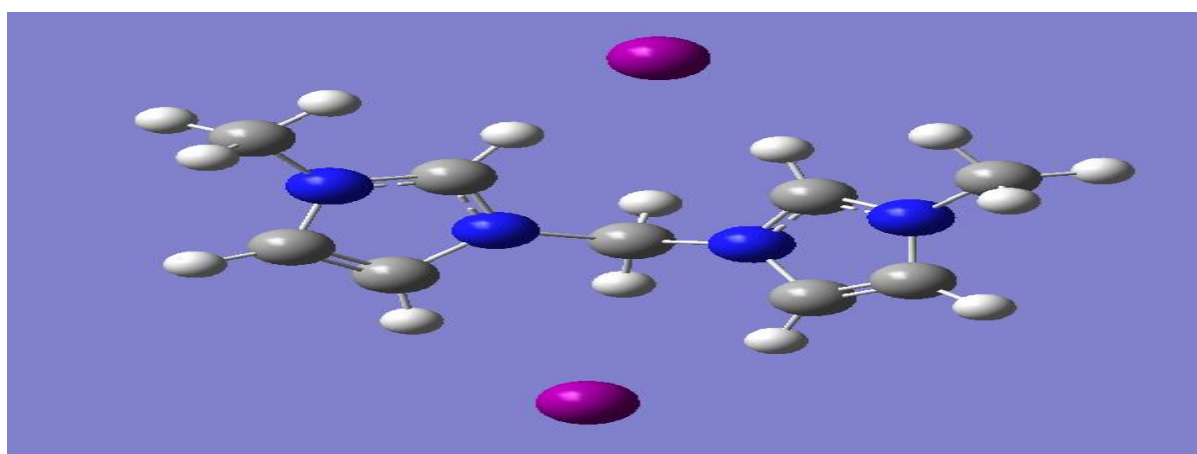
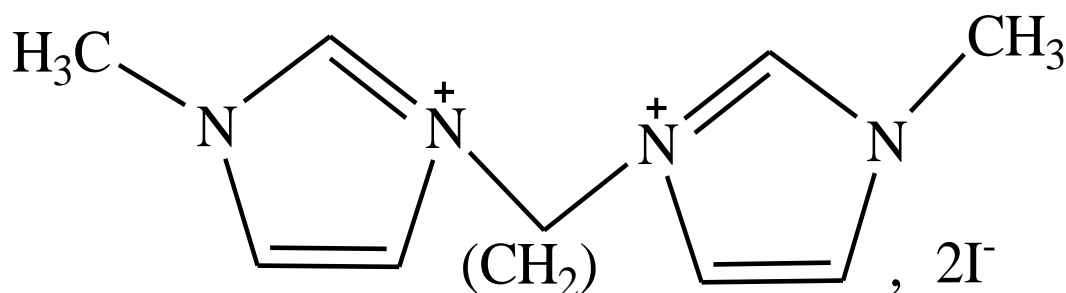
II.2.1.2. Choix de la fonctionnelle :

Les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

II.2.2. Spectre IR :

L'étude théorique DFT des modes des vibrations de $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ a été réalisée avec la fonctionnelle B3LYP et la base 3-21G(d,p). La molécule possède 29 atomes ce qui nous mène à calculer 81 modes ($29 \times 3 - 6 = 81$). Le calcul des fréquences des modes de vibration a été précédé par le calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire. Ce calcul est impératif dans l'ensemble des calculs quantiques et a pour but de positionner la molécule au minimum d'énergie dans son potentiel moléculaire.

Le calcul de optimisation de géométrie moléculaire, de cette liquide ionique ont été réalisés par la B3LYP à la base 3-21G(d,p).



Les atomes (H : en blanc, C : gris, N : bleu, I : violet)

Figure (II-6): Représentation schématique de la molécule $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$

Dans les figures (II.7), on présente les spectres de IR de échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$) par logiciel Gaussian dans les régions spectrales $3500-0\text{ cm}^{-1}$.

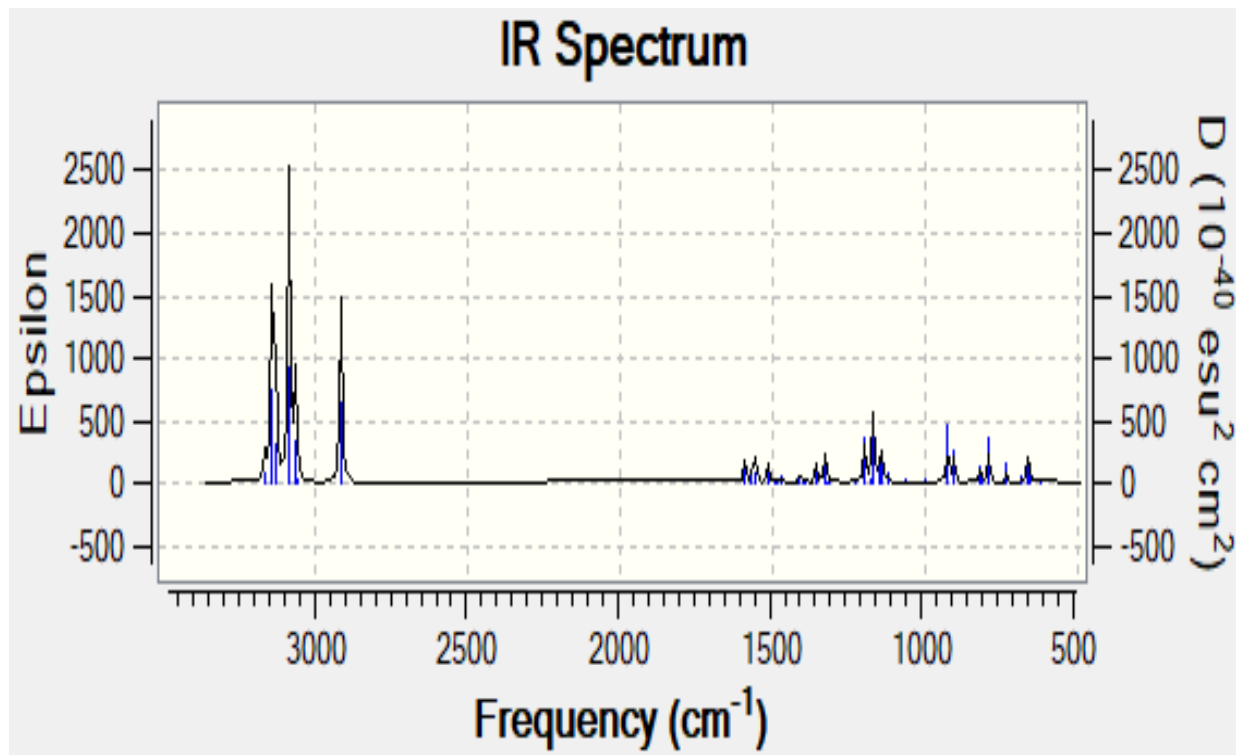


Figure (II-7): spectre d'IR théorique de ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$) .

II.2.3.Spectre RAMAN :

Dans les figures (II.8), on présente les spectres de RAMAN de échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$) par logiciel Gaussian dans les régions spectrales $3500-0\text{ cm}^{-1}$.

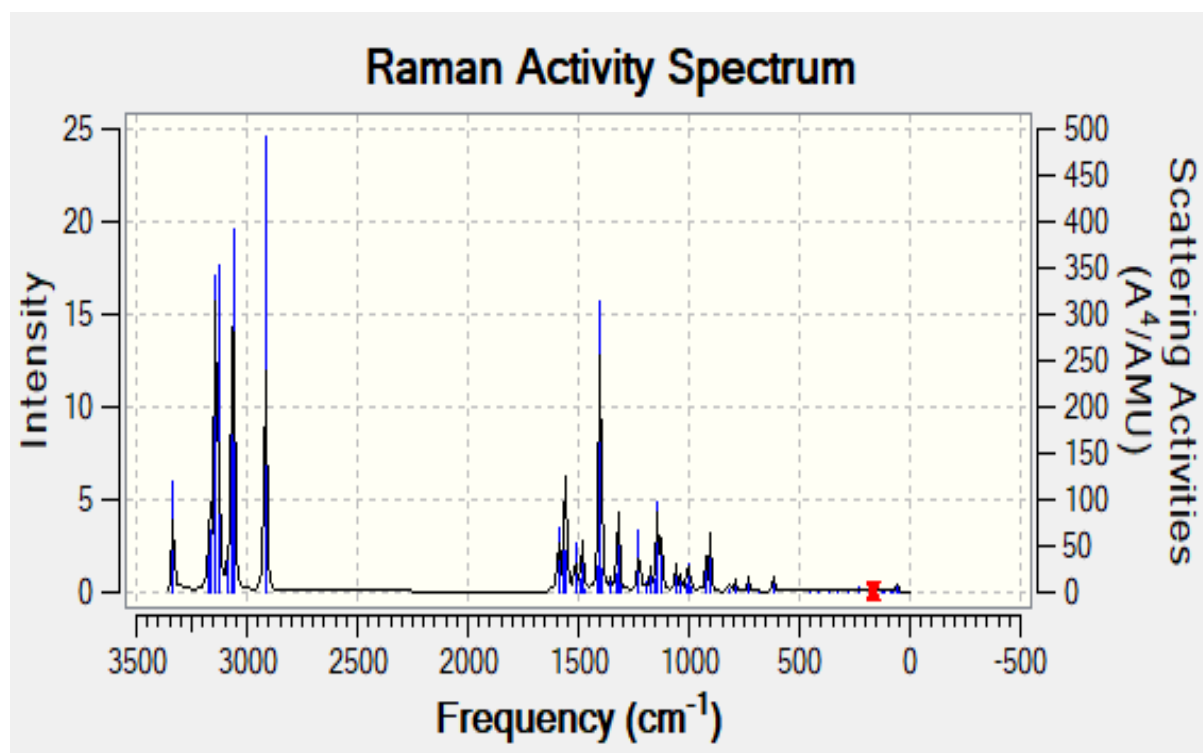


Figure (II-8): Spectre RAMAN théorique de $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$.

II.3.Résultats et discussion :

II.3.1. Étude en spectroscopies vibrationnelles à température ambiante :

II.3.1.1. Étude en spectroscopie FTIR-AIR des liquides ioniques $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ à température ambiante :

Dans les figures (II.09), (II.10), (II.11) et (II.12) on présente les spectres de FTIR/ATR de échantillon $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans les régions spectrales $4000-600\text{ cm}^{-1}$, $900-600\text{ cm}^{-1}$, $1700-900\text{ cm}^{-1}$ et $3600-2800\text{ cm}^{-1}$ respectivement, et dans le tableau (II.01) Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$.

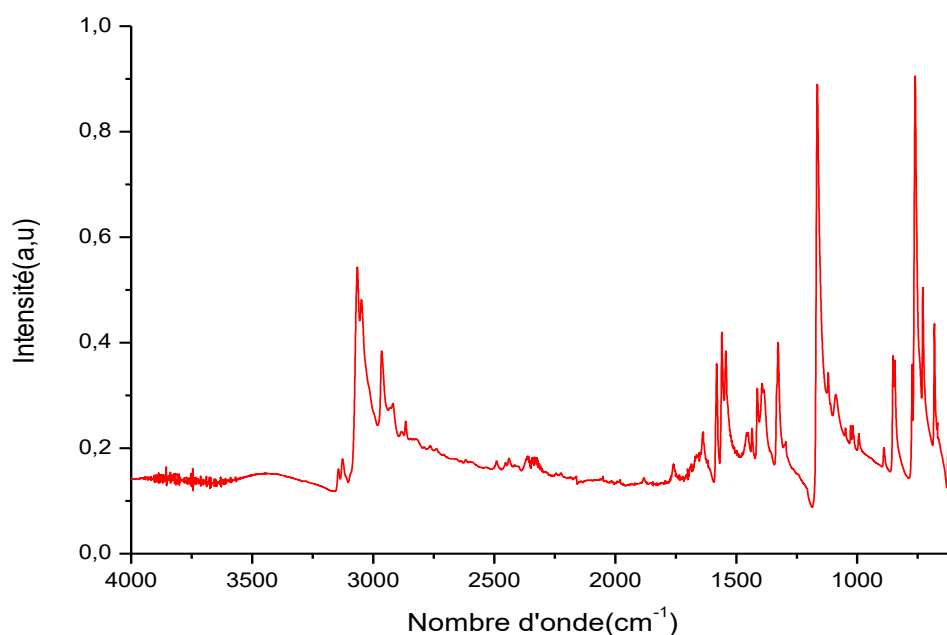


Figure (II.09) : Spectre FTIR-ATR du $[M(CH_2)IM^{2+}][2\Gamma]$ dans la zone spectrale 4000- 600 cm^{-1} .

II.3.1.1.1. Région 900-600 cm^{-1} :

Dans la zone 700-600 cm^{-1} , on observe un triplé bien résolu et une forte intensité (607, 613 et 622 cm^{-1}), et on note une intensité plus importante pour le mode à 681 cm^{-1} .

Dans la zone 900-700 cm^{-1} , Dans une première zone spectrale 780-715 cm^{-1} , on observe un large triplet avec un pic prédominant à 760 cm^{-1} avec un épaulement à 741 cm^{-1} (729, 760 et 773 cm^{-1}).

Puis dans la zone 900-780 cm^{-1} , on notera un doublet à 845 et 852 cm^{-1} .

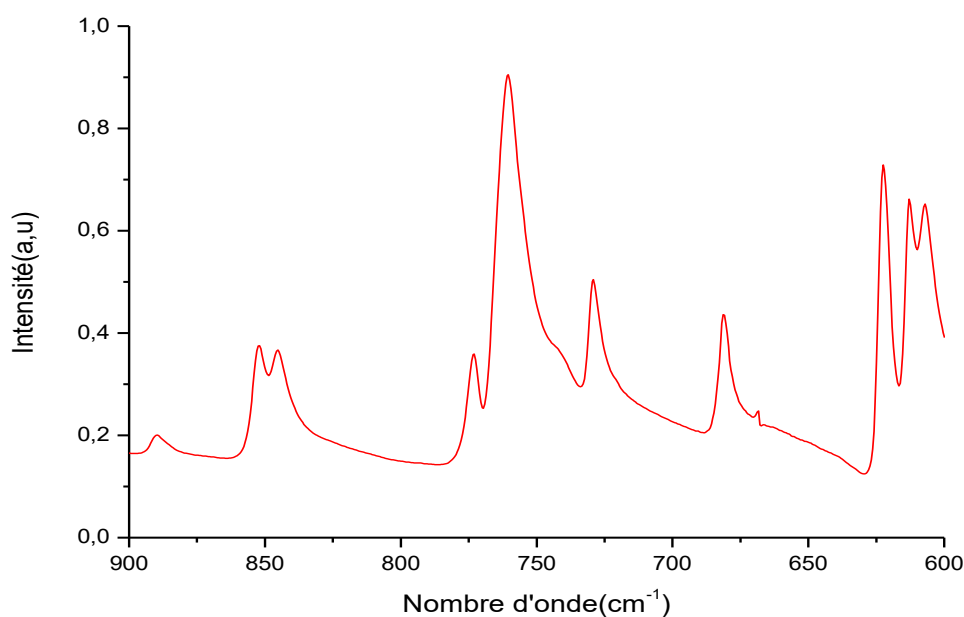


Figure (II.10): Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale $900-600\text{ cm}^{-1}$.

Tableau (II.01) FTIR-ATR : Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour l'échantillon $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$. (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

$[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$	ASSIGNEMENT	Réf.
607 (s)	ω (N-H) / $CH_3(N)CN$ Str	[7,8]
613 (s)	ω (N-H) / $CH_3(N)CN$ Str	[7,8]
622 (s)	ω (N-H) / $CH_3(N)CN$ Str	[7,8]
668 (vw)	ω (N-H) / $CH_3(N)CN$ Str	[7,8]
681 (m)	ω (C-H)+ ω (N-H)	[7]
729 (m)	anion interaction	
741 (sh)	$CH_2(N)/CH_3(N)CN$ bend	
760 (s)	δ HCCH / Ring HCCH asym bend	[10,9]
773 (w)	ν (N-C)	[7]
845 (m)	$NC(H)N$ bend/ CCH bend	[8]
852 (m)	$NC(H)N$ bend/ CCH bend	[8]
889 (w)	$\rho_{as}(CH_2)$	[11]
993 (vw)	$\rho_{as}(CH_2)$	[11]
1014+1018 (vw)	ν (C-C)	[7]
1027 (vw)	ν (C-C)	[7]
1048 (vw)	CH_3N Str/ CH_2N Str.	[9]
1089 (vw)	CC Str	[8]
1109 (vw)	CC Str / δ CH	[8,10]

1119 (w)	CC Str / δ CH	[8,10]
1164 (s)	Ring asym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str/CC Str	[9]
1295 (vw)	$\nu(\text{C}-\text{C})$	[7]
1327(m)+1332(sh)	$\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})$ CN str	
1385 (w)	$\rho(\text{N}-\text{H})$	[7]
1393 (w)	$\rho(\text{N}-\text{H})$	[7]
1412 (w)	$\rho(\text{N}-\text{H})$	[7]
1434 (w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{Str}/\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH}$ sym bend/ $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}$ HCH bend	[9]
1457 (vw)	$\delta(\text{CH}_2) / \text{CCH}$ HCH asym bend	[12,8]
1543 (m)	$\nu(\text{N}=\text{C})$	[7]
1555(sh)+1559(m)	$\nu(\text{N}=\text{C})$	[7]
1577(w)+1580(w)+1590(w)	asym Str $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[9]
1637 (w)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[12]
1665 (w)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[12]
1690 (vw)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[12]
1759 (vw)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	[12]
2864 (w)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[12]
2883 (w)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[12]
2918 (w)+2925 (w)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[12]
2963 (m)	CH_2HCH asym Str	[9]
3023 (sh)	$\nu(\text{C}-\text{H})$	[7]
3048 (s)	$\nu(\text{C}-\text{H})$	[7]
3095 (sh)+3108 (sh)	$\nu(\text{C}-\text{H}) / \nu\text{CH}$	[7,10]
3126 (w)	$\nu(\text{C}-\text{H})$	[7]
3144 (w)	C-H Str	[9]

II.3.1.1.2. Région 1700-900 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale, on observe un spectre riche en pics. et on note une intensité plus importante pour le mode à 1164 cm^{-1} .

Dans la zone 1400-1300 cm^{-1} , on note un pic imposant à 1327 cm^{-1} . Et entre 1700 et 1360 cm^{-1} , qui semble le mieux interagir avec son cation, on note cinq pics à 1385, 1393, 1412, 1434 et 1457 cm^{-1} . Dans la zone des 1500 cm^{-1} on remarque 5 pics assez imposants.

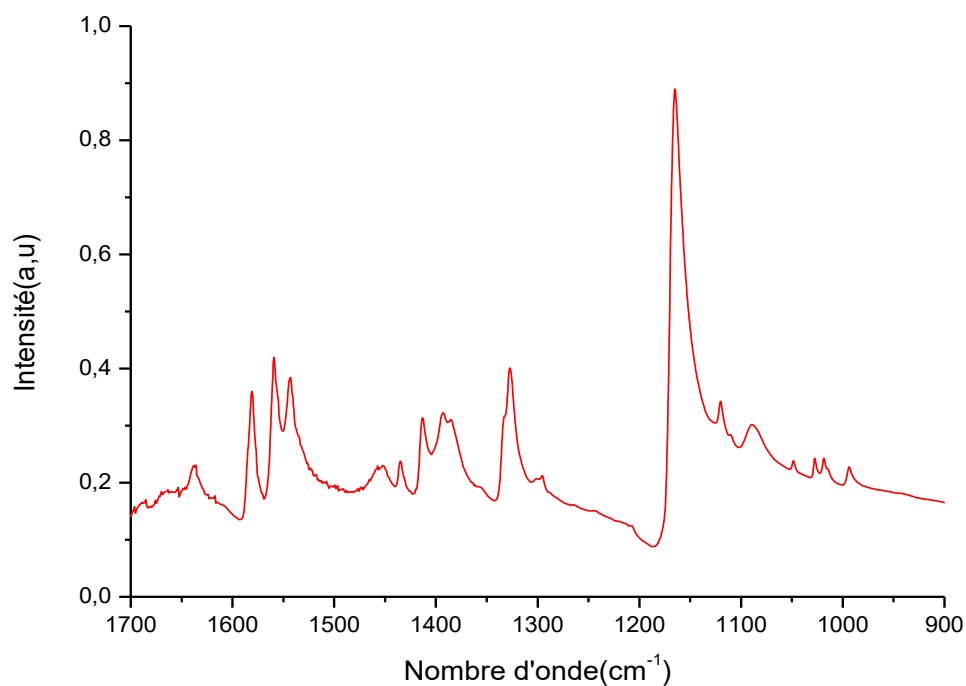


Figure (II.11): Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale 1700-900 cm^{-1} .

II.3.1.1.3. Région 3600-2600 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés aux vibrations de valences des liaisons C-H. on note des pics à fortes intensités dans la zone 3050-2850 cm^{-1} . Les $\nu(C-H)$ sont les plus intenses dans cette zone spectrale à 3048 cm^{-1} .

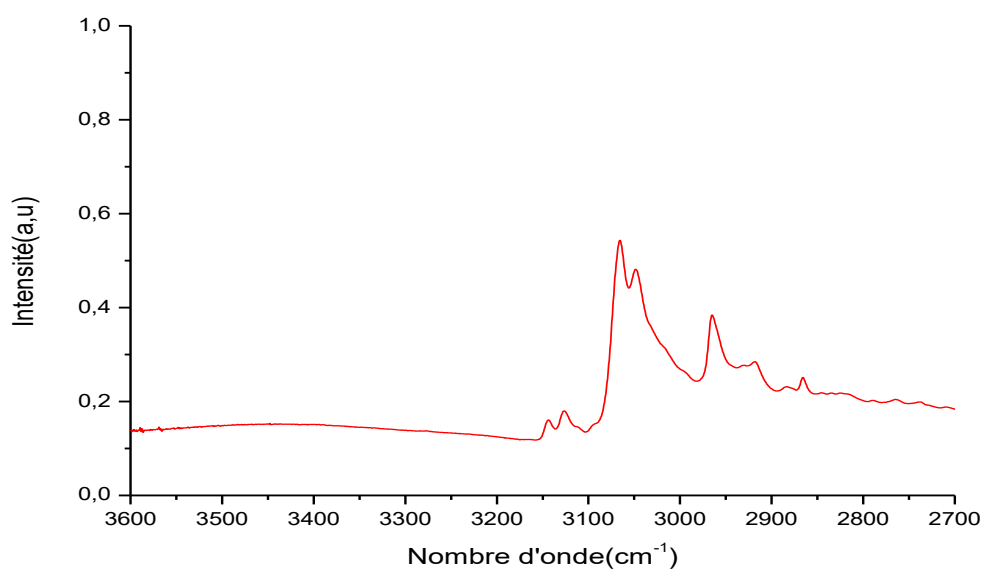


Figure (II.12): Spectre FTIR/ATR du ([M(CH₂)IM²⁺][2Γ⁻]) dans la zone spectrale 3600-2800 cm⁻¹.

II. 3.1.2. Étude en spectroscopie FT-RAMAN des liquide ioniques ([M(CH₂)IM²⁺][2Γ⁻]) à température ambiante :

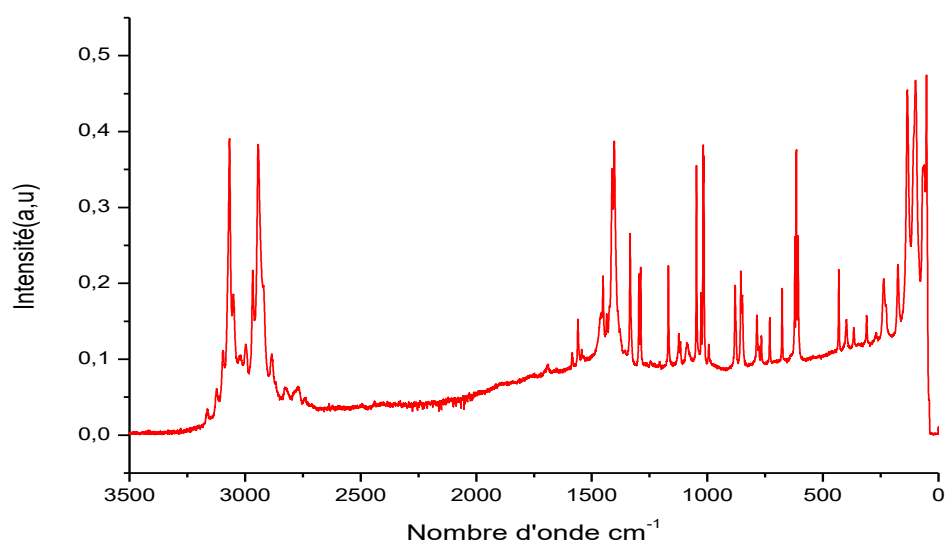


Figure (II.13): Spectre FT-RAMAN du ([M(CH₂)IM²⁺][2Γ⁻]) dans la zone spectrale 3500-0 cm⁻¹.

Dans les figures (II.13), (II.14), et (II.15) on présente les spectres de FT-RAMAN de l'échantillon $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans les régions spectrales $3500-0\text{ cm}^{-1}$, $1700-0\text{ cm}^{-1}$ et $3500-2800\text{ cm}^{-1}$ respectivement, et dans le tableau II.2 Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$.

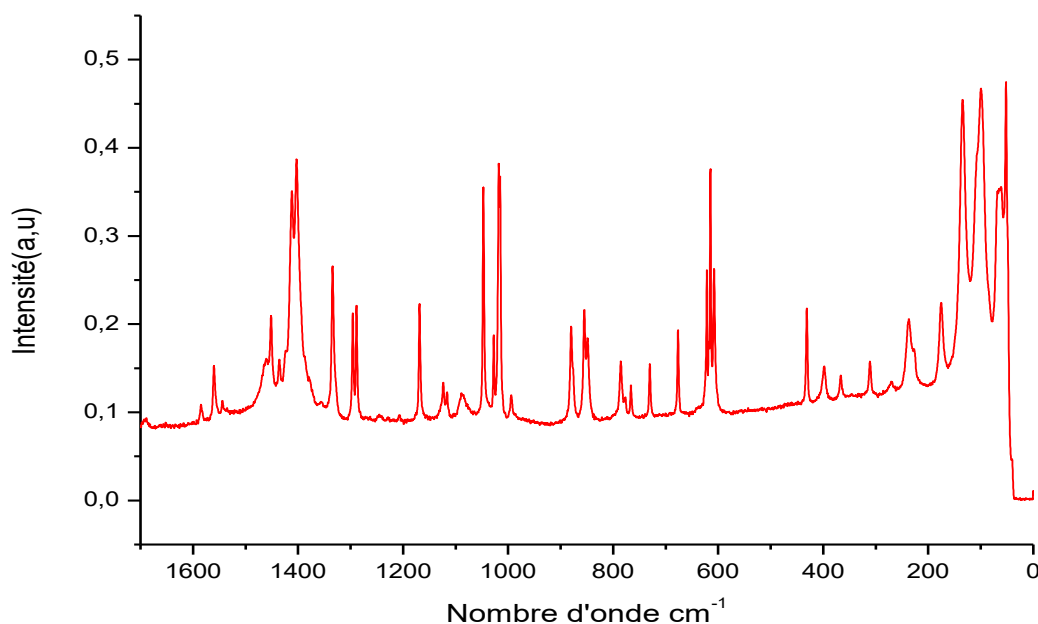


Figure (II.14) : Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale $1700-0\text{ cm}^{-1}$.

II. 3.1.2. 1. Région $200-0\text{ cm}^{-1}$:

Les bandes apparaissant dans cette zone correspondent aux vibrations inter et intramoléculaires. Nous observons une forte interaction avec la présence de modes vibrationnels suivant : $52, 65, 135\text{ cm}^{-1}$ assignés aux interactions intermoléculaires et $100, 110\text{ cm}^{-1}$ aux interactions intramoléculaires. Certains de ces modes ont des intensités importantes comparativement aux autres modes figurant sur le spectre complet.

Le pic à 175 cm^{-1} assigné à ω (N-C) semble de son côté beaucoup plus intense. Dans la zone $200-0\text{ cm}^{-1}$, cette anion a un comportement vibratoire particulier ce qui dénote une forte sensibilité dans cette région spectrale.

Tableau (II.02) Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$). (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

$[M(CH_2) IM^{2+}][2I^-]$	ASSIGNEMENT	Ref.
52 (s)	Intermolecular vibration	[16]
65 (m)	Intermolecular vibration	[16]
100(m)+110(sh)	Intramolecular vibration	
135 (w)	Intermolecular vibration	[16]
175 (w)	$\omega(N-C)$	[7]
230 (w)	$\omega(N-C)$	[7]
238 (w)	$\omega(N-C)$	[7]
272 (vw)	$CH_3(N)$ CH bond	
311 (vw)	$CH_2(N)/CH_3(N)$ CH bend	[9]
366 (w)	δ (NC)	[9]
398 (vw)	$CH_2(N)$ and $CH_3(N)$ CH bond, CH_3 bend	[9]
431 (w)	$CH_2(N)$ and $CH_3(N)$ CH bond, CH_3 bend	[9]
608(m)+615(m)+617(sh)+622(m)	$w(N-H)/\nu_{ip}(N-CH_3)$	[7,12]
677 (w)	$CH_2(N)/CH_3(N)$ CN Str	[9]
730 (m)	$CH_2(N)/CH_3(N)$ CN Str	
766 (vw)	$\omega(CH_2)$ rocking	[14]
776 (vw)+786 (w)	$\nu(N-C)$	[7]
848 (w)+854 (w)	NC(H)N end /CCH end	[8]
876(sh) +880(w)	NC(H)N end /CCH end	[8]
994 (vw)	$\rho_{as}(CH_2)$	[11]
1015 (m)+1018 (m)	$\nu(C-C)$	[7]
1027 (w)	$\nu(C-C)$	[7]
1047 (w)	$\nu(C-C)$	[7]
1116(w) + 1124 (w)	CC Str	[8]
1168 (w)	Ring asym Str $CH_2(N)$ and $CH_3(N)$ CN Str	
1288 (w)+1296 (w)	$\rho(C-H)$	[7]
1334 (w)	$CH_3(N)$ CN Str	
1402 (m)+1412 (m)+1425 (w)	$CH_2(N)/CH_3(N)$ CN Str	
1436 (w)	$\delta(CH_2)$	[12]
1451 (vw)	$\delta(CH_2)$	[12]
1461 (sh)	$CH_3(N)$ HCH sym bend	[9]
1543 (vw)	$\nu(N=C)$	[7]
1560 (vw)	$\nu(N=C)$	[7]
1585 (vw)	$CH_2(N)/CH_3(N)$ CN Str	
2825 (vw)	$\nu_s(CH_2)$	[16]
2863 (sh)	$\nu_{as}(CH_2)$	[12]
2884 (w)	$\nu_{as}(CH_2)$	[12]
2920 (m)	$\nu_{as}(CH_2)$	[12]
2943 (s)	$\nu_s(CH_3)$	[11]
2967 (m)	$\nu_{as}(CH_3)$	[11]
2995 (w)	$\nu_{as}(CH_3)$	[11]
3023 (vw)	C-H Str / $\nu(C-H)$	[14,7]
3050 (m)	$\nu(C-H)$	[7]
3068 (s)	C-H Str	[9]
3095 (vw)	$CH_3(N)$ HCH asym Str	[8]
3124 (vw)	C-H Str	[9]
3162 (vw)	C-H Str	[9]

II. 3.1.2. 2. Région 1600-200 cm^{-1} :

Les bandes apparaissant dans cette zone sont dominées par la contribution de anion, pour le mode à 175 cm^{-1} , on observe un doublet bien résolu aux fréquences Raman 230 et 238 cm^{-1} . Par contre dans la zone spectrale $450\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$, On observe que 3 pics de très faibles intensités à 272 , 311 et 366 cm^{-1} . On remarque également un pic au voisinage de 400 cm^{-1} avec une très faible intensité.

Dans la zone $900\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, On remarque également la présence d'un quadruplet à 608 , 615 , 617 et 622 cm^{-1} d'intensité importante, et on note trois doublets d'intensité moyenne à 776 et 786 cm^{-1} , 848 et 854 cm^{-1} et enfin 876 et 880 cm^{-1} .

Dans la zone $1700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, On observe un doublet plus intense à 1288 et 1296 cm^{-1} .

Dans la zone $1700\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, seul le pic à 1402 cm^{-1} semble se particulariser par une intensité importante par rapport aux fréquences voisines. On observe également un unique pic d'intensité faible à 1451 cm^{-1} .

II. 3.1.2. 3. Région 3200-2800 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés the alkyl C-H stretching région. On observe que de nombreux pics à fortes intensités dans une large gamme spectrale zone $3200\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$. On dénombre 13 pics.

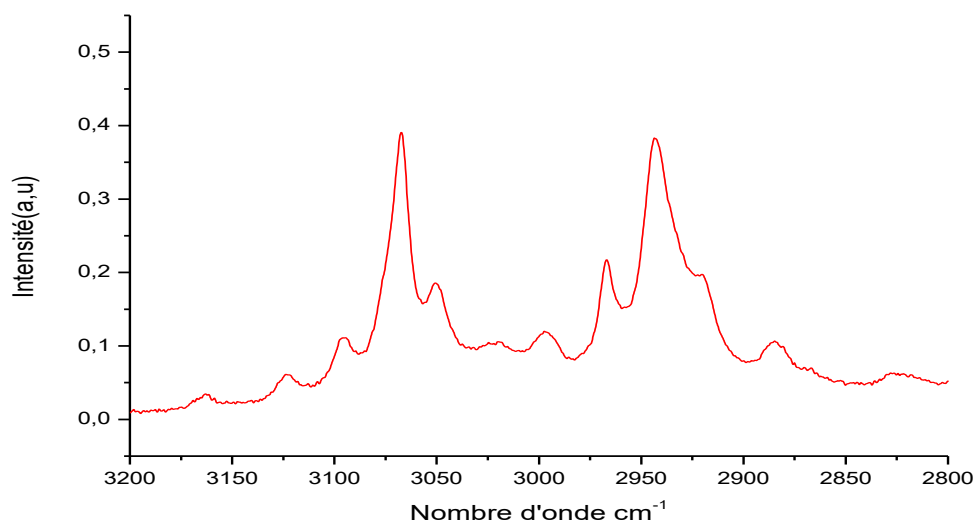


Figure (II.15) : Spectre FT-RAMAN du $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-])$ dans la zone spectrale $3200\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$.

II.3.2. Étude en spectroscopies vibrationnelles par logiciel Gaussian :

II.3.2.1. Étude en spectroscopie IR des liquides ioniques ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) :

Dans les figures (II.16), (II.17), (II.18) et (II.19) on présente les spectres de IR de échantillon ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) dans les régions spectrales $3500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ et $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ respectivement, et dans le tableau II.01 Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) .

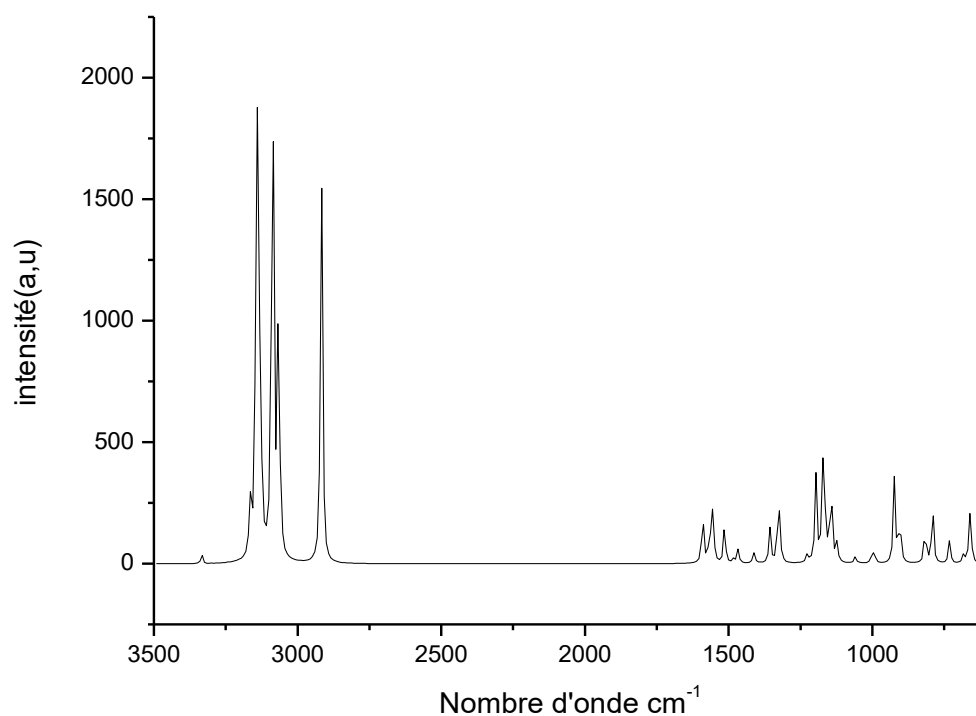


Figure (II.16) : Spectre IR du ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) dans la zone spectrale $3500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

II.3.2.1.1. Région $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$:

Dans la zone $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, les comportements de vibration de l'interaction d'anions cations ont été observée .on observe un quadruplet bien défini assez homogène en intensité aux fréquences suivantes ($617, 619, 655$ et 661 cm^{-1}), et on note une bonne intensité pour le mode à 790 cm^{-1} .

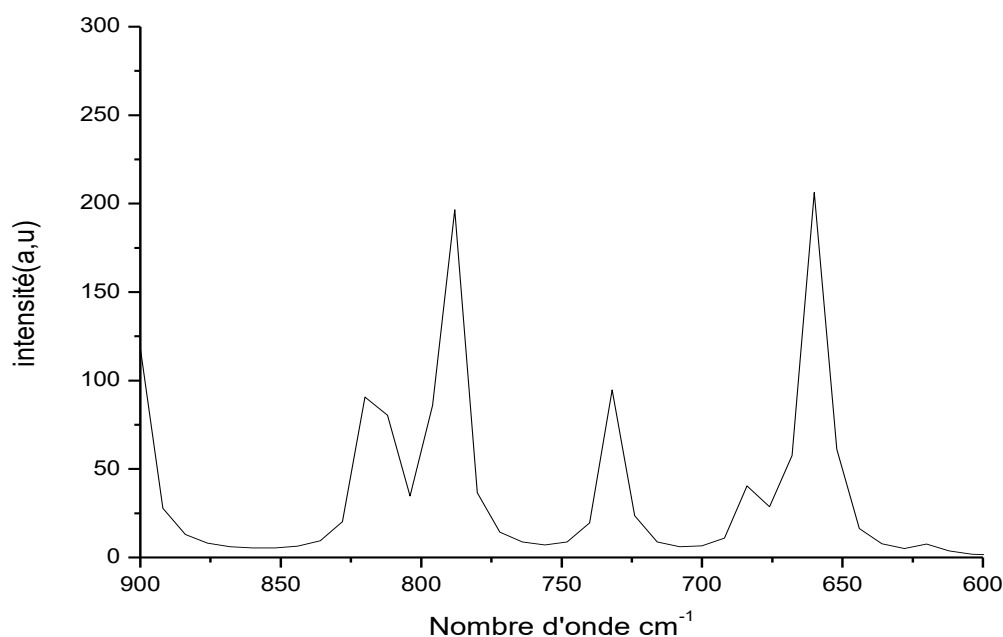


Figure (II.17) : Spectre IR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2\Gamma])$ dans la zone spectrale 900- 600 cm^{-1} .

II.3.2.1.2. Région 1700-1000 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale, on observe un spectre riche en pics. On observe cinq pic 904 , 923 , 987, 996 et 1004 assignés aux contributions de $\rho_{as}(CH_2)$, et on note une intensité importante pour le mode à 1169 cm^{-1} .

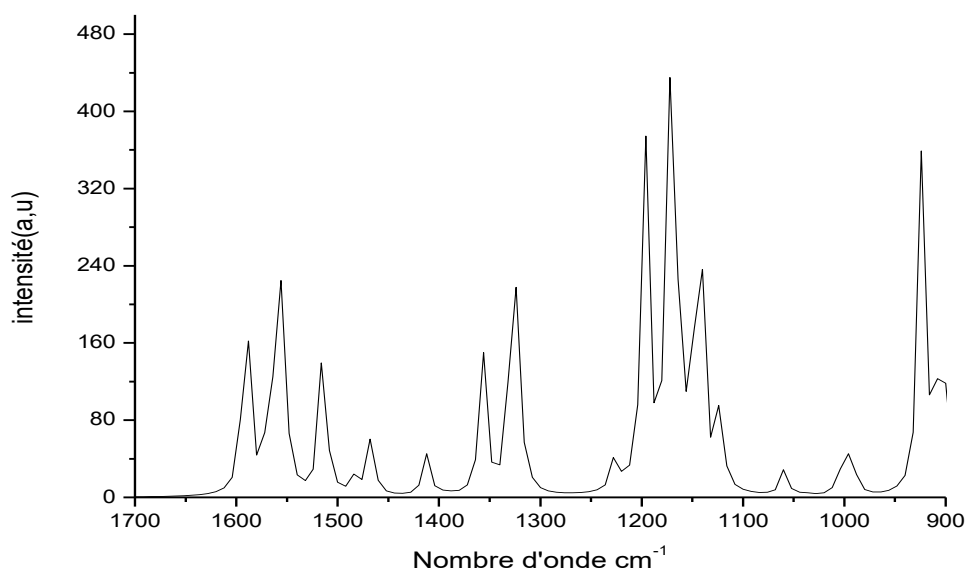


Figure (II.18) : Spectre IR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2\Gamma])$ dans la zone spectrale 1700- 1000 cm^{-1} .

II.3.2.1.3. Région 3500-2800 cm^{-1} :

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés aux vibrations de valences des liaisons C-H. on note de nombreux pics à fortes intensités dans une large gamme spectrale zone 3150-2900 cm^{-1} . Les $\nu(\text{C-H})$ sont les plus intenses dans cette zone spectrale à 3087 cm^{-1} et 3142 cm^{-1} . Et on observe des pics avec des intensités très faibles : 3146, 3165, 3168 et 3333 cm^{-1} .

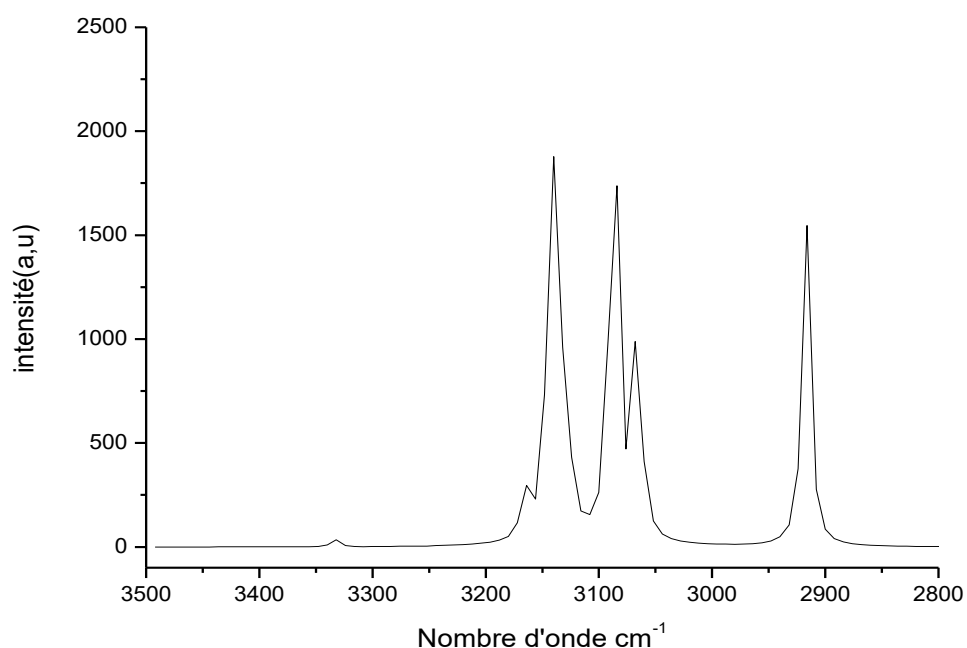


Figure (II.19) : Spectre IR du $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-])$ dans la zone spectrale 3500- 2800 cm^{-1} .

Tableau (II.03) : Les bandes FTIR/ATR et IR par Gaussian observées et leur assignation pour l'échantillon $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-])$. (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; ν = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

$[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ Expé	ASSIGNEMENT	Réf.	Par Gaussian	ASSIGNEMENT
607 (s)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[7,8]		
613 (s)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[7,8]	617(vw)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str
622 (s)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[7,8]	619(vw)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str
668 (vw)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str	[7,8]	655(vw)+661(w)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str
681 (m)	$\omega(\text{C-H}) + \omega(\text{N-H})$	[7]	681(vw)	$\omega(\text{C-H}) + \omega(\text{N-H})$
729 (m)	anion interaction		731(w)	CH_2N Str

741 (sh)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN bend			
760 (s)	δHCCH / Ring HCCH asym bend	[10,9]		
773 (w)	v(N-C)	[7]		
			790(m)	Ring HCCH asym bend
			818(vw)	NC(H)Nband/CCHband
845 (m)	NC(H)Nband/CCHband	[8]		
852 (m)	NC(H)Nband/CCHband	[8]		
889 (w)	ρ _{as} (CH ₂)	[11]	904(w)+923(m)	ρ _{as} (CH ₂)
			987(vw)	ρ _{as} (CH ₂)
993 (vw)	ρ _{as} (CH ₂)	[11]	996(w)+1004(vw)	ρ _{as} (CH ₂)
			1007(vw)	C-N sym str
1014+1018 (vw)	v(C-C)	[7]		
1027 (vw)	v(C-C)	[7]		
1048 (vw)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str	[9]	1036(vw)+1042(sh)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str
			1059(vw)	C-N sym str
1089 (vw)	CC Str	[8]		
1109 (vw)	CC Str / δCH	[8,10]		
1119 (w)	CC Str / δCH	[8,10]	1120(vw)+1123(vw)	CC Str / δCH
			1141(w)+1150(w)	δ(CH ₂)
1164 (s)	Ring asym Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str	[9]	1169(m)	Ring asym Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str
			1175(vw)+1176(vw) +1196(m)	Ring sym Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str
			1226(vw)	v(N-C)
1295 (vw)	v(C-C)	[7]		
			1312(vw)+1318(vw)	
1327(m)+1332(sh)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN		1325(w)+1329(w)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN
1385 (w)	ρ(N-H)	[7]		
1393 (w)	ρ(N-H)	[7]	1357(w)+1392(vw) +1401(vw)	ρ(N-H)
1412 (w)	ρ(N-H)	[7]		
1434 (w)	CH ₃ (N)Str/CH ₃ (N)HCH sym	[9]		
1457 (vw)	δ(CH ₂) /CCH HCH asym bend	[12,8]	1467(vw)	δ(CH ₂) /CCH HCH asym bend
			1482(vw)+1494(vw)	CH ₂ (N)/ CH ₃ (N)CN bend
			1514(w)	CH ₂ (N)/ CH ₃ (N)
1543 (m)	v(N=C)	[7]		
1555(sh)+1559(m)	v(N=C)	[7]	1555(vw)	v(N=C)
1577(w)+1580(w)+1590(w)	asym Str CH ₂ (N) CH ₃ (N)CN Str	[9]	1559(vw)+1567(vw) +1590(w)	asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1637 (w)	v(C=C)	[12]		
1665 (w)	v(C=C)	[12]		
1690 (vw)	v(C=C)	[12]		
1759 (vw)	v(C=O)	[12]		
2864 (w)	v _s (CH ₂)	[12]	2917(s)	v _s (CH ₂)
2883 (w)	v _{as} (CH ₂)	[12]		
2918 (w)+2925 (w)	v _{as} (CH ₂)	[12]		
2963 (m)	CH ₂ HCH asym Str	[12]		
3023 (sh)	v(C-H)	[12]		

3048 (s)	v(C-H)	[12]		
		[12]	3060(w)+3067(m)	v(C-H)
3095 (sh)+3108 (sh)	v(C-H)	[7,10]	3087(s)	v(C-H)
3126 (w)	v(C-H)	[7]	3129(m)	v(C-H)
3144 (w)	C-H Str	[9]	3142(s)	C-H Str
		[9]	3146(vw)	C-H Str
		[9]	3165(vw)	C-H Str
		[9]	3168(vw)	C-H Str
		[7]	3333(vw)	v(C-H)

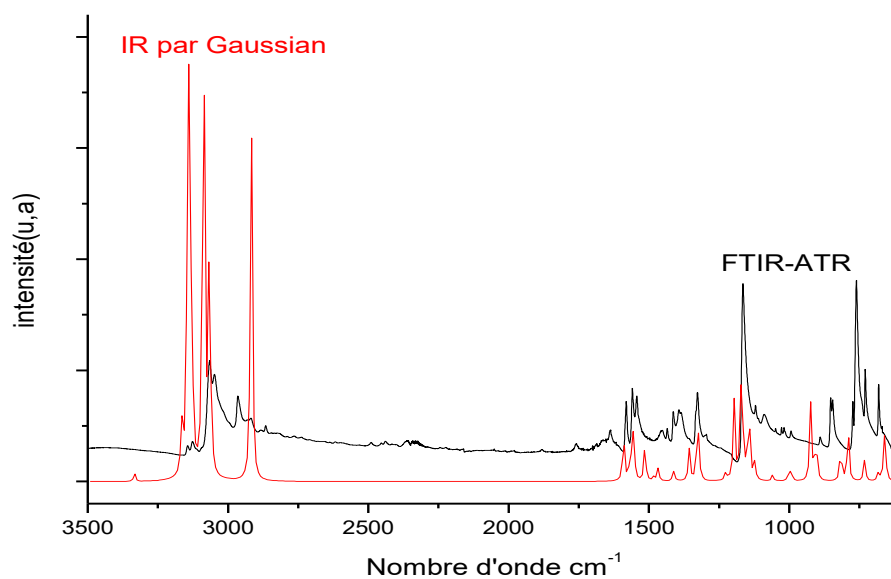


Figure (II.20) : Spectre FTIR-ATR et IR par Gaussian du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$ dans la zone spectrale $3500-600\text{ cm}^{-1}$.

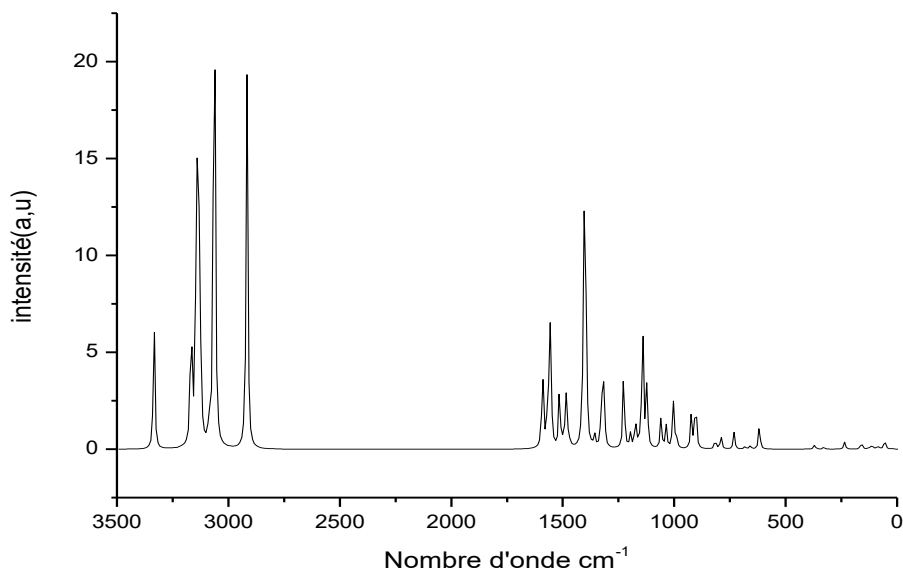
II.3.2.2. Étude en spectroscopie RAMAN des liquides ioniques ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) :

Figure (II.21): Spectre FT-RAMAN du ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) dans la zone spectrale 3500-0 cm⁻¹.

Dans les figures (II.22), (II.23) et (II.24) on présente les spectres de FT-RAMAN de échantillon ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$) dans les régions spectrales 3500-0 cm⁻¹, 1700-0 cm⁻¹ et 3500-2800 cm⁻¹ respectivement, et dans le tableau II.2 Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$).

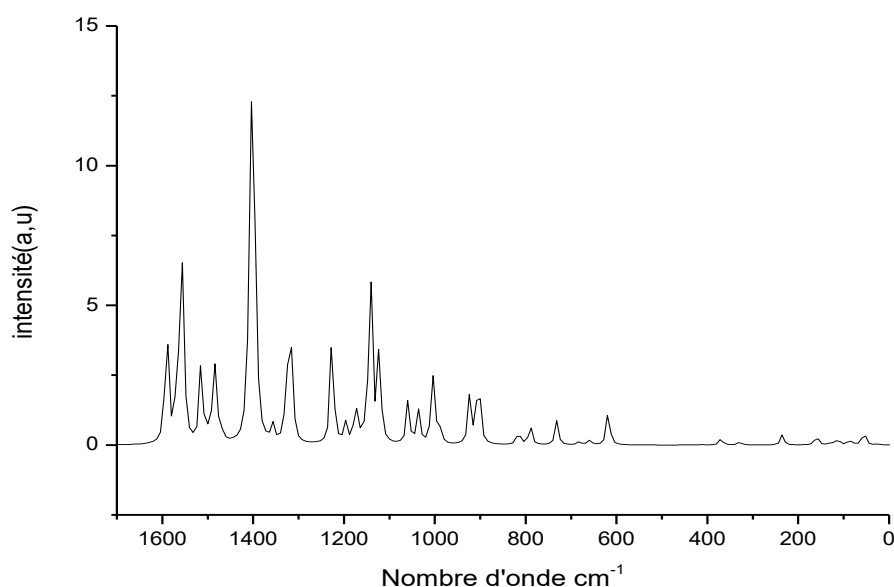


Figure (II.22): Spectre FT-RAMAN du ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$) dans la zone spectrale $1700-0\text{ cm}^{-1}$.

II. 3.2.2. 1. Région $1700-0\text{ cm}^{-1}$:

Dans la zone $200-0\text{ cm}^{-1}$, Les bandes apparaissant dans cette zone correspondent aux vibrations inter et intramoléculaires. Nous observons une forte interaction avec la présence de modes vibrationnels suivant : $52, 59, 82, 128$ et 159 cm^{-1} assignés aux interactions intermoléculaires 112 cm^{-1} aux interactions intramoléculaires. Certains de ces modes ont des intensités très faibles comparativement aux autres modes figurant sur le spectre complet.

Dans la zone $1600-200\text{ cm}^{-1}$, on observe un doublet bien résolu aux fréquences Raman 229 et 236 cm^{-1} , On remarque également la présence d'un doublet à $617, 619\text{ cm}^{-1}$ d'intensité très faibles.

Dans la zone $1700-900\text{ cm}^{-1}$, on note un doublet à 1311 et 1318 cm^{-1} .

Dans la zone $1700-1400\text{ cm}^{-1}$, seul le pic à 1401 cm^{-1} semble se particulariser par une intensité importante par rapport aux fréquences voisines.

La plupart des pics de cette région spectrale sont très faibles intensité.

II. 3.2.2. 2. Région $3500-2800\text{ cm}^{-1}$:

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés the alkyl C-H stretching région. On observe que de nombreux pics à fortes intensités dans une large gamme spectrale zone $3200-2800\text{ cm}^{-1}$. On dénombre 14 pics.

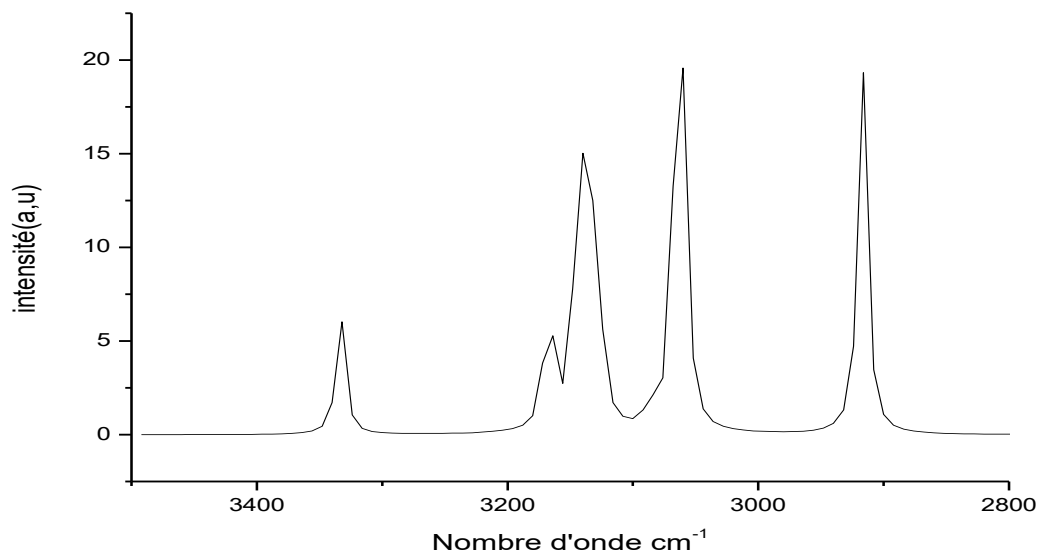


Figure (II.23): Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2I])$ dans la zone spectrale 3500-2800 cm^{-1} .

Tableau (II.04) : Les bandes FT-RAMAN et RAMAN par Gaussian observées et leur assignation pour l'échantillon $([M(CH_2)IM^{2+}][2I])$. (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

$[M(CH_2)IM^{2+}][2I]$	ASSIGNEMENT	Ref.	Par Gaussian	ASSIGNEMENT
52 (s)	Intermolecular vibration	[16]	52(vw)	Intermolecular vibration
65 (m)	Intermolecular vibration	[16]	59(vw)	Intermolecular vibration
			82(vw)	Intermolecular vibration
100(m)+110(sh)	Intramolecular vibration		112(vw)	Intramolecular vibration
135 (w)	Intermolecular vibration	[16]	128(vw)	Intermolecular vibration
			159(vw)	Intermolecular vibration
175 (w)	$\omega(N-C)$	[7]	169(vw)	$\omega(N-C)$
230 (w)	$\omega(N-C)$	[7]	229(vw)	$\omega(N-C)$
238 (w)	$\omega(N-C)$	[7]	236(vw)	$\omega(N-C)$
272 (vw)	$CH_3(N) CH$ bond		278(vw)	$CH_3(N) CH$ bond
311 (vw)	$CH_2(N)/CH_3(N)CH$ bend	[9]	328(vw)	$CH_2(N)/CH_3(N)CH$ bend
366 (w)	$\delta(NC)$	[9]	369(vw)	$\delta(NC)$
398 (vw)	$CH_2(N)$ and $CH_3(N) CH$ bond, CH_3 bend	[9]	410(vw)	$CH_2(N)$ and $CH_3(N) CH$ bond, CH_3 bend
431 (w)	$CH_2(N)$ and $CH_3(N) CH$ bond, CH_3 bend	[9]		
			447(vw)	$CH_2(N)$ and $CH_3(N) CH$ bond, CH_3 bend
608(m)+615(m)+617(sh)+622(m)	$\omega(N-H)/\nu_{ip}(N-CH_3)$	[7,13]	617(vw)+619(sh)	$\omega(N-H)/\nu_{ip}(N-CH_3)$
677 (w)	$CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str	[9]	654(vw)+661(sh)+681(vw)	$CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str
730 (m)	$CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str		731(vw)	$CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str
766 (vw)	$\omega(CH_2)$ rocking	[14]		
776 (vw)+786 (w)	$\nu(N-C)$	[7]	790(vw)	$\nu(N-C)$
			818(vw)	$CH_2(N)$
848 (w)+854 (w)	$NC(H)N$ bend/ CCH bend	[8]		

876(sh) +880(w)	NC(H)Nband/CCHbend	[8]		
			903(m)+923(w)	NC(H)Nband/CCHbend
			988(w)	$\rho_s(\text{CH}_2)$
994 (vw)	$\rho_{as}(\text{CH}_2)$	[11]	996(vw)	$\rho_{as}(\text{CH}_2)$
1015 (m)+1018 (m)	$\nu(\text{C-C})$	[7]	1006(vw)	$\nu(\text{C-C})$
1027 (w)	$\nu(\text{C-C})$	[7]	1035(w)	$\nu(\text{C-C})$
1047 (w)	$\nu(\text{C-C})$	[7]	1041(vw)	$\nu(\text{C-C})$
1116(w) + 1124 (w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$		1120(w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
			1141(m)	Ring asym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1168 (w)	Ring asym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$		1169(vw)	Ring asym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
			1226(m)	$\text{CH}_2(\text{N})/\delta(\text{CH}_2)$
1288 (w)+1296 (w)	$\rho(\text{C-H})$	[7]		
			1311(w)+1318(m)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1334 (w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$		1330(w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1402 (m)+1412 (m)+1425 (w)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$		1401(s)1393(w)+1412(w)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
1436 (w)	$\delta(\text{CH}_2)$	[12]		
1451 (vw)	$\delta(\text{CH}_2)$	[12]		
1461 (sh)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH sym bend}$	[9]	1467(w)+1482(m)+1494(w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH sym bend}$
1543 (vw)	$\text{N}(\text{N}=\text{C})$	[7]		
1560 (vw)	$\text{N}(\text{N}=\text{C})$	[7]	1559(vw)	$\nu(\text{N}=\text{C})$
1585 (vw)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$		1590(m)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$
2825 (vw)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[15]		
2863 (sh)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[12]		
2884 (w)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[12]		
2920 (m)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[12]	2918(s)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2943 (s)	$\nu_s(\text{CH}_3)$	[11]		
2967 (m)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	[11]		
2995 (w)	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	[11]		
3023 (vw)	$\text{C-H Str} / \nu(\text{C-H})$	[14,7]		
3050 (m)	$\nu(\text{C-H})$	[7]	3060(s)	$\nu(\text{C-H})$
3068 (s)	C-H Str	[9]	3068(sh)	C-H Str
3095 (vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH asym Str}$	[8]	3090(w)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH asym Str}$
3124 (vw)	C-H Str	[9]	3129(s)	C-H Str
			3141(sh)	C-H Str
3162 (vw)	C-H Str	[9]	3164(m)	C-H Str
			3168(m)	C-H Str
			3333(m)	$\nu(\text{C-H})$

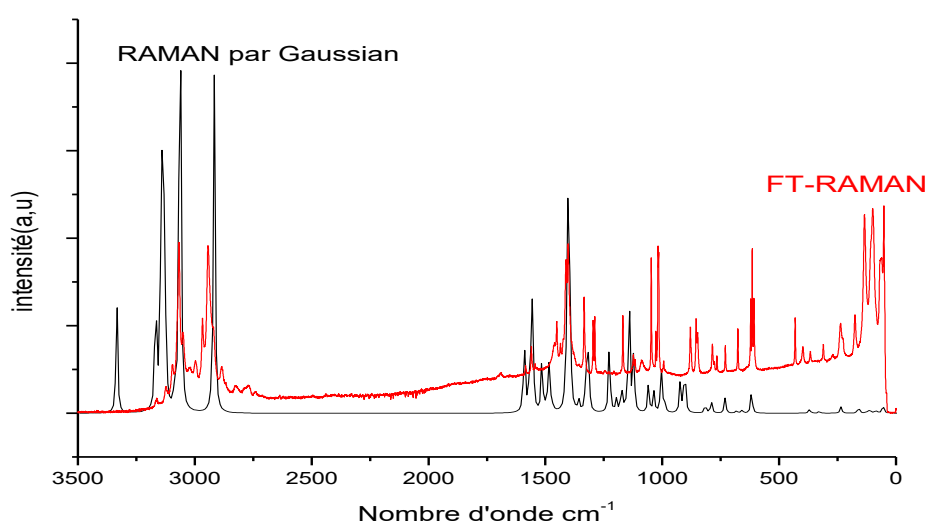


Figure 24 : Spectre FT-RAMAN et RAMAN par Gaussian du $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-])$ dans la zone spectrale $3500-0\text{ cm}^{-1}$.

II. 4. Conclusion :

Ce chapitre propose une étude expérimentale par la spectroscopie FTIR-ATR et FT – RAMAN et calculs théoriques par IR et RAMAN sur le comportement vibrationnel, nous avons expliqué et traité les résultats selon les hypothèses de départ. Nous avons étudié en FTIR –ATR et IR la région $3600-600\text{ cm}^{-1}$ et FT-RAMAN et RAMAN la région $3500-0\text{ cm}^{-1}$ pour identifier les principaux modes de vibration, nous avons comparé les résultats expérimentaux et théoriques. Les affectations spectrales effectuées sur la base de la comparaison du meilleur ajustement des spectres obtenus expérimentalement et calculés théoriquement correspondent assez bien. La plus part des modes vibrationnels ont été identifiés de façon non équivoque.

Références bibliographiques

- [01] P. A. Hunt, B. Kirchner and T. Welton, *Chem. J. Eur* , 12, 6762, (2006).
- [02] T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, 2071, (1999).
- [03] R. Wilhelm, A. Winkel and P. Reddy, *Synthesis*, 999, (2008).
- [04] T. MOUMENE « Étude et Caractérisation d'Électrolytes à Base de Liquides Ioniques Dicationiques », Université Ibn Khaldoun – TIARET, p(46), (2014).
- [05] F. Rouessac, A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris, (1998).
- [06] T. MOUMENE « Étude et Caractérisation d'Électrolytes à Base de Liquides Ioniques Dicationiques », Université Ibn Khaldoun – TIARET, p (95-99), (2014).
- [07] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, « FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts », *Chemical physics*, vol. 327, no 2, p (439–451), (2006).
- [08] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, « Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate », *Applied spectroscopy*, vol. 61, no 12, p (1306–1311), (2007).
- [09] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, et A. Leipertz, « The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no 42, p (14153–14161), (2010).
- [10] A. M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos, et V. Nikolakis, « Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 63, p (350–359), nov, (2012).
- [11] M. El Hadri, A. Achahbar, J. El Khamkhami, B. Khelifa, V. Faivre, T. T. Cong, F. Bougrioua, et S. Bresson, « Raman spectroscopy investigation of mono- and diacyl-polyoxyethylene glycols », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 64, p (78–88), janv, (2013).
- [12] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. E. Marssi, et V. Faivre, « Raman spectroscopy of the polymorphic forms and liquid state of cocoa butter », *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, no 8, p 992–1004, (2011).
- [13] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten, et J.-C. Lassègues, « Imidazolium-based ionic liquids: quantitative aspects in the far-infrared region », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no 22, p (7587–7592), (2010).

-
- [14] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, 3rd edn., J. Wiley & Sons, Chichester, (2001).
- [15] T. Amirou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khalifa, S. Bresson, C. Mathieu, « FP-LAPW investigations of the electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds », *Physica B condensed matter journal*, vol. 325, p (46–56), (2003).
- [16] T.C. Penna, , L. F.O. Faria, J. R. Matos, M.C.C. Ribiero, « Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p (104503) , (2013).



Conclusion

Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a souligné l'importance du comportement vibrationnel des liquides ioniques. L'étude a passé en revue les propriétés physico-chimiques telles que la stabilité thermique, le vaste domaine liquide, l'inflammabilité et la très faible tension de vapeur qui en font des milieux propices dans les procédés industriels.

Les liquides ioniques (LIs) jouent un rôle de plus en plus important dans beaucoup d'applications et en particulier dans la science de séparation comme des solvants alternatifs. Dans ce compte, l'application de LIs dans tous les domaines de séparation comprenant l'extraction liquide-liquide, la distillation extractive, etc....

L'étude des propriétés vibrationnelles est très importante dans la mesure où elle aide à la compréhension de la structure de ces composés et de concevoir des architectures de liquides ioniques à la taille des applications ciblées. Nous nous sommes intéressés à l'étude des liquides ioniques de structure dicationique à base d'imidazolium.

L'étude vibrationnelle comparative, théorique et expérimentale, par spectroscopie FT-RAMAN et FTIR/ATR à température ambiante sur le liquide ionique dicationique a permis d'obtenir des spectres qui concordent assez bien. En effet, les calculs (DFT) fournissent un excellent accord des modes calculés avec les modes vibrationnels expérimentaux. Le pourcentage de cet accord est supérieur à (49% pour l'IR et 71% pour le FT-RAMAN), ce qui indique que les calculs DFT sont une source très précise pour prévoir le comportement vibrationnel du liquide ionique étudié. Les différences entre les spectres expérimentaux et calculés peuvent être attribuées soit à la limite des appareils de mesure soit aux impuretés dans les échantillons analysés soit à l'insuffisance de la base théorique (3-21G) employée.

الملخص:

تعتبر السوائل الأيونية عالمياً مواد المستقبل. خصائصها تهم المجالات التكنولوجية الأكثر تنوعاً. في الأونة الأخيرة ، تمت دراسة فئة جديدة من المركبات بشكل خاص من قبل العديد من الباحثين حول العالم و هي السوائل الأيونية. اعتمد عملنا على دراسة الخصائص الاهتزازية للسوائل الأيونية ، بدءاً بالدراسات الببليوغرافية على السوائل الأيونية ، ثم اتخذ عملنا المسار التجريبي باستخدام العديد من تقنيات التوصيف مثل FTIR-ATR و RAMAN ، ونظرياً بواسطة برامج Gaussian و قارنا النتيجةين ، فالأطياف التي تم الحصول عليها تجريبياً والمحسوبة نظرياً تتوافق جيداً. الكلمات الرئيسية: سائل أيوني، غاوسن، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي RAMAN .

Abstract :

Ionic liquids are universally regarded as materials of the future. Their particular properties appeal to the most diverse technological fields. Recently, a new class of compounds particularly studied by several researchers scientists in the world that are ionic liquids. Our work was based on the study of the vibrational properties of ionic liquid. We begin first with bibliographic study on ionic liquid, then our work took the experimental path in which we used several characterization techniques such as: FTIR-ATR and RAMAN, and theoretically by Gaussian software. We compare the two results, the spectra obtained experimentally and calculated theoretically correspond quite well.

Keywords: ionic liquid, Gaussian, FTIR-ATR, RAMAN.

Résumé :

Les liquides ioniques sont universellement considérés comme les matériaux du futur. Leurs particularités concernent les domaines technologiques les plus divers. Récemment, une nouvelle classe de composés a été particulièrement étudiée par de nombreux chercheurs dans le monde est celle des liquides ioniques. Notre travail a été basé sur l'étude des propriétés vibrationnelles des liquides ioniques, en commençant par l'étude bibliographiques sur les liquides ioniques, notre travail prend ensuite la voie expérimentale en utilisant plusieurs techniques de caractérisation telles que FTIR-ATR et RAMAN, et théoriquement en utilisant le logiciel Gaussian. Nous avons comparé les deux résultats, les spectres obtenus expérimentalement et calculés théoriquement correspondent assez bien.

Mots-clés : liquide ionique, Gaussian, FTIR-ATR, RAMAN.