

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 :

M^{elle} SOFIANE Imane
M^{elle} DEROUCHE Naima

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :

*Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dicationiques à
base d'imidazolium*

Soutenu le : 03 juin 2015

Devant le jury:

- | | | |
|-----------------------|-----|-----------|
| • M. BELARBI El-Habib | Pr | Président |
| • M. DEBDAB Mansour | MCA | Examineur |
| • M. T.MOUMENE | MAB | Encadreur |



REMERCIEMENTS

Nous remercions notre dieu le tout puissant de nous avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Ce travail est réalisé au sein de laboratoire synthèse et catalyse de l'université de Tiaret.

Nous remercions **Mr. MOUMENE Taqiyeddine** pour avoir dirigé très judicieusement ce travail .

Nous remercions très sincèrement le Professeur **BELARBI El-habib**, d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nos remerciements sont également adressé à Monsieur **DEBDAB Mansour** d'accepter d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont aussi à tout les enseignants qui ont contribués à notre formation.

Nous remercions tous les membres du laboratoire de recherche de synthèse et catalyse.

Enfin, nous exprimons tous particulièrement nos reconnaissances et nos profondes sympathie à tous ceux qui ont soutenu et encouragé la rédaction du présent sujet.

Liste des abréviations

LIs : les liquides ioniques

LPME : Microextraction en phase liquide

DMF : Diméthylformamide

DSC : Analyse différentielle à Balayage (calorimétrie)

T_f : température de fusion

T_c : température de cristallisation

T_g : température de transition vitreuse

$([M(CH_2)IM^{2+}][2I^-])$: iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium

$([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$: hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium

$([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$: bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium

ATR FTIR : réflexion totale atténuée à transformée de Fourier infrarouge

DRX : diffraction des rayons X

RMN : résonance magnétique nucléaire

Sommaire

Introduction générale

i

Chapitre I : Étude Bibliographique des liquides ioniques

I.1. Les liquides ioniques (LIs)	01
I.1.1. Définition	01
I.1.2. Historique	02
I.1.3. la synthèse des liquides ioniques	03
I.1.3.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole	03
I.1.3.2. Réaction d'échange de l'anion	05
I.1.3.3. Purification et pureté des LI	06
I.1.3.4. Nomenclature et acronymes des LIs	06
I.1.4. Propriétés physico-chimiques des LIs	07
I.1.4.1. Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion	07
I.1.4.2. Stabilité thermique	I.1.4.
3. Densité	08
I.1.4.4. Viscosité	08
I.1.4.5. Conductivité	09
I.1.4.6. Toxicité et dangerosité	10
I.1.5. Propriétés électrochimiques des LIs	10
I.1.5.1. Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique	10
I.1.5.2. Stabilité chimique et acidité	10
I.1.5.3. Échelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft	10
I.1.6. Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques	11
I.1.6.1. Solubilité des gaz dans les LIs	11
I.1.6.2. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau	13
I.1.6.3. Miscibilité des LIs avec les solvants organiques	14
I.1.7. Applications des liquides ioniques	16
I.1.7.1. Applications en électrochimie	16
I.1.7.2. Applications en synthèse organique et en catalyse	16
I.1.7.2.1. Réaction de Diels – Alder	17
I.1.7.2.2. Réaction d'hydrogénation	17
I.1.7.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse	18
I.1.7.3.1. Extraction liquide – liquide	18
I.1.7.3.2. Microextraction en phase liquide (LPME)	19
Conclusion	20
Bibliographie	21

Chapitre II **parité expérimentale** : synthèse des Liquides ioniques, étude thermique et structurale des échantillons synthétisés

II.1. Préparation des échantillons	29
II.1.1. Synthèse des échantillons	29
II.1.1.1. Méthodes utilisées pour la synthèse	29
II.1.1.2. Synthèse du l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻])	29
II.1.1.3. Synthèse du l'hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂)IM ²⁺][2PF ₆ ⁻])	30
II.1.1.4. Synthèse du bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂)IM ²⁺][NTF ₂ ⁻])	30
II.1.2. Vérification des structures par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	30
II.1.3. Structure et nomenclature des échantillons traités	31
II.2 Étude des propriétés thermiques des échantillons par Analyse Différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC	31
II.2.1 Analyse Différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC	31
II.2.1.1. Principe de la DSC	32
II.2.1.1.1. La DSC à flux de chaleur	33
II.2.1.1.2. La DSC à pouvoir de compensation	34
II.2.1.2 Principaux paramètres tirés de la courbe de DSC	35
II.2.1.2.1. Température de Fusion T _f	36
II.2.1.2.2. Température de cristallisation T _c	36
II.2.1.2. 3.Température de transition vitreuse T _g	37
II.2 .2. Dispositif expérimental	38
II.2.3. Exploitation des diagrammes en DSC des deux échantillons	38
II.2.3.1. Thermogramme de ([M(CH ₂)IM ²⁺][2PF ₆ ⁻])	38
II.2.3.2. Thermogramme de ([M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻])	39
II.2.3.3.Comparaison des résultats	40
II.3. Étude en diffraction des rayons X	40
II.3.1. Rayon X	41
II.3.2. Principe	41
II.3.3. Dispositif expérimental	43
II.3.4. Problèmes rencontrés	44
II.3.5.Exploitation des résultats des Rayons X en fonction du type de l'anion (comparaison entre deux liquides ioniques dicationique avec anion différent ([M(CH ₂)IM ²⁺][2PF ₆ ⁻]) et ([M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻])	45
Conclusion	47
Bibliographie	48

Chapitre III : Étude vibrationnelles sur des liquides ioniques dicationiques par spectroscopie FT-RAMAN et FTIR/ATR

III.1. La spectroscopie Raman	50
III.1.1. Principes physiques	51
III.1.2. Informations accessibles par spectroscopie RAMAN	52
III.1.3. Application	52
III.1.4. Avantages de la spectroscopie Raman	53
III.1.5. Dispositif expérimental (FT-RAMAN)	55
III.2. La spectroscopie Infra Rouge	56

III.2.1. Principes physiques	56
III.2.2 .La théorie vibrationnelle	57
III.2.3. Cas de l'ATR FTIR	60
III.2.4. Dispositif expérimental (FTIR/ATR)	62
III.3. Étude en spectroscopie FT-RAMAN des liquides ioniques ([M(CH ₂)IM ²⁺][2PF ₆]) ,([M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻]) à température ambiante	62
III.3.1. Région 200-45 cm ⁻¹	64
III.3.2. Région 900-200 cm ⁻¹	66
III.3.3. Région 1700-1000 cm ⁻¹	67
III.3.4. Région 3400-2800 cm ⁻¹	67
III.4. Étude en spectroscopie FTIR/ATR des liquides ioniques ([M(CH ₂)IM ²⁺][2PF ₆ ⁻] et ([M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻]) à température ambiante	68
III.4.1. Région 1700-600 cm ⁻¹	69
III.4.2. Région 3300-2800 cm ⁻¹	71
Conclusion	72
Bibliographie	73
Conclusion générale	

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les liquides ioniques sont des sels fondus à température ambiante. Ils représentent une nouvelle génération des solvants appelés solvants verts. La recherche sur ces produits a pris son essor ces dernières années à cause de leurs propriétés très intéressantes et respectueuses de l'environnement telles que : basse température de fusion ($T_f < 100$), faible tension de vapeur, la facilité de les régénérer et de les recycler, la stabilité chimique et thermique très élevée, la facilité de les synthétiser et une conductivité très élevée.

L'avantage que présentent les liquides ioniques c'est la possibilité de changer leurs propriétés en jouant sur la nature du couple cation/anion.

Le présent manuscrit comporte trois chapitres. Dans le premier on présente une recherche bibliographique sur les liquides ioniques, leurs différentes propriétés et leurs applications.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties. La première partie porte sur la description des méthodes expérimentales : produits chimiques, synthèse des liquides ioniques dicationiques à base imidazolium avec différents anions puis la mise en évidence de leur structure par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P). La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés thermiques des liquides ioniques par Analyse Différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC, et une étude structurale par diffraction des rayons X (DRX).

Dans le troisième chapitre, on va étudier les caractéristiques vibrationnelles de deux liquides ioniques dicationiques à base imidazolium en fonction du type d'anion par spectroscopie FT-RAMAN et FTIR/ATR.

Chapitre I

Étude Bibliographique des liquides ioniques

I.1. Les liquides ioniques (LIs)

I.1.1. Définition :

Dans la littérature on peut trouver plusieurs appellations pour les liquides ioniques (LI) « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « liquides ioniques à température ambiante ». Ces différentes nomenclatures sont liées à leurs propriétés les différenciant des sels fondus classiques comme le NaCl telles que :

- Ils sont capables de jouer un rôle de solvant à température ambiante.
- Ils possèdent de fortes interactions intermoléculaires [ion-ion] inexistantes pour les autres sels fondus à haute température.
- La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante.

Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique. Les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, imidazoliums, pyridiniums, pyrrolidiniums, sulphoniums et phosphoniums (figure.1). Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines [1], alcools ou éthers [2,3], acides carboxyliques ou esters [4], thiols [5], vinyl et allyl [6,7], alcynes [8,9] ou encore nitriles [10,11]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [12,13].

Les anions mis en oeuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau 1). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [14,15] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [16], des hydroxyborates ou des bases de Lewis [17].

Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [18,19-20].

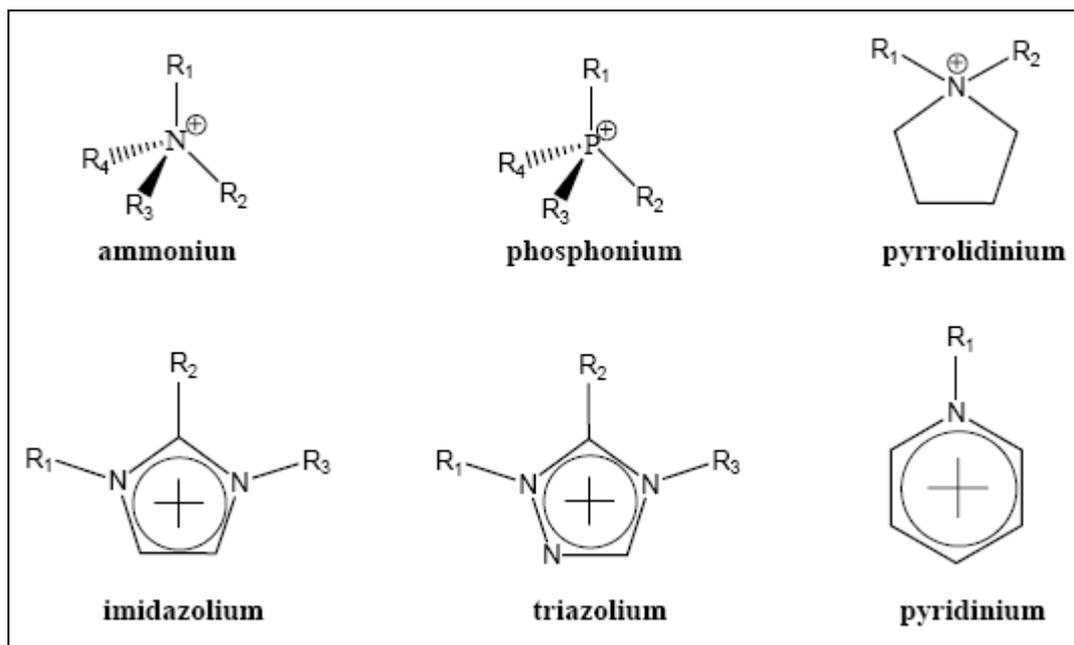


Figure.1. Cations des liquides ioniques.

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

Tableau.1. Exemple d'anions de LI.

I.1.2.Historique :

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, a été synthétisé en 1914 durant la première guerre mondiale en cherchant de nouveaux explosifs par WALDEN *et al.* [21]. 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. 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 [22]. Les chloroaluminates constituent la première génération de LIs. 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 LIs 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.* [23].

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux LIs a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux LIs 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 [24,18,25].

I.1.3. la synthèse des liquides ioniques

Dans cette partie on parle de la préparation de LI dérivés d'imidazoliums qui sont mis en jeu dans la majorité des études de ces vingt dernières années.

La synthèse de ces LIs effectuée en deux étapes :

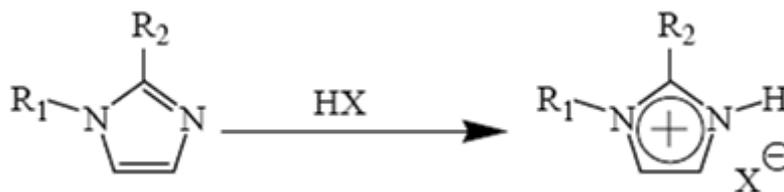
- la quaternisation du noyau imidazole
- l'échange d'anion (Métathèse anionique)

I.1.3.1.Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée par deux méthodes :

- par protonation en milieu acide
- par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

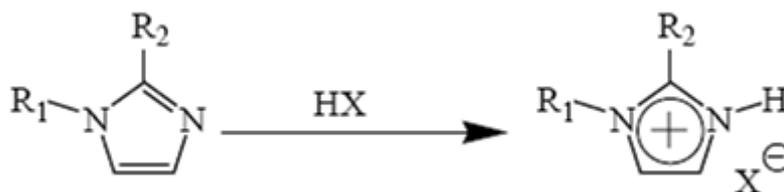
* La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [24,26].



R₁ et R₂ = alkyl, H

X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

*La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [24,26]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bons marchés mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [27,28], des ultrasons [29] ou en opérant sous pression.



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. On peut également faire la réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates 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 et être réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

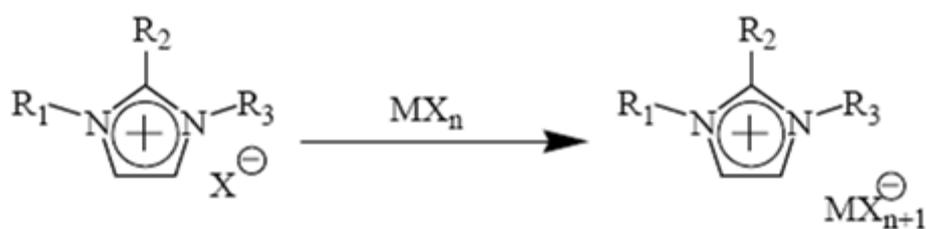
L'excès de solvant et de réactifs est éliminé à la fin de la réaction par décantation, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, et pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils le produit est généralement traité sous vide avant usage. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [24,26].

I.1.3.2. 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
- 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. [24, 20, 26,30]



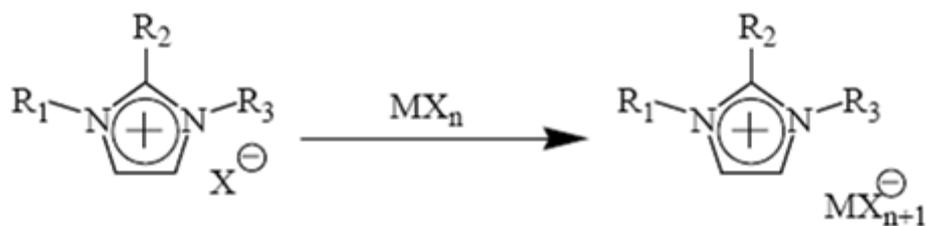
R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = \text{Cl, Br, I}$

$M = \text{Al, Cu, Sn, Fe, Zn}$

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 sels inorganiques : [24,26]



R_1, R_2 et R_3 = alkyl

$X = \text{Cl, Br, I}$

$MY = \text{LiNTf}_2, \text{NaOTf, NaPF}_6, \text{NaBF}_4$

Cette réaction conduit aux LI avec de bon 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 LIs 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.1.3.3. Purification et impureté des LIs

La présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI [39,40], et la réactivité des systèmes catalytiques [33,34]. 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 [35], et même par chromatographie la purification est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [36]. 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,[37] par spectroscopie infrarouge,[38] 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 [39] ou par électrophorèse capillaire [40].

La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [41].

I.1.3.4. Nomenclature et acronymes des LIs

La dénomination des cations imidazolium ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{IM}$) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

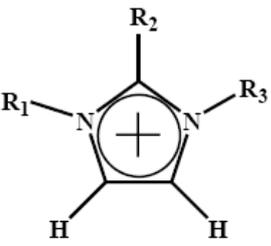
	Nom du cation	acronyme	R_1	R_2	R_3
	1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9	
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}	
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}	
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH_3	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9	
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	CH_3	C_4H_9	

Tableau 2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums

Les anions (X) bis (trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluoromethylsulfonate seront désignés par NTf₂ et OTf respectivement.

I.1.4. Propriétés physico-chimiques des LIs

Les LIs sont utilisés pour de nombreuses applications parce qu'ils ont plusieurs propriétés physico-chimiques très intéressantes. De plus, on peut ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation.

Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs s'intéressent beaucoup plus à la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physico-chimiques [42,43-44]. La pureté du liquide ionique est un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [37]. 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.1.4.1. Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion

La température de fusion est un paramètre très intéressant, un sel fondu est défini comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Ce paramètre est influencé par la distribution de charge sur les ions, les capacités de liaisons hydrogènes, la symétrie des ions et les interactions de VAN DER WAALS.

Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques, car certains LIs présentent la propriété d'être surfondue, ils passent par une phase cristalline vitreuse dans une plage de température. NGO *et al.* ont montré que le point de fusion de certains LIs pouvait varier selon qu'ils soient chauffés ou qu'ils soient refroidis [43]. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cation imidazolium [42,43-44]. Pour exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions NTf₂ sont généralement liquides au dessus de -30° à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer leur point de fusion [42].

NGO *et al.* ont également étudié l'influence de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des LIs [43]. Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des LIs lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. La longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion [45-46]. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. 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 LIs à base de cations imidazolium combinés à des anions TfO⁻ ou NTf₂⁻, les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène [47].

I.1.4.2. 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 [42]. 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 : PF₆⁻ > Tf₂N⁻ > BF₄⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ [71].

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.1.4.3. Densité

La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3 dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm⁻³). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [48]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [44].

I.1.4.4. Viscosité

La viscosité de la plupart des liquides ioniques du type 1,3-dialkylimidazolium reste considérablement plus élevée que celle des solvants moléculaires conventionnels. Les valeurs de viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 cP à 1000 cP. Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement égales à : 0,89, 16,1 et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s⁻¹).

La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals [49,42]. La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf₂⁻) [50,51]. La longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un paramètre qui influe sur la viscosité.

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due à des interactions de van der Waals plus fortes [42,52,48,19].

Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion, dans l'ordre : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$ [100].

L'importance de l'influence des impuretés sur la viscosité des liquides ioniques est prépondérante. Seddon *et al.* ont étudié les effets de l'eau, des ions chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique [BMIM, BF_4] [37]. Pour cet exemple, le liquide ionique [BMIM, BF_4] a une viscosité de $154 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ avec $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cl^- et augmente à $201 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ avec $0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cl^- . Le caractère hygroscopique des liquides ioniques fait qu'ils peuvent absorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température [37]. L'augmentation de la teneur en eau a pour effet la diminution très importante de la viscosité.

I.1.4.5. Conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de $10^{-1} \cdot \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ [53]. Bonhote *et al.* rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés [42].

$$\sigma = \frac{\gamma F^2 d}{(6\pi N_A M_W \eta) [(\zeta_a r_a)^{-1} + (\zeta_c r_c)^{-1}]}$$

Notation : viscosité (η), masse molaire (M_W), nombre d'Avogadro (N_A), nombre de faraday (F), densité (d), degré de dissociation ($0 < \gamma < 1$), rayon de l'anion et du cation (r_a , r_c respectivement), facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation (ζ_a , ζ_c respectivement).

Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important.

Le modèle de Bonhote *et al.* [42] est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée. Les valeurs de produits de Walden rapportées dans la littérature (Tableau 2) varient en fait selon le LI dans un rapport allant de 1 à 2.

Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé [50]. Ce modèle prend en compte, en outre, un phénomène d'appariement d'ions.

I.1.4.6.Toxicité et dangerosité

La toxicité des LI est pour l'instant mal connue bien que certaines études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [32]. Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco-) toxique que la chaîne alkyle est longue. Ainsi les LIs à base de l'anion PF_6^- n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LI étaient ininflammables. [54]

I.1.5.Propriétés électrochimiques des LIs

1.1.5.1. Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique

Les LI, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes (~ 10 mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [55]. Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles [56] mais aussi en tant que milieu pour le dépôt électrolytique de métaux. Par exemple, le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LIs [57].

1.1.5.2.Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions AlCl_4^- sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6^- , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde O_2PF_2^- et d'acide fluorhydrique dans le milieu [58,59]. La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ($\text{pK}_a = 21-24$) [60,61] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbènes [62]. Certains LIs peuvent même se comporter comme des super acides [63,64]. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium [65], en sonochimie [66] ou à hautes températures. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [67].

I.1.5.3.Échelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft

Les échelles de polarité et autres paramètres de classification classiquement utilisés pour les solvants organiques se sont montrés inapplicables aux LIs du fait des nombreux phénomènes pouvant intervenir dans ces systèmes : interactions ion-ion, dipôle-ion, dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle mais aussi interactions de type π et liaisons hydrogène.

Par conséquent, la détermination de ces paramètres a été réalisée aux travers de mesures indirectes et par combinaison de plusieurs techniques.

Les LIs sont considérés comme polaires mais peu coordonnants. Il ressort que la polarité des LI (représentée par les valeurs E_T^N) est comparable au DMF (Diméthylformamide) ou à l'acétonitrile et proche des alcools à courte chaîne [68]. Leur pouvoir coordonnant est similaire au dichlorométhane. Les effets dipolaires et de polarisabilité représentés par le paramètre π^* y sont importants par rapport aux solvants moléculaires notamment du fait d'interactions coulombiennes entre les ions du LI. Le caractère donneur de liaison H (acide) représenté par le paramètre α est relativement important et largement dominé par la nature du cation. Par contre, le facteur β lié au caractère accepteur de liaison H (basique) est fonction de l'anion et montre que les LI se comportent comme l'acétonitrile, considéré comme un solvant donneur. [18, 26, 69,70].

	E_T^N	α	β	π^*
BMIMBF₄	0.673	0.627	0.376	1.047
BMMIMBF₄	0.576	0.402	0.363	1.083
BMIMPF₆	0.675	0.654	0.246	1.015
BMMIMPF₆	X	X	X	X
EMIMNTf₂	0.685	0.705	0.233	0.980
BMIMNTf₂	0.645	0.635	0.243	0.971
HMIMNTf₂	0.653	0.650	0.259	0.971
OMIMNTf₂	0.630	X	X	X
DMIMNTf₂	0.63	X	X	X
BMMIMNTf₂	0.541	0.381	0.239	1.010

Tableau 3. Paramètres de solvant des LI

1.1.6.Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques

La solubilité des gaz, de l'eau et des solvants organiques dans les LIs ainsi que la solubilité des LIs dans ces produits sont des paramètres essentiels pour le développement de ces milieux en tant que solvants de réaction, la miscibilité des systèmes substrats/LI. Ces solubilités sont fortement dépendantes de la nature du cation et de l'anion. De plus, elles sont ajustables par variation des substituants du cation du LI en particulier en fonction de la longueur de la chaîne alkyle R.

1.1.6.1.Solubilité des gaz dans les LIs

La solubilité des gaz dans la plupart des LIs est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO₂) [71]. Le CO₂ et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les LIs suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon,

l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LIs sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques [58].

	ΔH (kJ/mol)				ΔS (J/mol.K)			
	BMIMPF ₆	BMIMNTf ₂	Cyclohexane	Benzene	BMIMPF ₆	BMIMNTf ₂	Cyclohexane	Benzene
CO ₂	-14.3 ± 0.2	-12.5 ± 0.4	-5.556	-9.337	-47.6 ± 0.7	-41.3 ± 1.4	-18.5	-31.4
C ₂ H ₄	-8.2 ± 0.9	-9.0 ± 2.1		-9.006	-27.2 ± 2.9	-29.9 ± 6.9		-30.2
C ₂ H ₆	-5.9 ± 2.9	-9.8 ± 2.9	-10.974	-9.211	-19.0 ± 9.4	-32.5 ± 9.6	-36.8	-30.9
CH ₄	2.1 ± 5.6		-2.462	-1.277	0.7 ± 18		-8.3	-4.3
O ₂	51.1 ± 12.2	20.6 ± 8.2	0.243	1.712	169 ± 40	67.4 ± 26.9	0.7	5.7
Ar	52.9 ± 11.1		-0.913	1.243	175 ± 37		-3.1	4.1
CO	nondetect		5.192	6.360	nondetect		17.4	21.3
N ₂	nondetect		2.139	4.254	nondetect		7.0	14.2
H ₂	nondetect		0.846	2.659	nondetect		2.7	8.9

Tableau4. Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF₆ et d'autres solvants organiques [59].

Bien que les LIs forment des systèmes biphasiques avec le ScCO₂, le dioxyde de carbone à un haut moment quadratique et une probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI ce qui rend sa solubilité dans les LIs relativement importante. La solubilité du CO₂ est contrôlée par la nature de l'anion et ne varie pas linéairement avec la pression. L'utilisation de ce gaz à l'état supercritique est par conséquent envisageable et permet de :

- diminuer la viscosité du système
- augmenter la solubilité des réactifs [46]

D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H₂), d'oxydation (O₂) et d'hydroformylation (CO et H₂) est très faibles ce qui implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces [22].

La solubilité de différents gaz dans les LIs décrit dans le tableau 6, a été estimée par mesure d'absorption [58].

Constante de Henry (Bar)	Ar	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	C ₂ H ₄
BMIMPF ₆	7310+/-3690	nondetect	53.4+/-0.3	nondetect	7190+/-4190	144+/-2
BMIMBF ₄		nondetect	59.0+/-2.6			
BMIMNTf ₂			33.0+/-0.3		1730+/-560	70+/-4

Tableau 5. Solubilité des gaz dans les LIs.

Bien que l'étude rapporte une solubilité de l'hydrogène en-dessous du seuil de détection à pression atmosphérique, elle a pu être déterminée par RMN ^1H à partir d'une extrapolation de la solubilité de l'hydrogène dans les LI à 100atm en supposant qu'elle changeait linéairement avec la pression partielle [39].

	$[\text{H}_2]$ (mM)	Constante de Henry k_{H} (MPa)
BMIMPF₆	0.73	6.6×10^2
BMIMBF₄	0.86	5.8×10^2
BMIMNTf₂	0.77	4.5×10^2
BMMIMNTf₂	0.86	3.8×10^2
Toluene	3.50	2.69×10^2
Benzene	2.54	4.47×10^2
Cyclohexane	3.63	2.57×10^2

Tableau 6. Solubilité de l'hydrogène dans les LIs à 0,101MPa ($k_{\text{H}}=P(\text{H}_2)/X(\text{H}_2)$), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa).

Il faut par ailleurs noter que la solubilité de l'hydrogène peut être augmentée en présence de ScCO_2 [60]. L'utilisation des LIs comme milieux pour la séparation des gaz [61,62] et leur stockage commence à se développer.

I.1.6.2.Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau

Les LIs dérivés d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau de force croissante dans la série : $\text{PF}_6 < \text{BF}_4 < \text{NTf}_2 < \text{OTf}$. (Tableau 7) Les LIs comportant l'anion OTf sont hydrophiles alors qu'avec l'anion NTf_2 , ils sont hydrophobes [33].

	BMIMPF ₆	BMIMBF ₄	BMIMNTf ₂	BMIMOTf
ΔH (kJ.mol ⁻¹)	-7.5	-9.6	-10.5	-15.9

Tableau 7. Enthalpies des liaisons H des systèmes eau/LI

Pour un anion donné, la solubilité de l'eau diminue avec la longueur de la chaîne alkyle portée par l'azote en position 3 de l'imidazolium et avec le degré de substitution du cation di ou tri substitués du LI. Ainsi, EMIMBF₄ est totalement miscible avec l'eau tandis que BMIMBF₄ démixe dès -4°C et que OMIMBF₄/eau est un système biphasique à température ambiante.

	Teneur maximale en eau (ppm)
BMIMPF ₆	2640
BMMIMPF ₆	2540
BMIMBF ₄	19500
BMMIMBF ₄	13720
EMIMNTf ₂	14000
BMIMNTf ₂	3300
HMIMNTf ₂	10900
OMIMNTf ₂	8150
DMIMNTf ₂	1450
BBIMNTf ₂	X
BMMIMNTf ₂	6380

Tableau 8. Teneur maximal des LI en eau à température ambiante [33,38]

La solubilité des LIs dans l'eau a été déterminée par spectrométrie de masse et par potentiométrie (Tableau 9) [63] :

	Solubilité dans l'eau (%poids)
BMIMPF ₆	2.12±0.02
BMMIMPF ₆	1.6±0.2
BMIMNTf ₂	0.77±0.05
BMMIMNTf ₂	0.61±0.03

Tableau 9. Solubilité des LIs dans l'eau [63]

Le LI devient plus hydrophobes et moins hygroscopiques à cause de la présence simultanée de l'anion NTf₂ et de substituant encombrés sur le cation imidazolium.

I.1.6.3. Miscibilité des LIs avec les solvants organiques.

En générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LIs qu'ils sont polaires [57]. Les LIs sont donc miscibles avec les alcools à courtes chaînes et les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. Ces composés seront donc choisis comme solvants d'analyse pour homogénéiser le milieu réactionnel en fin de réaction catalytique. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LIs peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther qui seront utilisés pour favoriser les systèmes bi phasiques en catalyse. [23,64]

Les hydrocarbures insaturés étant des substrats modèles de choix, de nombreuses études ont examiné leur comportement dans les LIs. Ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les LIs que les alcanes. [65]

%wt	BMIMBF ₄	BMIMPF ₆	EMIMNTf ₂	BMIMNTf ₂
Benzene	29,3	29-35,5	37,4	39,5
Toluene	7,5	18,5	28,6	33,6
Cyclohexane	X	1,7-5,6	X	X
1-hexene	0,9	1,6	X	3,9
hexane	X	1,8	X	X

Tableau.10. Solubilité des solvants organiques dans les LI.

La solubilité des solvants organiques est fortement dépendante de la nature du LI. Les alcanes et les alcènes sont d'autant plus solubles dans RMIMX (R= C_nH_{2n+1} et X=BF₄, PF₆ et NTf₂) que la chaîne alkyle R est longue (quand n augmente) et/ou que l'anion est volumineux (X : BF₄ < PF₆ < NTf₂).

Il faut également signaler que les études de mélanges ternaires montrent une forte chute de la solubilité des aromatiques en présence d'alcane dans les LIs [66].

Notons que les LIs sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. La solubilité des LI dans les solvants organiques est un facteur important à prendre en compte mais très peu de travaux ont évalué ce paramètre. Une étude par équilibre liquide-liquide a évalué la solubilité de BMIMPF₆ dans certains hydrocarbures.

Fraction molaire	Benzene	Toluene	Cyclohexane
BMIMPF₆	0.66	0.44	0.06

Tableau.11. Solubilité de BMIMPF₆ dans les hydrocarbures à 30°C.

Dans cette première partie, il a été montré que les LIs sont des solvants denses, relativement visqueux et de bons conducteurs. Il ressort également de l'étude des propriétés physico-chimiques des LIs que :

- la stabilité thermique et chimique des LIs permet une grande souplesse dans le choix des conditions réactionnelles
- les LI sont des solvants polaires, leur pouvoir coordonnant est modulable et ils sont peu dissociant ce qui aura des conséquences importantes sur la solvation et la stabilité des systèmes catalytiques dans les LIs

- la solubilité des différents substrats peut certes être modulée mais elle est régie soit par les forces électrostatiques (CO_2) soit par la présence de liaisons hydrogène fortes (eau) ou de liaisons π - π ou n - π (substrats aromatiques).

La compréhension des phénomènes de solvation dans les LIs est donc complexe et nécessite de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

I.1.7. Applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été développés depuis plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés de l'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives.

Quelques exemples d'applications des liquides ioniques dans les domaines de l'électrochimie, la synthèse organique et la catalyse vont être développés.

I.1.7.1. Applications en électrochimie

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électroactivité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...) [20,83].

Pour exemple, les chercheurs ont montré, que les batteries aux ions Li^+ , qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, avec des liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettraient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel. De plus, leurs domaines d'électroactivité peuvent atteindre 4,5 V compare à 1,2 V pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.

I.1.7.2. Applications en synthèse organique et en catalyse

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [20,84].

D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régio-sélectivité par rapport aux solvants organiques.

D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental).

I.1.7.2.1. Réaction de Diels – Alder

La réaction de Diels – Alder est l'une des réactions de condensation carbone – carbone les plus utilisées en chimie organique. Récemment, les liquides ioniques ont été évalués en tant que nouveaux solvants pour ce type de réaction. Chiappe *et al.* rapportent dans leur revue que les phénomènes dus aux liquides ioniques qui influencent la réaction sont encore controversés [80]. Un effet solvophobe capable de générer une « pression interne » qui va dans le sens d'une association des réactifs dans une cavité du solvant, a été évoqué par Early *et al.* et Debreul *et al.* pour expliquer l'aspect cinétique et stéréochimique de cette réaction [85,86]. La réaction réalisée dans les liquides ioniques est un peu plus rapide que dans l'eau et beaucoup plus rapide que dans les solvants organiques, mais l'ajout d'un acide de Lewis permet une amélioration de la rapidité et de la sélectivité de la réaction. Avec cette propriété, Lee *et al.* ont mis en évidence l'intérêt des liquides ioniques chloroaluminate dans ce type de réactions [87]. Plus récemment, Aggarwal *et al.* ont montré l'importance de la force de la liaison hydrogène anion – cation du liquide ionique sur la cinétique et la régio-sélectivité en évaluant plusieurs liquides ioniques [88].

I.1.7.2.2. Réaction d'hydrogénation

L'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène est la réaction catalytique d'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone par transition d'un complexe métallique. Cependant, la séparation des produits et des réactifs reste problématiques. Chauvin (Prix Nobel 2005) *et al.* ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides ioniques à isoler le catalyseur [97]. De nombreuses études ont montré que l'utilisation des liquides ioniques améliorerait les rendements et la sélectivité de ce type de réactions [89-90].

I.1.7.3.Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, décrites précédemment, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [76, 91,92].

L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu avancée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années. Enfin, une application des liquides ioniques comme matrice en MALDI – TOF a été récemment étudiée.

I.1.7.3.1.Extraction liquide – liquide

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

L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Dai *et al.* ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM, PF₆] et [BMIM,NTf₂] dans l'extraction du Sr²⁺ avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant [93]. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...). Wei *et al.* ont réalisé l'extraction des composés Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ dans du [BMIM,PF₆] avec de la dithizone comme agent chélatant [94]. Ils ont montré que l'extraction était plus efficace dans le liquide ionique que dans le chloroforme. De plus, il est possible de recycler facilement le liquide ionique par désorption des ions métalliques en faisant varier le pH.

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués à de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués [77] ou les hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [95]. Carda-Broch *et al.* ont évalué en détails les propriétés du [BMIM,PF₆] et ont déterminé le coefficient de distribution [BMIM,PF₆]/eau et [BMIM,PF₆]/heptane de quarante composés à différents pH [96]. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés

aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivés d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

I.1.7.3.2. Microextraction en phase liquide (LPME)

La non-volatilité et les propriétés de miscibilité des liquides ioniques ont permis de s'intéresser à ces nouveaux milieux pour réaliser des microextractions sur goutte pendante.

Liu et al. ont réalisé une étude de trois liquides ioniques [C_n MIM,PF₆] (avec n = 4,6,8) comparés avec l'octanol en LPME sur des hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [98]. Les résultats montrent une amélioration de l'extraction avec les liquides ioniques comparés à l'octanol, et une augmentation de l'efficacité de l'extraction avec les liquides ioniques à chaînes alkyles plus grandes.

Cette technique a aussi été mise en œuvre pour la quantification de formaldéhyde dans les champignons shiitake [99] et dans l'extraction de 45 polluants environnementaux (benzène, toluène, HAP, phénols...) [100].

Après avoir décrit les différentes propriétés générales des liquides ioniques, nous allons déterminer les caractéristiques structurales, thermiques, vibrationnelles et électriques de liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium en fonction de nombre de cycle d'imidazolium avec l'anion NTf₂⁻ (comparaison entre liquides ioniques mono et dicationique), en fonction du type d'anion puis en fonction de la longueur de la chaîne alkyle entre les deux cycles du cation.

Conclusion

Nous avons dans cette première partie, réalisé une étude bibliographique générale sur les liquides ioniques, la synthèse, les propriétés physico-chimiques et électrochimiques et leur applications.

Après cette étude nous avons remarqué que les liquides ioniques sont des solvants de la chimie verte, ils ne présentent aucun risque sur l'environnement ce qui n'est pas le cas pour les solvants organique qui peuvent être toxique et présentent des risques sur l'environnement.

Devant l'intérêt de ces sels ioniques, il nous a semblé intéressant de synthétiser quelque liquides ioniques de dérives imidazolium parce qu'ils présentent des propriétés intéressantes du point de vue électrochimiques.

Bibliographie

- [1] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, vol. 7. Wiley Online Library, 2008.
- [2] T. Welton, « Ionic liquids in catalysis », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, n° 21, p. 2459–2477, 2004.
- [3] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, et G. R. J. Artus, « Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia », *Chemistry – A European Journal*, vol. 2, n° 12, p. 1627–1636, 1996.
- [4] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. M. Afonso, « Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids », *Chemistry – A European Journal*, vol. 8, n° 16, p. 3671–3677, 2002.
- [5] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, et R. Rasheed, « Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures », *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 11, p. 3447–3452, 2004.
- [6] Z. Fei, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Ionic Solid-State Dimers and Polymers Derived from Imidazolium Dicarboxylic Acids », *Chemistry-A European Journal*, vol. 12, n° 15, p. 4014–4020, 2006.
- [7] H. Itoh, K. Naka, et Y. Chujo, « Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 10, p. 3026–3027, 2004.
- [8] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et P. J. Dyson, « A supercooled imidazolium iodide ionic liquid as a low-viscosity electrolyte for dye-sensitized solar cells », *Inorganic chemistry*, vol. 45, n° 26, p. 10407–10409, 2006.
- [9] F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et P. J. Dyson, « Influence of ionic liquids bearing functional groups in dye-sensitized solar cells », *Inorganic chemistry*, vol. 45, n° 4, p. 1585–1590, 2006.
- [10] H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, et H. G. Raubenheimer, « Synthesis and characterisation of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic ionic liquid », *Dalton Transactions*, n° 22, p. 4275–4281, 2003.
- [11] Z. Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts », *Organometallics*, vol. 23, n° 7, p. 1622–1628, 2004.
- [12] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Synthesis and characterization of ionic liquids incorporating the nitrile functionality », *Inorganic chemistry*, vol. 43, n° 6, p. 2197–2205, 2004.
- [13] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, et P. J. Dyson, « Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reactions », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 48, p. 15876–15882, 2004.

- [14] W. Bao, Z. Wang, et Y. Li, « Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids », *The Journal of organic chemistry*, vol. 68, n° 2, p. 591–593, 2003.
- [15] C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquevent, et A.-C. Gaumont, « Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 16, n° 24, p. 3921–3945, 2005.
- [16] K. Fukumoto et H. Ohno, « Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids », *Chem. Commun.*, n° 29, p. 3081–3083, juill. 2006.
- [17] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, et H. Ohno, « Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 8, p. 2398–2399, 2005.
- [18] Y. Yoshida, O. Baba, et G. Saito, « Ionic liquids based on dicyanamide anion: Influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 18, p. 4742–4749, 2007.
- [19] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, et M. Forsyth, « Lewis base ionic liquids », *Chemical communications*, n° 18, p. 1905–1917, 2006.
- [20] H. Olivier-Bourbigou et L. Magna, « Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 182, p. 419–437, 2002.
- [21] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J. M. Basset, L. Arzel, D. Bouchu, et B. Fenet, « Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂ », *New journal of chemistry*, vol. 29, n° 5, p. 700–706, 2005.
- [22] B. Cornils, *Multiphase homogeneous catalysis*. Wiley-VCH, 2005.
- [23] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071–2084, 1999.
- [24] M. Deetlefs et K. R. Seddon, « Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 181–186, 2003.
- [25] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves », *Tetrahedron Letters*, vol. 43, n° 31, p. 5381–5383, 2002.
- [26] J.-M. Lévêque, J.-L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, et W. Bonrath, « An improved preparation of ionic liquids by ultrasound », *Green Chem.*, vol. 4, n° 4, p. 357–360, août 2002.
- [27] A. Abbott, « Electrochemistry in media of low dielectric constant », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, n° 6, p. 435–440, janv. 1993.

- [28] K. R. Seddon, A. Stark, et M.-J. Torres, « Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, n° 12, p. 2275–2287, 2000.
- [29] C. Daguenet et P. J. Dyson, « Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents », *Organometallics*, vol. 23, n° 26, p. 6080–6083, 2004.
- [30] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, et 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*, vol. 22, n° 22, p. 4418–4425, 2003.
- [31] M. J. Earle, J. M. Esperanza, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, et J. A. Widegren, « The distillation and volatility of ionic liquids », *Nature*, vol. 439, n° 7078, p. 831–834, 2006.
- [32] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mroziak, et B. Buszewski, « Usefulness of π ... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations », *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, n° 8, p. 1483–1491, août 2006.
- [33] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 23, p. 5192–5200, 2001.
- [34] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, et K. Lützenkirchen, « Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate », *Inorganic chemistry*, vol. 42, n° 5, p. 1726–1733, 2003.
- [35] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna, et H. Olivier-Bourbigou, « Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids », *Analyst*, vol. 129, n° 12, p. 1257–1261, 2004.
- [36] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, et R. Wareing, « A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors », *Green Chemistry*, vol. 3, n° 1, p. 33–36, 2001.
- [37] P. A. Hunt, « Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 18, p. 4844–4853, 2007.
- [38] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 161–166, 2002.

- [39] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, et T. Welton, « Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation », *Chem. Commun.*, n° 19, p. 2418–2419, déc. 2003.
- [40] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, et B. Jastorff, « Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids », *Chemical Reviews*, vol. 107, n° 6, p. 2183–2206, 2007.
- [41] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, et R. D. Rogers, « Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? », *Chemical Communications*, n° 24, p. 2554, 2006.
- [42] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, et H. Natter, « Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, n° 29, p. 3428–3430, 2003.
- [43] H. Ohno et M. Yoshizawa, « Electrochemistry using ionic liquid 3. Evolution of ionic liquid as an electrolyte », *Electrochemistry*, vol. 70, n° 2, p. 136–140, 2002.
- [44] E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Y. Saad, A. Bund, et F. Endres, « Electrodeposition of Al in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl) amide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) amide Ionic Liquids: In Situ STM and EQCM Studies† », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 18, p. 4693–4704, mai 2007.
- [45] G. Smith, D. J. Cole-Hamilton, A. C. Gregory, et N. G. Gooden, « Reactions of dichlorobis(ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis(ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations », *Polyhedron*, vol. 1, n° 1, p. 97–103, 1982.
- [46] P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, et D. J. Cole-Hamilton, « Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid–Ionic Liquid Biphasic Systems », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 50, p. 15577–15588, déc. 2003.
- [47] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, et B. Gilbert, « Determination of an Acidic Scale in Room Temperature Ionic Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 18, p. 5264–5265, mai 2003.
- [48] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, et K. Toth, « Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pK_a of Imidazolium Cations in Aqueous Solution », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 13, p. 4366–4374, avr. 2004.
- [49] A. J. Arduengo, « Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew », *Accounts of chemical research*, vol. 32, n° 11, p. 913–921, 1999.
- [50] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, et S. P. Zingg, « Quantitative study of the acidity of hydrogen chloride in a molten chloroaluminate system (aluminum chloride/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0–66.4 mol% AlCl₃) », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, n° 14, p. 5075–5077, 1989.

- [51] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, et S. P. Zingg, « Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55. O m/o AlCl₃) », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, n° 2, p. 525–530, 1989.
- [52] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, et A. De Cian, « Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids », *Organometallics*, vol. 17, n° 5, p. 815-819, mars 1998.
- [53] J. D. Oxley, T. Prozorov, et K. S. Suslick, « Sonochemistry and Sonoluminescence of Room-Temperature Ionic Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 37, p. 11138-11139, sept. 2003.
- [54] S. N. Baker, G. A. Baker, et F. V. Bright, « Temperature-dependent microscopic solvent properties of ‘dry’ and ‘wet’ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with ET (30) and Kamlet–Taft polarity scales », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 2, p. 165–169, 2002.
- [55] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Determination of Ionic Liquids Solvent Properties Using an Unusual Probe: The Electron Donor–Acceptor Complex between 4,4′-bis(Dimethylamino)-benzophenone and Tetracyanoethene », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 14, p. 4937-4941, avr. 2006.
- [56] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, et I. R. Dunkin, « Investigations of solvent–solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes », *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n° 4, p. 433-435, janv. 2001.
- [57] G. MOUTIERS et I. BILLARD, « Les liquides ioniques: des solvants pour l’industrie », *Techniques de l’ingénieur. Sciences fondamentales*, n° AF6712, 2005.
- [58] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, et J. F. Brennecke, « Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 13, p. 6366-6374, avr. 2005.
- [59] J. L. Anthony, E. J. Maginn, et J. F. Brennecke, « Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, n° 29, p. 7315–7320, 2002.
- [60] M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, et W. Leitner, « Enantioselective hydrogenation of imines in ionic liquid/carbon dioxide media », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 49, p. 16142–16147, 2004.
- [61] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, et Z.-B. Zhang, « SO₂ Gas Separation Using Supported Ionic Liquid Membranes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 19, p. 5058-5061, mai 2007.
- [62] R. E. Baltus, R. M. Counce, B. H. Culbertson, H. Luo, D. W. DePaoli, S. Dai, et D. C. Duckworth, « Examination of the potential of ionic liquids for gas separations », *Separation science and technology*, vol. 40, n° 1-3, p. 525–541, 2005.

- [63] N. V. Shvedene, S. V. Borovskaya, V. V. Sviridov, E. R. Ismailova, et I. V. Pletnev, « Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes », *Anal Bioanal Chem*, vol. 381, n° 2, p. 427-430, janv. 2005.
- [64] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168-1178, 1996.
- [65] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, et R. D. Rogers, « Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures », *Chem. Commun.*, n° 4, p. 476-477, févr. 2003.
- [66] M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, et J. L. Atwood, « Liquid-Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide† », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, n° 5, p. 841-845, sept. 2000.
- [67] P. Walden, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci.(St.-Petersbourg)*, vol. 8, p. 405-422, 1914.
- [68] F. H. Hurley et T. P. Wier, « The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, n° 5, p. 207-212, 1951.
- [69] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 13, p. 965-967, janv. 1992.
- [70] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071-2084, 1999.
- [71] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97-102, 2000.
- [72] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers, « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », *Green chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 156-164, 2001.
- [73] J. D. Holbrey et 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*, n° 13, p. 2133-2140, 1999.
- [74] S. Chun, S. V. Dzyuba, et 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*, vol. 73, n° 15, p. 3737-3741, 2001.
- [75] J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott, et 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*, vol. 27, n° 10, p. 1504-1510, 2003.

- [76] A. BERTHOD et S. CARDA-BROCH, « Utilisation des liquides ioniques en analyse », *L'Actualité chimique*, n° 271, p. 24–30, 2004.
- [77] J. G. Huddleston et R. D. Rogers, « Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction », *Chem. Commun.*, n° 16, p. 1765–1766, janv. 1998.
- [78] K. N. Marsh, J. A. Boxall, et R. Lichtenthaler, « Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219, n° 1, p. 93–98, 2004.
- [79] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, et C. A. Angell, « Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 42, p. 11749–11756, 2003.
- [80] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of physical organic chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 275–297, 2005.
- [81] Y. François, K. Zhang, A. Varenne, et P. Gareil, « New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures », *Analytica Chimica Acta*, vol. 562, n° 2, p. 164–170, mars 2006.
- [82] R. Hagiwara et Y. Ito, « Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 105, n° 2, p. 221–227, 2000.
- [83] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, et R. G. Compton, « Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry—A review », *ChemPhysChem*, vol. 5, n° 8, p. 1106–1120, 2004.
- [84] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, et J.-C. Plaquevent, « Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 14, n° 20, p. 3081–3093, 2003.
- [85] M. J. Earle, P. B. McCormac, et K. R. Seddon, « Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures », *Green Chemistry*, vol. 1, n° 1, p. 23–25, 1999.
- [86] J. F. Dubreuil et J. P. Bazureau, « Rate accelerations of 1, 3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids », *Tetrahedron Letters*, vol. 41, n° 38, p. 7351–7355, 2000.
- [87] C. W. Lee, « Diels–Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement », *Tetrahedron letters*, vol. 40, n° 13, p. 2461–2464, 1999.
- [88] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, et T. Welton, « The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 4, n° 5, p. 517–520, 2002.
- [89] P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, et J. Dupont, « The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes », *Polyhedron*, vol. 15, n° 7, p. 1217–1219, 1996.

- [90] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, et J. Dupont, « Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt », *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 8, n° 2, p. 177–179, 1997.
- [91] J. Liu, G. Jiang, J. Liu, et J. Åke Jönsson, « Application of ionic liquids in analytical chemistry », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, n° 1, p. 20–27, 2005.
- [92] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, et G.-T. Wei, « Ionic liquids in analytical chemistry », *Analytical Chemistry*, vol. 78, n° 9, p. 2892–2902, 2006.
- [93] S. Dai, Y. H. Ju, et C. E. Barnes, « Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids† », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 8, p. 1201–1202, 1999.
- [94] G.-T. Wei, Z. Yang, et C.-J. Chen, « Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions », *Analytica Chimica Acta*, vol. 488, n° 2, p. 183–192, 2003.
- [95] J. Liu, Y. Chi, J. Peng, G. Jiang, et J. Å. Jönsson, « Ionic Liquids/Water Distribution Ratios of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, n° 5, p. 1422–1424, sept. 2004.
- [96] S. Carda-Broch, A. Berthod, et D. W. Armstrong, « Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 375, n° 2, p. 191–199, 2003.
- [97] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2698.
- [98] J. Liu, G. Jiang, Y. Chi, Y. Cai, Q. Zhou, et J.-T. Hu, « Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons », *Analytical Chemistry*, vol. 75, n° 21, p. 5870–5876, 2003.
- [99] J. Liu, J. Peng, Y. Chi, et G. Jiang, « Determination of formaldehyde in shiitake mushroom by ionic liquid-based liquid-phase microextraction coupled with liquid chromatography », *Talanta*, vol. 65, n° 3, p. 705–709, 2005.
- [100] J. Liu, Y. Chi, et G. Jiang, « Screening the extractability of some typical environmental pollutants by ionic liquids in liquid-phase microextraction », *Journal of separation science*, vol. 28, n° 1, p. 87–91, 2005.

Chapitre II

*Synthèse des Liquides ioniques, étude thermique
et Structurelle des échantillons synthétisés*
~~*Synthèse des Liquides ioniques, étude thermique
et Structurelle des échantillons synthétisés*~~

II.1. Préparation des échantillons

II.1.1. Synthèse des échantillons

II.1.1.1. Méthodes utilisées pour la synthèse

En général, la synthèse des deux liquides ioniques dans la présente étude a été basée sur une réaction de métathèse de sels d'halogénures fraîchement préparées de bis-méthyle alkylène imidazolium cationique avec une longueur de chaîne alkylène C_1 et de l'hexafluorophosphate et le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide comme anions. un alkylène bis-méthyle imidazolium iodure $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$ a été préparé par réaction de $[I(CH_2)I]$ avec deux excès molaire de 1-méthyle-imidazole à $70^\circ C$ pendant 7 heures. Dans la figure II.1, nous présentons le protocole de la synthèse.

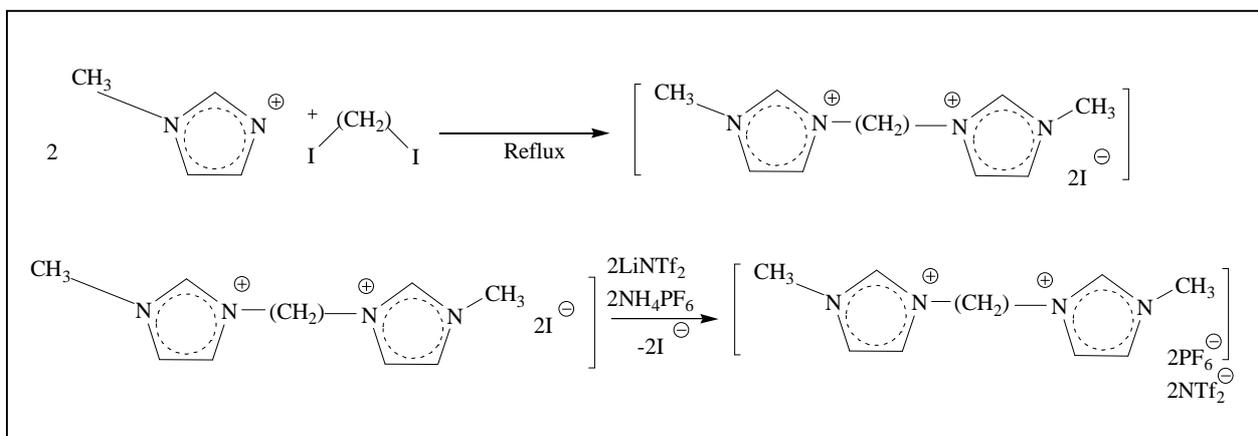


Fig.II.1. Le protocole de la synthèse et la structure générale des liquides ioniques

II.1.1.2. Synthèse du l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$) (1^{ère} étape : Quaternisation)

Dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et le 1-2- di iodométhane (5.07ml, 50 mmol) ont été dissous dans le toluène (15 ml) et le mélange à été agité à $70^\circ C$ pendant 7 heures. Le mélange réactionnel à été évaporé sous vide puis le produit est 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%.

II.1.1.3. Synthèse du l'hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$) (2^{ème} étape : Métathèse organique)

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

II.1.1.4. Synthèse du bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) :

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

II.1.2. Vérification des structures par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de la résonance magnétique nucléaire : RMN 1H (400 MHz), ^{13}C , ^{19}F (100,6 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre RMN de 400 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et référencés au signal interne des solvants : TMS, et $CDCl_3$, respectivement.

Les détails de spectres sont donnés ci-dessous,

RMN 1H ($CDCl_3$) δ ppm $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$: 3,05 (s, 6H, $2 \times NCH_3$), 6,09 (m, 2H, NCH_2N), 7,36 (m, 2H, $NCHN$), 7,73, -7,49 (m, 4H, $NCHCHN$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ ppm $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$: 39.41, 51.66, 121.02, 123.23, 139.14, 139.96.

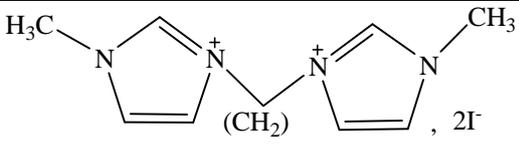
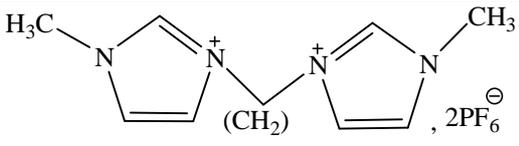
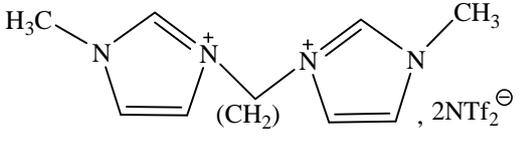
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ ppm $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$: 37.24, 54.01, 120.43, 121.09, 135.12, 149.08

RMN ^{19}F ($CDCl_3$) δ ppm $[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$: -77,23 (s, CF_3SO_2) 2N).

RMN ^{31}P (DMSO - d_6) δ ppm $[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$: 141.01 (septet, PF_6).

RMN¹⁹F (DMSO - d6) δ ppm : -72,03, -73,54 (d , PF₆) .

II.1.3. Structure et nomenclature des échantillons traités

Abréviation	Nomenclature	Structure
([M(CH ₂)IM ²⁺][2I ⁻])	iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium	
([M(CH ₂)IM ²⁺][2PF ₆ ⁻])	hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium	
([M(CH ₂)IM ²⁺][2NTf ₂ ⁻])	bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium	

II.2 Étude des propriétés thermiques des échantillons par Analyse Différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC.

II.2.1 Analyse Différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC

Les progrès technologiques de ces dernières années ont permis un développement important de la calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC). Des nouvelles techniques sont apparues ainsi que de nouvelles applications.

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée (généralement linéaire) de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée.

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation...

De ce fait, la DSC est utilisée aussi bien par des chercheurs ou des techniciens des secteurs de la recherche et du développement ainsi que le contrôle qualité d'un grand nombre

d'industries : chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, alimentaires, électroniques, minières, métallurgiques... [1]

La DSC est une méthode de caractérisation très utilisée dans le domaine des liquides ioniques pour étudier leurs propriétés thermiques [2-3].

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie [4]. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1^{er} ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2^{ème} ordre sera caractérisée par un changement de la capacité calorifique massique C_p .

II.2.1.1. Principe de la DSC

Cette technique permet de mesurer à pression constante la capacité calorifique massique C_p en fonction de la température. Ces mesures consistent à mesurer la différence de flux de chaleur nécessitant la variation de température de deux creuset, l'un vide servant de référence, et l'autre contenant l'échantillon analysé. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet de calculer la capacité calorifique de l'échantillon. Le passage de la transition vitreuse de l'ensemble de nos matériaux nécessite un apport d'énergie supplémentaire par rapport à la capsule de référence. Ce passage s'accompagne donc d'une variation ΔC_p de la capacité calorifique [4].

La DSC est une méthode qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation des réactions. Cette méthode est une méthode rapide pour la détection des phénomènes de décomposition. Elle permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes. Elle permet aussi d'analyser des produits liquides et solides. Cette méthode présente des limites car il n'est pas possible d'étudier des mélanges dynamiques et la quantité mise en jeu lors de l'analyse est très faible,

On distingue deux types de DSC :

- La DSC à flux de chaleur,
- La DSC à pouvoir de compensation.

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites “classiques” par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique. Il peut fonctionner en mode chauffage comme en mode refroidissement. Le mode isotherme est également possible. La méthode DSC est souvent couplée à l’ATD. En effet, ces deux méthodes sont semblables en de nombreux points. On mesure la différence de température entre deux cellules, l’une contenant un échantillon et l’autre une référence.

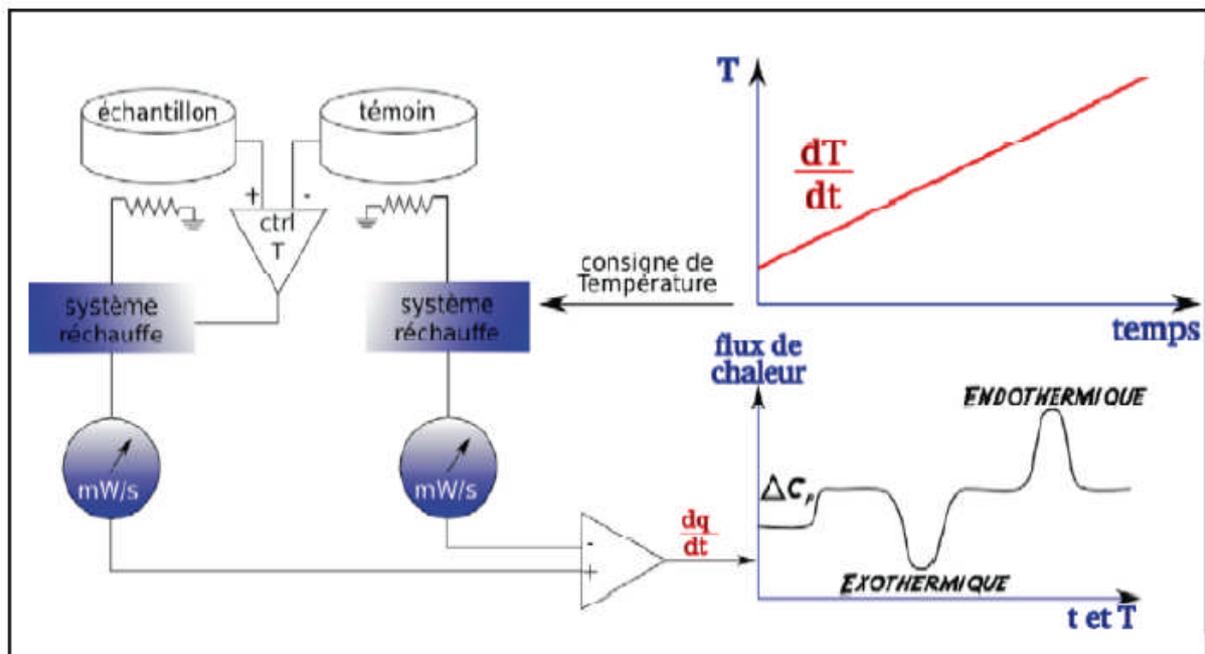


Fig. II.2. Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC).

II.2.1. 1. 1. La DSC à flux de chaleur

Cette méthode permet de mesurer l’échange de chaleur via une résistance thermique. Le signal mesuré correspond à la différence de température. Cette mesure donne l’intensité de l’échange de chaleur qui est proportionnelle à la vitesse du flux de chaleur ϕ .

En DSC, la qualité des mesures est en fonction du matériel utilisé lors des mesures et notamment des cellules renfermant les deux produits, la référence et l’échantillon. Il existe deux types de cellules, les creusets et les cylindres.

- Les creusets permettent de faire des mesures avec des rampes de températures élevées (montée constante) mais avec des masses de produits très faibles. Ce système suppose par ailleurs que les produits contenus dans les creusets ont une sensibilité par unité de volume élevée.

- Les cylindres ont l'avantage de mettre en œuvre des quantités plus importantes de produits, aussi bien pour l'échantillon que pour la référence ce qui oblige à travailler à de faibles rampes de montée en température et suppose une plus faible sensibilité par unité de volume. La mesure du flux de chaleur peut être faite soit par un thermocouple soit par une couronne de thermocouples.
- Mesure par un thermocouple : deux creusets identiques dans un four sont chauffés selon un gradient de température. Un thermocouple mesure la température de chaque creuset. Si un phénomène thermique a lieu dans un creuset, l'enregistrement de la différence de température permet de la mettre en évidence et l'intégration de la courbe donne la chaleur mise en jeu.
- Mesure par une couronne de thermocouples : les creusets sont installés dans deux tubes entourés chacun d'une couronne de thermocouples, ce qui augmente la sensibilité de l'appareil ($10\mu\text{W}$) [5].

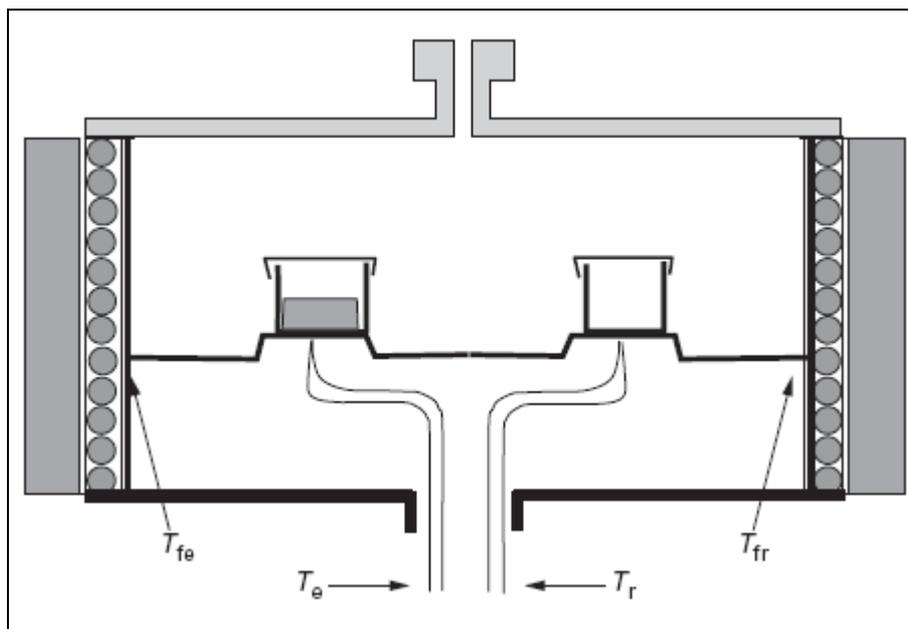


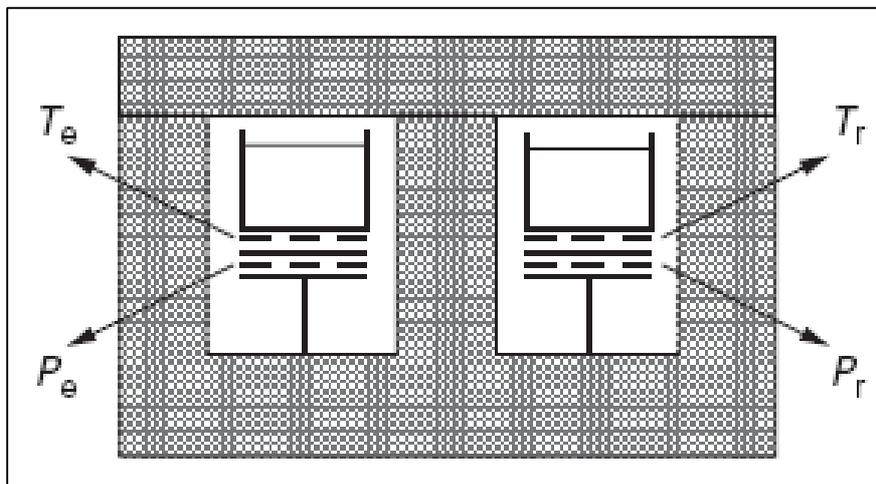
Fig. II.3. DSC a flux de chaleur [1]

II.2.1.1.2. La DSC à pouvoir de compensation

Ce type de DSC appartient à la classe des calorimètres à compensation de chaleur. La chaleur mesurée est, presque totalement, compensée par une énergie électrique, par augmentation ou diminution d'une régulation de quantité de chaleur (en Joules).

Cette méthode est fréquemment utilisée pour des appareils fonctionnant en mode isopéribolique. Le système de mesure consiste en deux micro-fours de même composition (alliage en platine-iridium), chacun équipé d'un capteur de température et d'une résistance de

chaleur. Les micro-fours ont des diamètres de près de 9 mm, 6 mm de hauteur et un poids d'approximativement 2 g. Le temps de réception du signal est inférieur à 2 secondes et le bruit du signal est d'environ $2 \mu\text{W}$. La puissance maximale de ces fours est de 14 W et la rampe maximale de température peut atteindre 500 K/min. Les deux fours, thermiquement découplés (séparés l'un de l'autre), sont placés dans des cellules en aluminium maintenues à température constante. L'échelle de température pouvant être mesurée s'étend de $-175 \text{ }^\circ\text{C}$ à $+725 \text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Pendant la phase de chauffage, le même pouvoir de chauffe est transmis aux deux fours à l'aide d'un système de contrôle du circuit. La température est constamment régulée dans les deux fours par comparaison avec la température donnée par la rampe de température programmée. La symétrie thermique idéale voudrait que les deux fours soient constamment à la même température.



II.2.1.2 Principaux paramètres tirés de la courbe de DSC

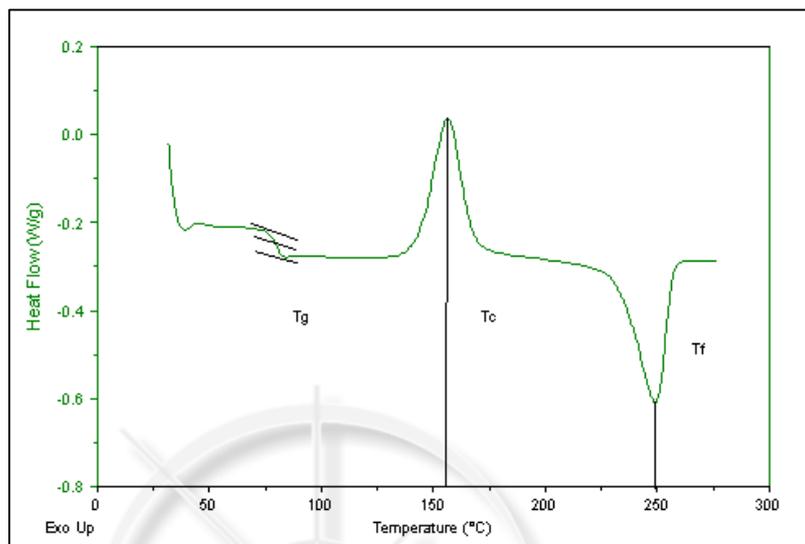


Fig. II.5. La courbe de la DSC

La figure II.5 représente une courbe de DSC sur laquelle on observe les trois paramètres importants qu'on peut tirer caractérisant un matériau : Température de Fusion (T_f), Température de Cristallisation (T_c) et la Température de Transition vitreuse (T_g).

II.2.1.2.1. Température de Fusion T_f

La fusion est une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. En calorimétrie la température de fusion T_f est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion.

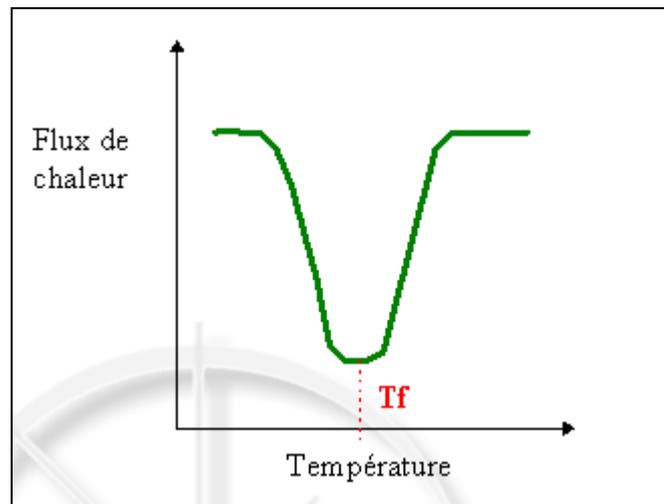


Fig II.6. Pic de température de fusion

II.2.1.2.2. Température de cristallisation T_c

La cristallisation est une transition exothermique qui au chauffage, le matériau passe de l'état liquide amorphe à un état cristallin (arrangement très ordonné).

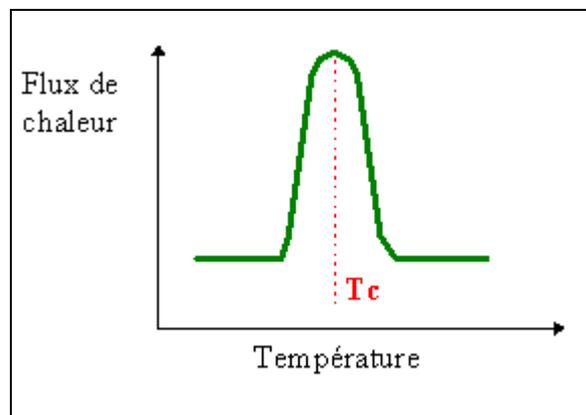


Fig II.7. Pic de température de cristallisation

II.2.1.2. 3. Température de transition vitreuse T_g

La transition vitreuse (“glass transition temperature”, T_g), est définie comme le passage d’un état vitreux à un état de liquide surfondu, lors du chauffage d’un matériau. Elle n’est pas à proprement parlé une transition thermodynamique en raison de son caractère cinétique. Toutes les propriétés du matériau changent considérablement lors du passage à la transition vitreuse. De nombreux paramètres affectent la température de transition vitreuse, la T_g marque une importante variation de nombreuses propriétés physiques du matériau : propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques, etc. Cette température correspond, au chauffage, au changement réversible de la phase amorphe d’un matériau d’une forme dure et relativement cassante en une forme visqueuse (vers un comportement fluide) [7]. La transformation est réversible au refroidissement.

La valeur de la température de transition vitreuse est affectée, parmi d’autres, par les paramètres suivants :

- La flexibilité des chaînes dans le cas des polymères si la flexibilité diminue, la T_g augmente.
- La masse moléculaire. Si la masse moléculaire augmente, la T_g augmente.
- La cristallinité. Dans la plupart des cas, si la cristallinité augmente, la T_g augmente.
- Les cristallites rigidifient la structure de l’échantillon.
- L’humidité. Si celle-ci augmente, la T_g diminue.

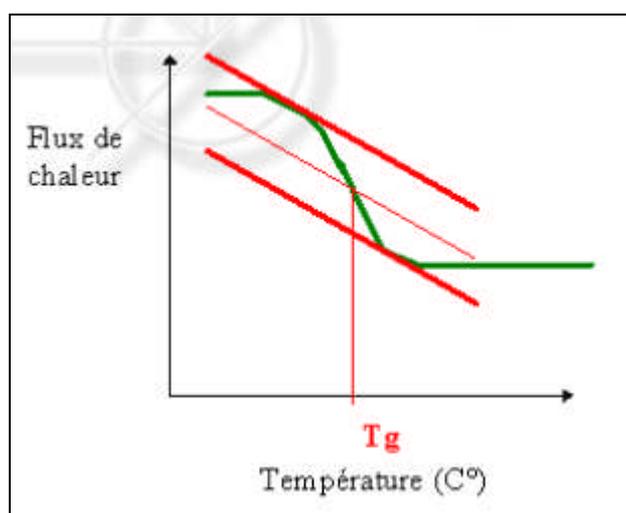


Fig II.8. Allure de température de transition vitreuse

II.2.2. Dispositif expérimental

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle (NETZSCH DSC 204 F1) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5°C/min, en effectuant deux cycles de chauffe et de refroidissement pour éliminer les traces d'eau et de solvant dans une plage de température de (-100 jusqu'à 200°C) sous Argon. La procédure expérimentale est la suivante :

- on refroidit de 25°C à -100°C, en laissant l'échantillon à cette température pendant 5 minutes
- On chauffe de -100°C à 120°C
- On refroidit de 120°C à -100°C en laissant l'échantillon à cette température pendant 5 minutes
- On réchauffe de -100°C à 200°C

II.2.3. Exploitation des diagrammes en DSC des deux échantillons

II.2.3.1. Thermogramme de ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻])

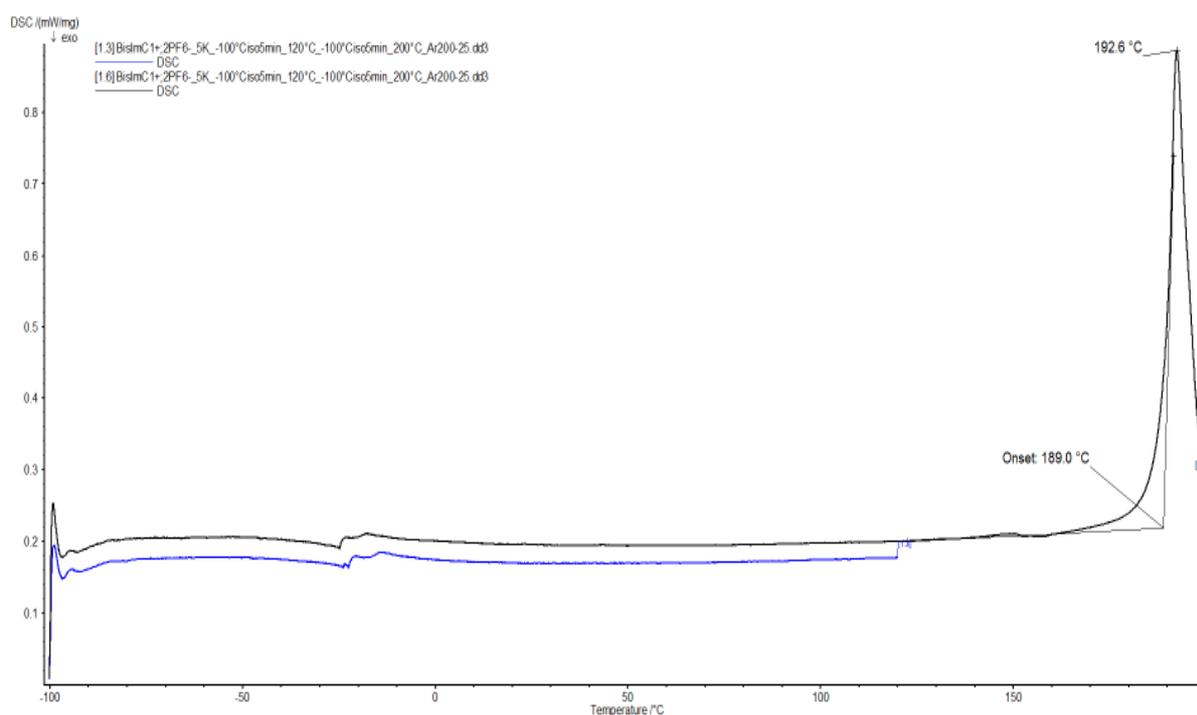


Fig.II.9. Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]). La courbe en bleu correspond à la mesure du ΔH pour la première chauffe de -100°C à 120°C (pente de 5°C/min). La courbe noire représente la seconde chauffe de -100°C à 200°C (pente de 5°C/min).

Un pic endothermique à un onset $189,0^{\circ}\text{C}$ est observé dans la phase de chauffage (Figure II.9). Il correspond à la fusion du $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$. Pour une température inférieure au pic de fusion tout en chauffant, un palier traduisant un changement de ligne de base du thermogramme est observé correspondant à une transition vitreuse de phase solide - solide à $-25,1^{\circ}\text{C}$.

II.2.3.2. Thermogramme de $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-])$

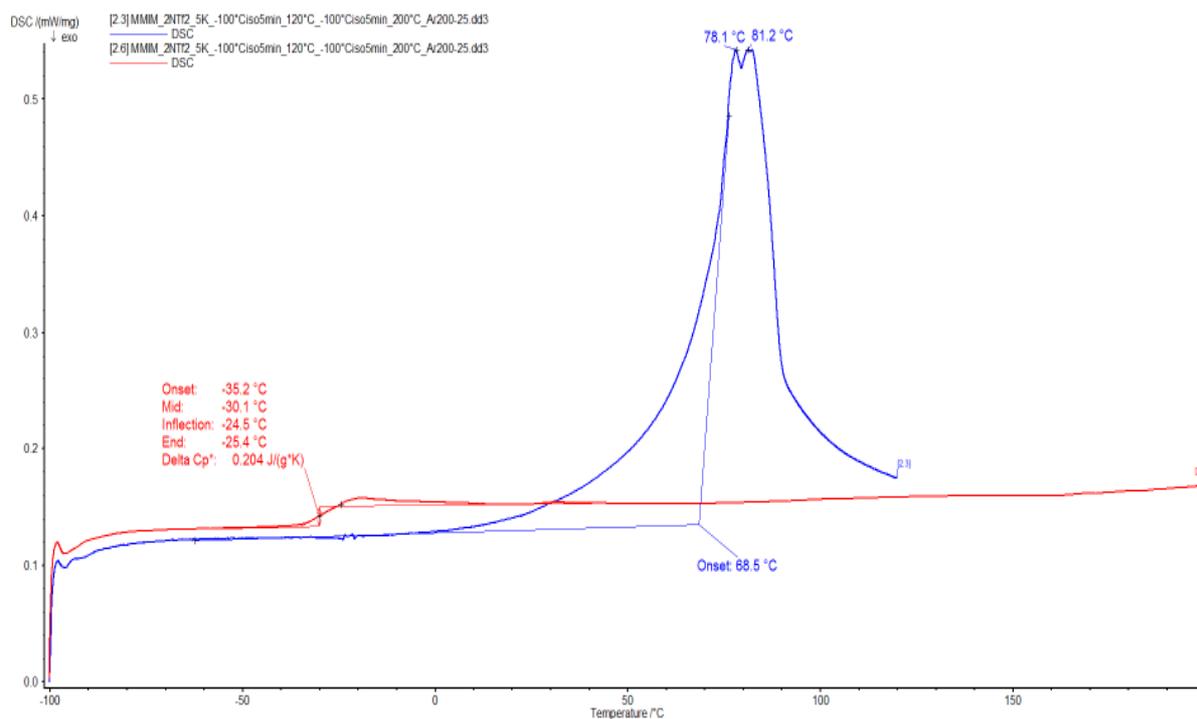


Fig.II.10. Thermogramme de DSC de liquide ionique $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-])$. La courbe en bleu correspond à la mesure du ΔH pour la première chauffe de -100°C à 120°C (pente de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La courbe en rouge représente la seconde chauffe de -100°C à 200°C (pente de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Nous observons lors de la première montée en température la présence de deux pics endothermiques : le premier à un $T_{\text{onset}}=68,5^{\circ}\text{C}$ et le deuxième à une température maximale à $81,2^{\circ}\text{C}$. Le double pic observé correspond alors à la fusion de deux types de cristaux. Le premier type de cristaux a été associé à un processus de cristallisation. Le second type a été associé à un processus de recristallisation des cristaux, dont la fusion a lieu à plus haute température par rapport à la fusion du premier à $78,1^{\circ}\text{C}$.

Lors de la deuxième chauffe après un refroidissement avec une pente de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 120°C à -100°C , on observe une transition vitreuse de phase solide-solide à T_g à $-35,2^{\circ}\text{C}$. On n'observe

pas de fusion lors de cette seconde chauffe avant 200°C, ni d'ailleurs de température de cristallisation lors du second refroidissement. Ceci nous conduit à émettre deux hypothèses :

- il doit exister une cinétique de cristallisation pour cet échantillon : on ne laisse pas assez le temps à notre échantillon pour cristalliser.

L'anion PF_6^- empêche la formation d'un réseau cristallin

II.2.3.3. Comparaison des résultats

D'après les résultats de DSC on observe les températures de transition vitreuse T_g de phase solide-solide de deux échantillons étudiés ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$) et ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$) sont respectivement : $-25,1^\circ\text{C}$; $-35,2^\circ\text{C}$; et les températures de fusion sont respectivement : 189°C ; $78,1^\circ\text{C}$.

Donc la nature de l'anion a une influence sur la température de fusion et de transition vitreuse.

Liquides ioniques	^a M (g.mol ⁻¹)	^b T _g (°C)	^c T _F (°C)
$[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$	468,21	-25,1	189,0
$[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$	737,96	-35,2	78,1

Tableau.II.1. Récapitulatif des propriétés thermiques des échantillons ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$) et ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$).

- ^a M : Masse molaire.
- ^b T_g : Température de transition vitreuse (T_g).
- ^c T_F : Température de fusion (T_f).

II.3. Étude en diffraction des rayons X

Parmi les techniques les plus utilisées pour les caractérisations structurales des matériaux, on trouve la diffraction des Rayon X (X- ray diffraction XRD).

La diffraction des rayons X permet d'étudier le réseau réciproque. C'est une technique avec une sonde large et fixe. La taille typique d'un faisceau RX est de 1 cm x 50 μm avec une pénétration de quelques dizaines de microns. C'est une méthode non destructive qui ne nécessite pas de préparation de l'échantillon.

Cette technique de diffraction des rayons X est utilisée dans le domaine des liquides ioniques : par exemple dans l'étude de la structure cristalline des sels d'imidazolium fluorés par Moghimi *et al* [8], ou dans l'étude de comportement de phase de chaîne de sulfates d'imidazolium substituées par Rettenmeier *et al* [9]. On peut également citer les travaux de Linxi Hou et You Liu qui ont analysé l'espacement interfoliaire des alkyles d'imidazolium par diffraction des rayons X [10].

II.3.1. Rayon X

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques de très courte longueur d'onde et donc très pénétrants.

Dans un tube à rayons X, l'émission de ces rayonnements est obtenue en bombardant une cible appelée anode par un faisceau d'électrons accélérés dans le vide. Ces électrons sont obtenus en chauffant un filament appelé cathode (effet thermo-ionique) et ils sont accélérés par une forte différence de potentiel.

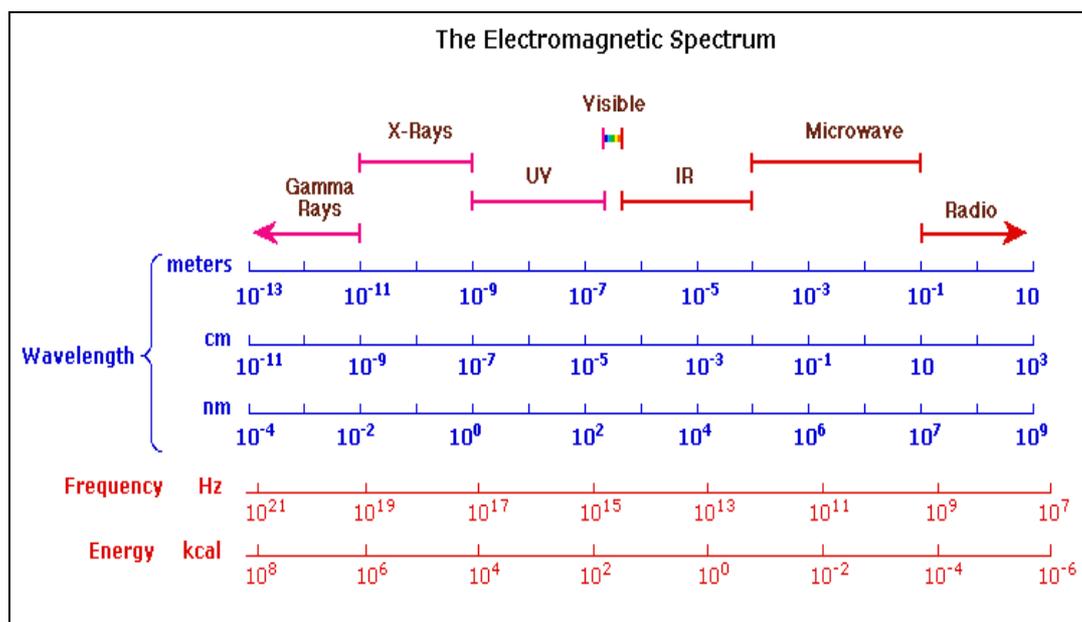


Fig. II.11. Le spectre électromagnétique (source : Organic chemistry on line).

II.3.2. Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde λ est de l'ordre de l'Angström. Ils permettent l'étude de motifs de répétition dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ . Lorsque les photons X rencontrent les électrons des atomes constituant le matériau qu'ils traversent, ils sont déviés de leur trajectoire incidente dans toutes les directions de l'espace produisant un rayonnement diffusé de faible intensité. Toutefois, lorsque les atomes ou molécules possèdent une organisation dans l'espace, si la condition de Bragg est satisfaite, la diffusion à un angle égal à l'angle d'incidence s'effectue sous forme d'interférences constructives, donc avec une intensité beaucoup plus importante. Pour que la condition de Bragg soit remplie, il faut que la différence entre les chemins optiques parcourus par deux ondes réfléchies par des atomes ou

molécules situés sur des plans parallèles et équidistants (distance entre plan réticulaire d), soit égale à un nombre entier (n) de fois la longueur d'onde du rayonnement (Figure II. 12.)

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{ (Loi de Bragg)}$$

La relation de Bragg permet de relier, la distance réticulaire d (en Å) d'une famille de plans et la longueur d'onde λ des rayons X, à l'angle de réflexion θ (en degré) du faisceau sur ces plans ; n est un nombre entier représentant l'ordre de la réflexion. L'ordre 1 ($n = 1$) ou intermoléculaires du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement X, La détermination des angles de Bragg permet ainsi de mesurer des distances interatomiques classiquement entre 1 et 100 Å.

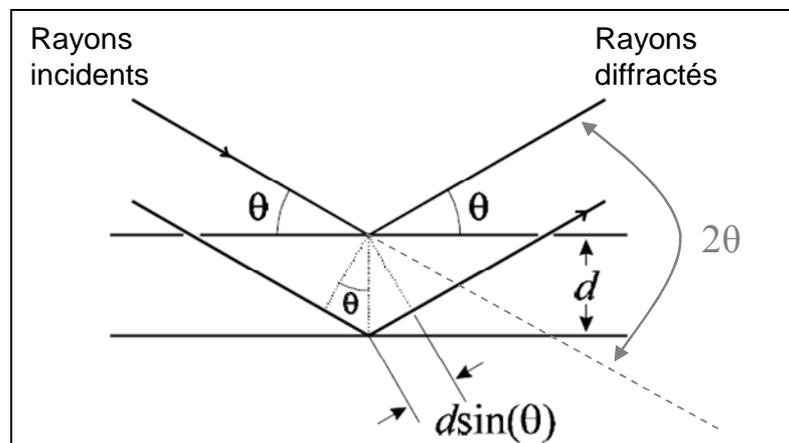


Fig. II.12. Principe de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg représentant le chemin optique des rayons X se diffractant sur un échantillon cristallin avec l'angle θ correspondant à l'angle d'incidence du rayonnement sur les plans atomiques de l'échantillon. L'angle de diffraction entre la direction du faisceau incident et celle du faisceau réfléchi est égal à 2θ .

Pour l'analyse, la direction de propagation du faisceau de rayons X est fixe par rapport à l'échantillon et l'on mesure l'angle entre cette direction et celle du faisceau diffracté, égale à 2θ . Les angles de diffraction peuvent être exprimés en degré ou par le vecteur de diffusion q ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$ avec $d=2\pi/q$).

A une longueur d'onde donnée λ , les angles de diffraction du faisceau, par rapport au plan d'atomes ou de molécules, sont donc inversement proportionnels aux distances réticulaires d . Pour cette raison, les grandes distances longitudinales, par exemple les phases lamellaires des formes cristallines des lipides, sont observées à de petits angles tandis que les petites

distances, par exemple l'arrangement transversal caractéristique des sous cellules cristallines des lipides, seront détectées aux grands angles (figure II. 13.).

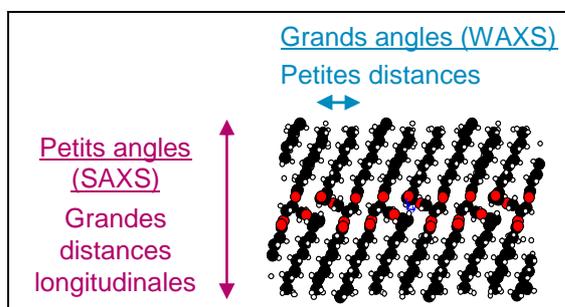


Fig II.13. Schéma représentant les distances inter-lamellaires observées aux petits angles (small-angle X-ray scattering, SAXS) et les distances inter-chaînes détectées aux grands angles (wide-angle X-ray scattering, WAXS) pour la trilaurine.

II.3.3. Dispositif expérimental

Les analyses par DRX ont été réalisées sur deux équipements différents, soit sur l'appareillage du laboratoire UMR CNRS 8612, soit sur la ligne SAXS du synchrotron Elettra (Trieste, Italie).

Pour ces deux installations, les échantillons sont placés dans un microcalorimètre, Microcalix, développé au sein du laboratoire [11,12]. Microcalix permet de coupler les mesures de diffusion des rayons X aux petits et grands angles à la microcalorimétrie différentielle. L'appareil actuel permet en utilisant le rayonnement du générateur de RX du laboratoire ou le rayonnement synchrotron, d'étudier l'évolution des structures et des propriétés thermodynamiques d'un seul et même échantillon de petit volume, entre -30 et +230 °C, à des vitesses de balayage choisies entre 0,01 et 20 °C/min, avec une très grande sensibilité dans les deux techniques. Le calorimètre peut aussi être utilisé simplement comme un porte échantillon thermostaté (20°C dans les expériences présentées ici).

- ***Appareillage DRX du laboratoire UMR CNRS 8612***

Les analyses de diffraction des rayons X aux petits et grands angles ont été réalisées sur un montage composé d'un générateur de RX, d'un système de monochromatisation et de focalisation, de fentes, d'un microcalorimètre et d'un système de détection et d'acquisition des données (figure II.14.). Le générateur de rayons X (Enraf Nonius) est un appareil utilisant une anode de cuivre émettant une radiation $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$). Il a été utilisé à une tension

de 40 kV et une intensité de 10 mA à 20 mA selon les échantillons. Le faisceau incident est focalisé par un miroir multicouche (courbure elliptique en W/ Si, Osmic) et la collimation est réalisée par des systèmes de fentes placées avant l'échantillon.

La diffusion de l'échantillon aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS) est mesurée simultanément par deux détecteurs linéaires placés horizontalement et de façon perpendiculaire à la direction du faisceau. Ce sont des compteurs proportionnels à gaz à localisation (1024 canaux de 0.0542 mm). La détection repose sur l'ionisation d'atomes de gaz (Argon) par effet photoélectrique et sur la localisation de l'avalanche électronique. Ces détecteurs ont une efficacité de 50%, un taux de comptage total maximum de 50 000 coups par seconde et une résolution spatiale voisine de 80 μm .

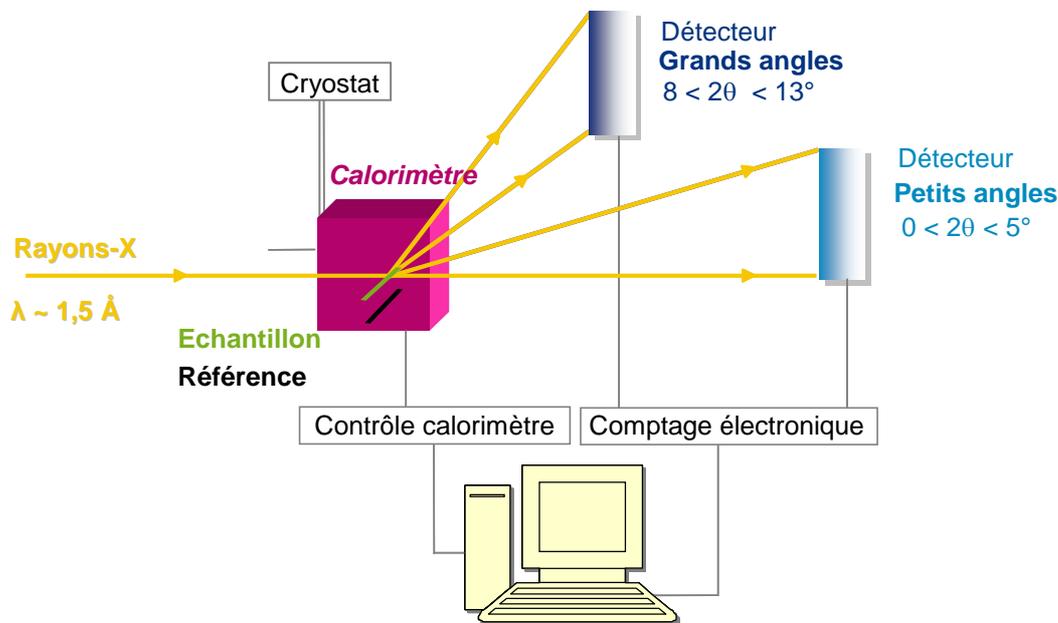


Fig.II.14. Représentation schématique du montage de RX disponible au laboratoire UMR CNRS 8612

II.3.4. Problèmes rencontrés

Dans le cas d'un produit réellement inconnu et dont on cherche à identifier toutes les phases, on est confronté principalement à trois problèmes :

- l'écart de la signature d'un produit par rapport à sa signature théorique ou idéale :
 - les positions en 2θ des pics d'une phase peuvent être décalées :
 - Problèmes d'alignement du diffractomètre;
 - problème de hauteur de la surface de l'échantillon ;

- problème de variation des paramètres de la maille cristalline, en raison des contraintes ou de la solution solide — produit non pur,
- les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées :
 - Orientation préférentielle ;
 - nombre de cristallites insuffisants pour avoir une bonne statistique ;
 - superposition de pics ;
- Le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions ;
- Il faut comparer le diffractogramme avec plusieurs centaines de milliers de fiches de référence.

II.3.5. Exploitation des résultats des Rayons X en fonction du type de l'anion (comparaison entre deux liquides ioniques dicationique avec anion différent ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]) et ([M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻])

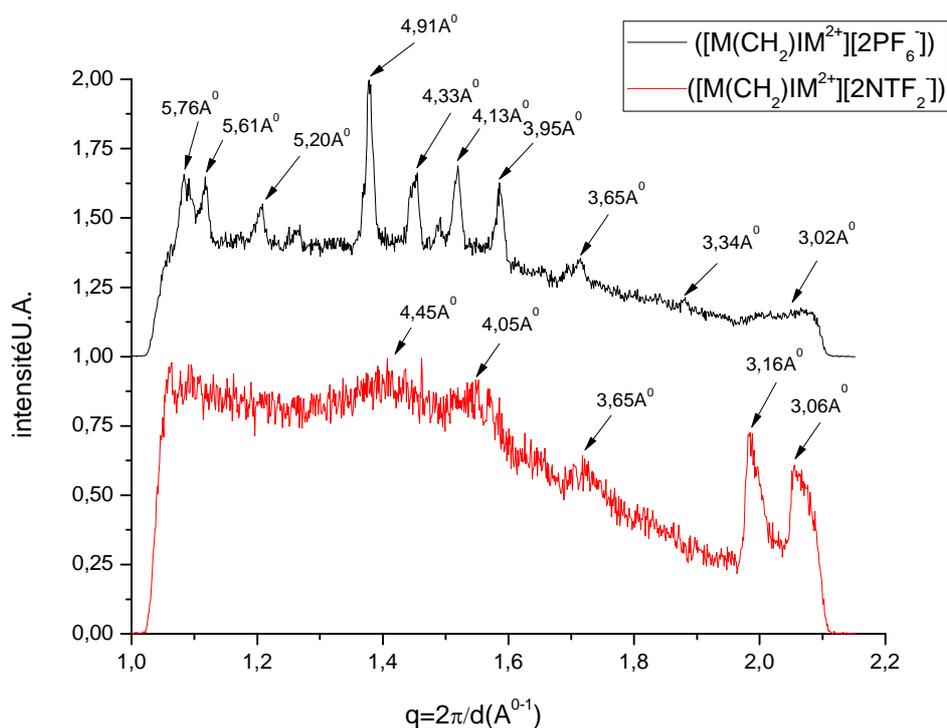


Fig. II.15. Specter des rayon X des liquides ioniques ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]) et ([M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻])

Tableau II.2. Pics observés dans les spectres de rayon X et leur intensité pour les échantillons ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$) et ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) . ; s : intense ; m : moyen ; w : faible ; vw : très faible.

$([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$	$([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$
5.76(m)	
5.61(m)	
5.20 (m)	
4.91 (m)	
4.33 (s)	4.45 (w)
4.13 (m)	4.05 (w)
3.95 (w)	
3.65 (w)	3.65 (w)
	3.16 (s)
3.34 (vw)	
3.02 (vw)	3.06 (s)

On observe dans les spectre des rayons X des pics qu'à courte distance (WAXS) , et non à longue distance (SAXS) , ce qui semble indiquer que notre échantillon est structuré à courte distance .

On observe que l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) se distingue par son nombre faible de pic bien définis : 3.06 et 3.16 \AA . On observe 10 pic bien définis pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$)

Il est difficile à partir de nos résultats de donner la structure cristalline exacte de ces deux échantillons.

Entre l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$) et ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) on remarque qu'il y a des pics en commun :

3.65 \AA pour les deux échantillons ;

3.02 \AA pour ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$) et 3.06 \AA pour ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) , et d'autre par :

5.76 \AA , 5.61 \AA , 5.20 \AA , 4.91 \AA , 4.33 \AA , 3.34 \AA pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$).

Par contre 3.16 \AA et 4.05 \AA , 4.45 \AA pour l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) .

Conclusion

Dans ce chapitre, on a validé la synthèse des liquides ioniques dicationiques avec différents anions (PF_6^- , NTF_2^-), par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P . Les résultats de synthèse sont obtenus avec un bon rendement.

L'étude de ces liquides ioniques par la technique de caractérisation thermique (DSC) qui nous permet de connaître les propriétés thermiques : la température de fusion T_f , la température de cristallisation T_c et la température de transition vitreuse T_g de liquide ionique qui sont influencées par la nature de l'anion.

Pour plus d'information sur la structure cristalline on a utilisé la diffraction des Rayons X (DRX). On a observé dans les spectres des pics qu'à courte distance (WAXS), et non à longue distance (SAXS). Il est difficile à partir de nos résultats de donner la structure cristalline exacte de ces échantillons.

Bibliographie

- [1] J. Grenet et B. Legendre, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », *Techniques de l'ingénieur P*, vol. 1205, p. 1–27, 2010.
- [2] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, et J. L. Goldman, « Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, n° 5, p. 1687–1695, 1999.
- [3] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [4] A. S. Vince, « Etat de l'Art des Méthodes Expérimentales d'Analyse de Risque de l'Emballage Thermique », *Institut National de l'environnement industriel et des risques*, 2000.
- [5] S. Ringuette, *Etudes des triglycerides et de leurs melanges par calorimetrie et diffraction des rayons X*. Université Laval, 2001.
- [6] L. Chaabane-Dammak, « Étude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures », Paris 12, 2007.
- [7] A. S. B. Djelloul, « Radiométrie photothermique sous excitation aléatoire: application à la mesure de propriétés thermophysiques », Thèse de doctorat, Université de Reims, 07-2008, 2008.
- [8] A. Moghimi, H. R. Khavassi, A. H. Benvidi, M. Vojdani, et N. Faghihimoghaddam, « Synthesis and X-ray crystal structure of fluorous imidazolium salts », *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 8, n° 4, p. 958–964, 2011.
- [9] E. Rettenmeier, A. Tokarev, C. Blanc, P. Dieudonné, Y. Guari, et P. Hesemann, « Imidazolium camphorsulfonamides: Chiral catanionic liquid crystals with tunable thermal properties », *Journal of colloid and interface science*, vol. 356, n° 2, p. 639–646, 2011.
- [10] L. Hou et Y. Liu, « Morphology and thermal/mechanical properties of alkyl-imidazolium-treated rectorite/epoxy nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, n° 5, p. 1572–1579, 2012.

[11] Keller, G., Lavigne, F., Forte, L., Andrieux, K., Dahim, M., Loisel, C., Ollivon, M., Bourgaux, C., and Lesieur, P., *DSC and x-ray diffraction coupling specifications and applications* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1998. **51**(3): p. 783-791

[12] Ollivon, M., Keller, G., Bourgaux, C., Kalnin, D., Villeneuve, P., and Lesieur, P., *DSC and high resolution X-ray diffraction coupling*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **85**(1): p. 219-224.

Chapitre III
Chapitre III

Études vibrationnelles

sur des liquides ioniques dicationiques

par spectroscopies FT-RAMAN et FTIR/ATR

Études vibrationnelles

sur des liquides ioniques dicationiques

par spectroscopies FT-RAMAN et FTIR/ATR

III.1. La spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique*.

Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes (Approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente). Le changement de fréquence est ainsi appelé effet Raman.

Après la Seconde Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, car plus facile à utiliser, vu le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, le système nécessitant d'être constamment surveillé et calibré, les échelles de longueur d'onde utilisées dépendant largement des conditions ambiantes, la fiabilité des analyses exigeant des données bibliographiques peu répandues à l'époque. De plus, la spectroscopie Raman souffrait fortement du phénomène de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse venant de l'échantillon qui interfère avec - et souvent noie complètement - le faible effet Raman.

Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Des publications récentes ont montré que plus de 40% des échantillons naturels souffrent de fluorescence, même avec des procédés modernes utilisant de la lumière rouge (environ 800 nm) pour l'excitation. Ce n'est qu'en se rapprochant la longueur d'onde de l'infrarouge (longueurs d'onde d'environ 1 micron) que l'on peut envisager d'éliminer la fluorescence.

En 1986, un interféromètre commercial Infrarouge/Transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci présente beaucoup d'avantages.

L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.

La base de données d'interférométrie obtenues par transformée de Fourier et spectroscopie Raman est maintenant comparable à celles obtenues par infrarouge. Ceci facilite l'identification des raies.

Ainsi, il est possible d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et d'obtenir un grand nombre de spectres avec une haute résolution et ce en une seule mesure.

III.1.1. Principes physiques

Il s'agit d'une spectroscopie donnant accès, comme la spectroscopie IR, à l'énergie des transitions entre les niveaux vibrationnels de la molécule. Le phénomène qui entre en jeu dans le cas de la spectrométrie Raman est un phénomène de diffusion lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition vibrationnelle. L'échantillon est soumis à une irradiation monochromatique d'énergie $h\nu_0$ qui entraîne le passage du système à un niveau de plus grande énergie. Le retour au niveau électronique fondamental s'effectue ensuite soit sur le niveau vibrationnel initial, la raie correspondante est la raie de diffusion élastique Rayleigh ν_0 ; soit sur un autre niveau vibrationnel, d'énergie plus faible ou plus grande, les raies correspondantes sont respectivement les raies de diffusion inélastiques Stokes ($\nu_0 - \nu_i$) et anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_i$) ; ν_i correspond aux fréquences des transitions vibrationnelles de la molécule et constitue l'effet Raman (figure.III.1.).

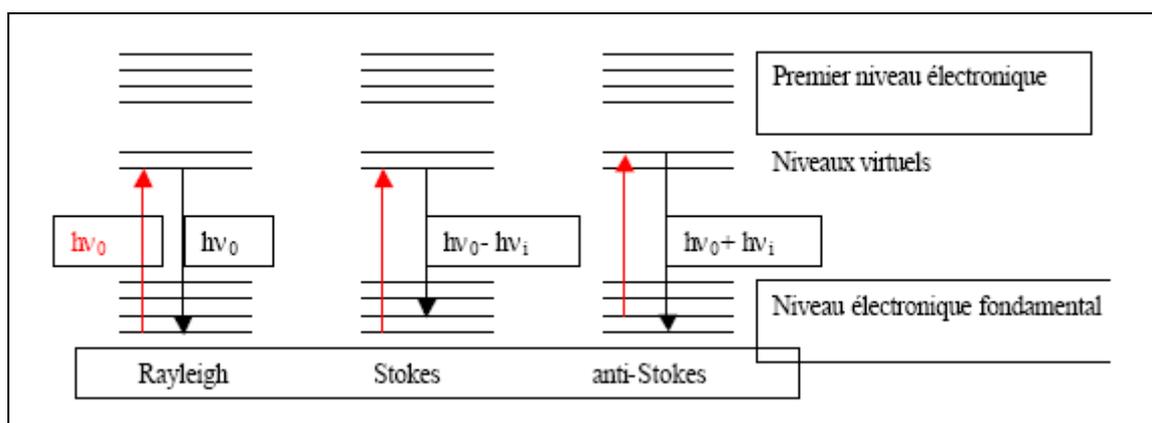


Fig.III.1. Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion Rayleigh et Raman.

La population des molécules à l'état fondamental est plus importante que celle des molécules se trouvant dans des états vibrationnels excités. Le spectre Stokes est, par conséquent, plus intense que le spectre anti-Stokes et est généralement le seul enregistré. Le signal Raman est toutefois de faible intensité puisque celle-ci est de 10^{-9} à 10^{-12} fois l'intensité de la lumière incidente.

III.1.2. Informations accessibles par spectroscopie RAMAN

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Étude des systèmes amorphes et cristallins.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

III.1.3. Applications

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

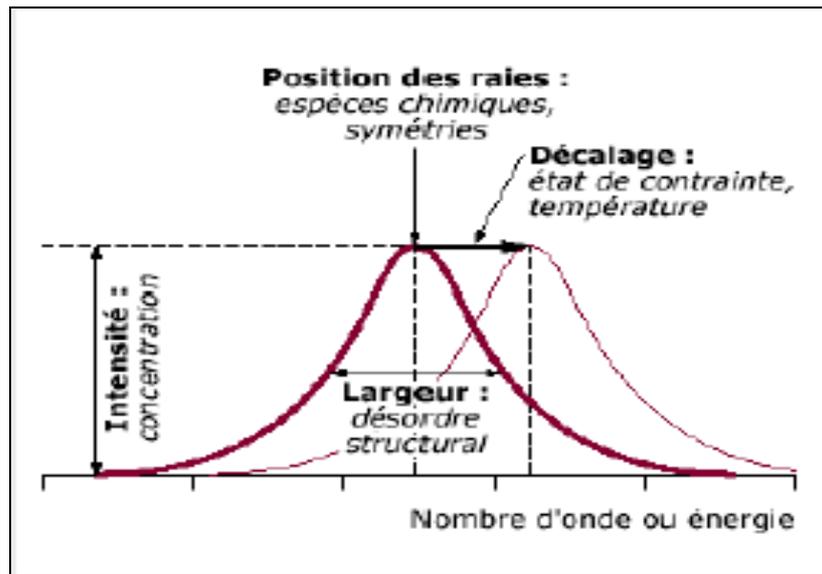


Fig.III.2. Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie RAMAN.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure **III.2**) :

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être l'origine d'un déplacement des pics.

III.1.4. Avantages de la spectroscopie Raman

- Cette méthode est non-destructive et non intrusive, l'échantillon analysé n'étant ni dégradé ni modifié.
- Elle est facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeux n'intervient pas. Elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillon (1 mg).
- Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle est applicable aux solides atomiques.

- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 10^{-18} m³).
- Elle permet de travailler à haute température, 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).

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages :

- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.
- Aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire (méthode efficace sur les molécules diatomiques mononucléaires).
- La présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant).
- L'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.
- Les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- L'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon).
- La fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde).
- Les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...).
- Les réactions multi-photoniques.
- La décomposition des échantillons par échauffement.

De plus, les progrès technologiques tendent à réduire le surcoût de la spectroscopie Raman, et accroissent ses performances. Ainsi, le spectromètre Raman à Transformée de Fourier présente des avantages supplémentaires :

- Le problème de fluorescence ne se pose plus grâce à l'utilisation d'une raie excitatrice peu énergétique (radiation à 1064 nm du laser Nd:YAG dans le proche infrarouge).
- Les substances colorées ne risquent pas de se décomposer pour la même raison.
- L'analyse est plus rapide car tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément.
- La sensibilité est meilleure car une plus grande quantité de photons est détectée dans le même temps.
- Les fréquences sont déterminées avec précision grâce à un laser qui positionne correctement le miroir mobile de l'interféromètre.

III.1.5. Dispositif expérimental (FT-RAMAN)

Les mesures de FT-RAMAN ont été réalisées 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 [$4000-45 \text{ cm}^{-1}$] 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.

III.2. La spectroscopie Infra Rouge

III.2.1. Principes physiques

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction, il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure.III.3.).

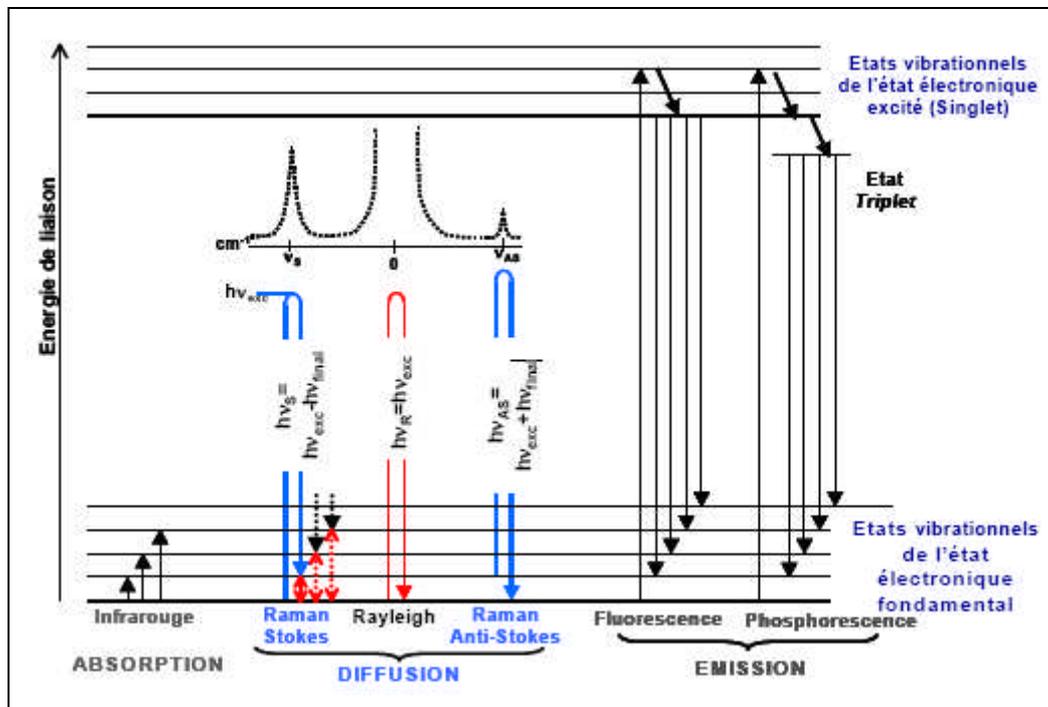


Fig.III.3. Le diagramme de Jablonski

La spectroscopie infrarouge est basée donc sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le rayonnement infrarouge fournit des quanta d'énergie pouvant provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ($4 - 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais ne peut pas provoquer des transitions entre les niveaux électroniques ($400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Généralement le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre $2,5 - 25 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer seulement les modes de vibration actifs en infrarouge. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques (spectre infrarouge) permettant d'identifier et de caractériser le matériau.

III.2.2 .La théorie vibrationnelle

Le comportement vibrationnel d'un échantillon est constitué d'une série de pics vibrationnels. Le nombre de modes de vibration d'une molécule dépend du nombre d'atomes qui la constituent. La manière la plus simple de présenter la théorie vibrationnelle est de commencer par le modèle le plus élémentaire qui consiste en une molécule diatomique en vibration et ensuite de considérer le modèle poly-atomique.

Exemples

Une molécule non-linéaire à 3 atomes, on a 3 degrés de liberté de vibration :

- Vibration de valence : élongation symétrique ν_s
- Vibration de valence : élongation antisymétrique ν_{as}
- Vibration de valence : déformation dans le plan δ

Pour une molécule à 4 atomes, il y a 6 degrés de liberté de vibration:

- Vibration de valence : élongation
- Vibration de valence : déformation dans le plan δ
- Balancement (rocking)
- Cisaillement (scissoring)

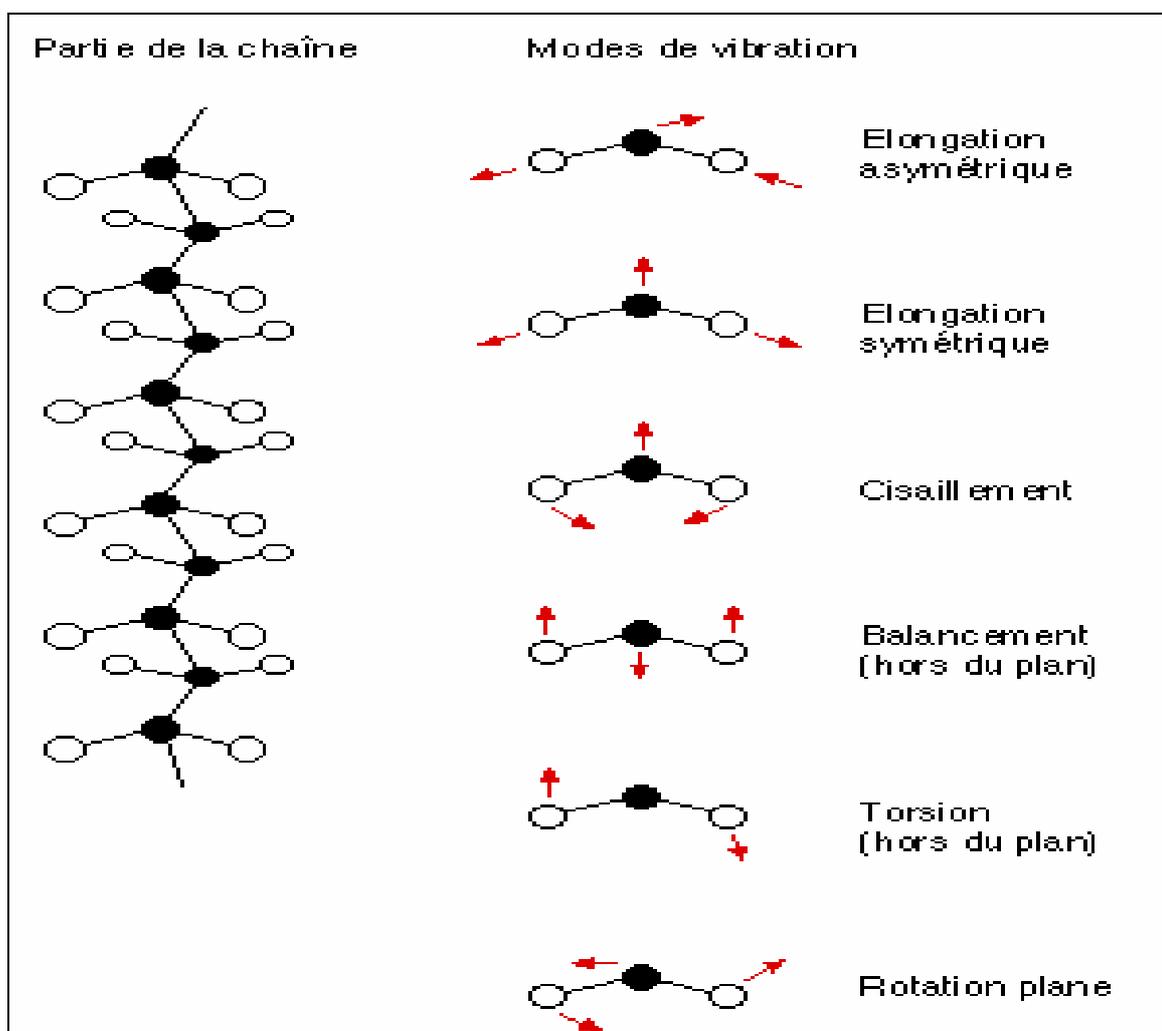


Fig.III.4. Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée

Le spectre moyen infrarouge peut être grossièrement divisé en 3 régions : de 4000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} se trouvent les bandes d'absorption des vibrations d'élongation ν de liaisons principales (O-H, N-H, C-H, C=O, C=C), de 1500 à 1000 cm^{-1} les bandes de déformations δ (C-H) ainsi que quelques vibrations d'élongation (C-O, P=O) et pour les nombres d'onde inférieurs à 1000 cm^{-1} les vibrations

complexes (« respiration » des structures cycliques) et des systèmes éthyléniques ou aromatiques (**tableau 1**).

Nombre d'ondes (cm-1)	Intensité	Liaison	Type de composé
3600	Fine	O-H en phase vapeur	Alcools, phénols
3400-3200	Forte, large	O-H	lié Alcools, phénols
3550-3000	Moyenne	N-H	Amines I et II
3200-2900	Forte, large	O-H	lié Acides carboxyliques
3300	Forte, fine	C-H de C≡H	Alcynes
3100-3000	Moyenne, fine	C-H de C=C-H	Alcènes, arènes
2800-2700	Moyenne, fine	C-H de COH	Aldéhydes
3000-2850	2 bandes	C-H	Alcyles CH ₃ , CH ₂ , CH
1720-1700	Très forte	C=O	Acides carboxyliques
1745-1725	Très forte	C=O	Esters
1735-1715	Très forte	C=O	Aldéhydes
1720-1710	Très forte	C=O	Cétones
1670-1615	Variable	C=C	Alcènes
1600-1450	Variable	C=C	Arènes

Tableau 1 : Fréquence des groupes caractéristiques.

III.2.3. 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 III.5.

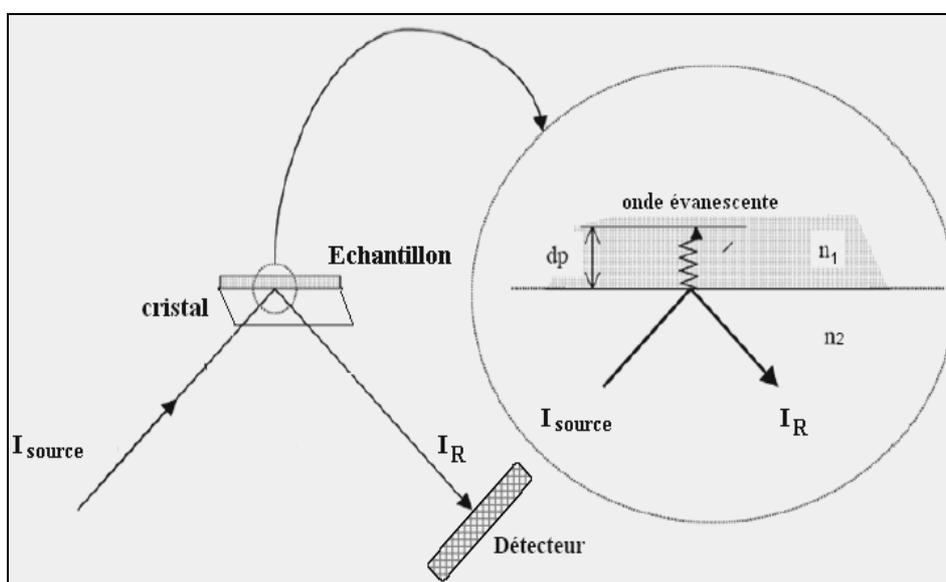


Fig.III.5. Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)

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 (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 réfléchie I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchie 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 III.6.).

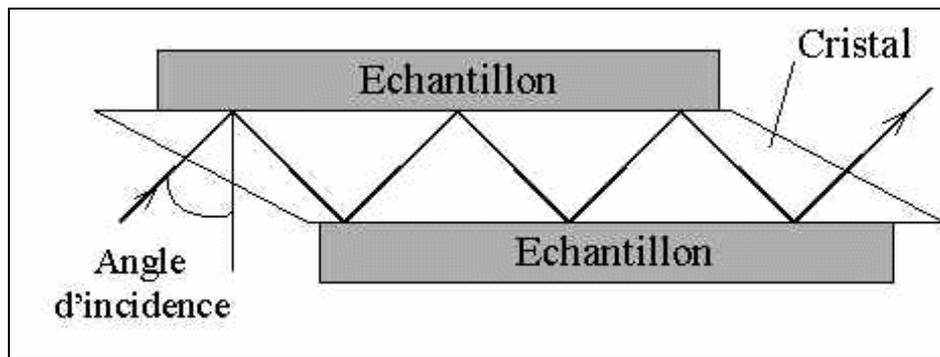


Fig.III.6. Cristal multi-réflexions

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

III.2.4. Dispositif expérimental (FTIR/ATR)

Les spectres de la réflexion totale atténuée à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR / FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument.



Fig.III.7. Un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI)

III.3.Étude en spectroscopie FT-RAMAN des liquides ioniques $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$, $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$ à température ambiante :

Dans cette partie on étudie l'influence du choix de l'anion sur le comportement des liquides ioniques on faisant la comparaison entre deux liquides ioniques dicationique avec anion différent $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$, $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$.

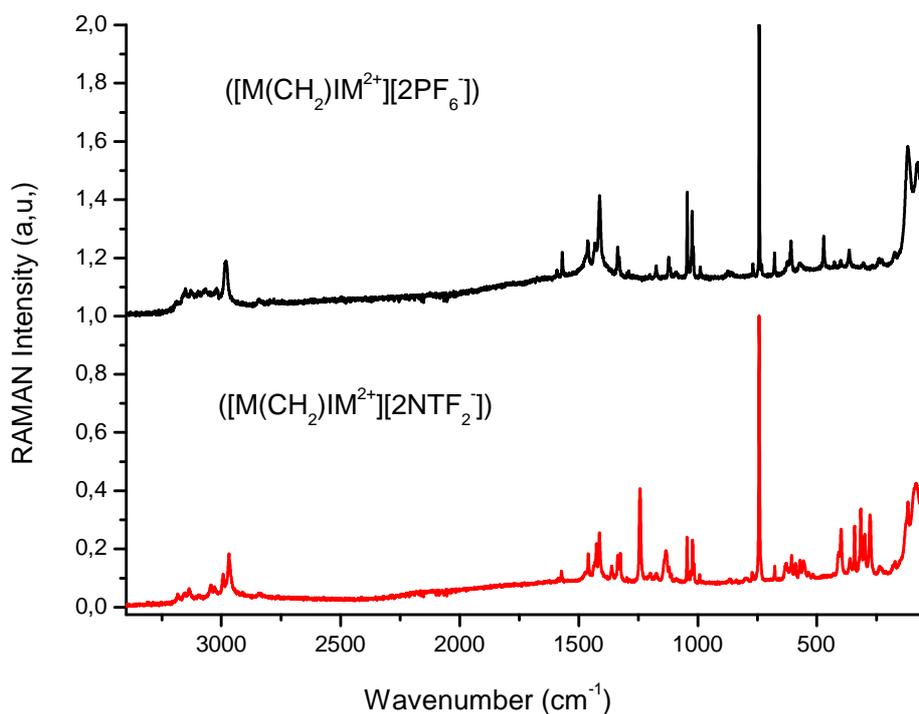


Fig.III.8. Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$ dans la zone spectrale $3400-45\text{ cm}^{-1}$

Dans les figures 8,9,10 et 11 on présente les spectres de FT-RAMAN des échantillons $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$ dans les régions spectrales $3400-45\text{ cm}^{-1}$, $950-45\text{ cm}^{-1}$, $1700-950\text{ cm}^{-1}$, et $3400-2800\text{ cm}^{-1}$ respectivement, et dans le tableau 1 les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour ces dernières.

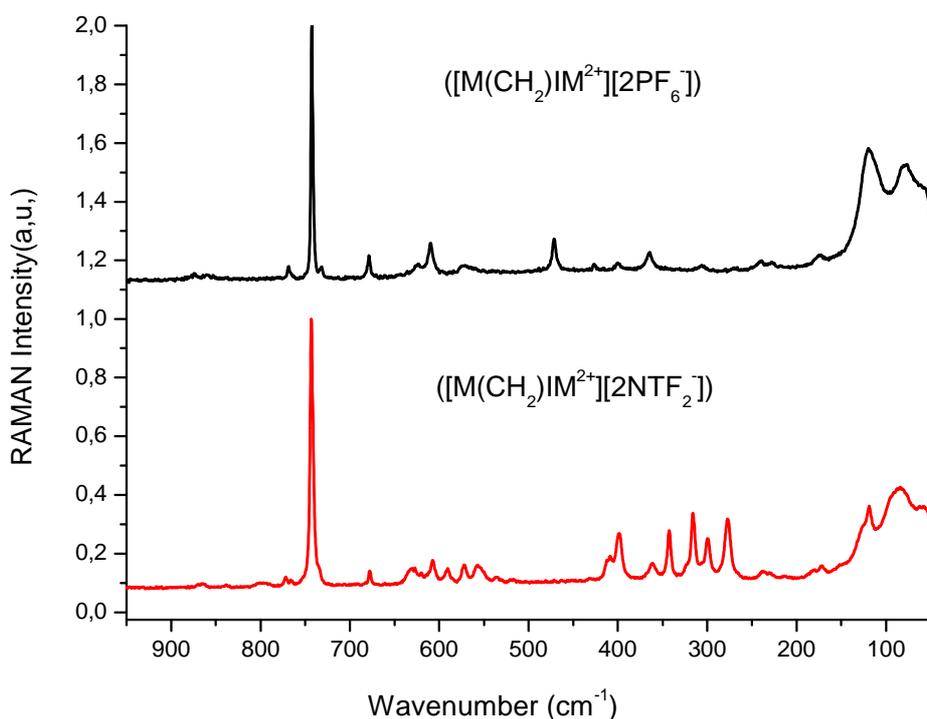


Fig.III.9. Spectre FT-RAMAN du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$ dans la zone spectrale $950-45\text{ cm}^{-1}$.

III.3.1. Région $200-45\text{ cm}^{-1}$

Les bandes apparaissant dans cette zone correspondent aux vibrations inter et intramoléculaires avec les anions PF_6^- et NTf_2^- .

On remarque pour cette zone spectrale que pour les anions PF_6^- et NTf_2^- les spectres Raman sont semblables ; chaque anion a un comportement vibratoire particulier ce qui dénote une forte sensibilité dans cette région spectrale lié au type d'anion choisi. On remarque que l'encombrement de l'anion au voisinage des cycles d'imidazolium a une influence sur le comportement vibrationnel des modes situés dans cette région spectrale. Plus l'anion est gros plus on observe un déplacement en fréquence Raman important pour les modes intermoléculaires.

Tableau.2. Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour les échantillons ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$) et ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$). (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).

$[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$	$[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$	ASSIGNEMENT	Ref.
56 (m)	57 (m)	Intermolecular vibration	[1]
79 (m)	84 (m)	Intermolecular vibration	[1]
119 (m)	119 (m)	Intramolecular vibration	[1]
	151 (vw)	Intermolecular vibration	[1]
174 (vw)	171 (vw)	$\omega(N-C)$	[2]
	181 (vw)	$\omega(N-C)$	[2]
228 (vw)	230 (vw)	$\omega(N-C)$	[2]
241 (vw)	238 (vw)	$\omega(N-C)$	[2]
271 (vw)	276 (m)	CF ₃ sym bending	[3]
307 (vw)	300 (w)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CH bend	[3]
	316 (m)	SC Str	[3]
	343 (w)	SC Str	[3]
365 (w)	362 (vw)	SC Str	[3]
		CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CH bond, CH3 bend	[3]
400 (vw)	399(m) + 410(w)	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CH bond, CH3 bend	[3]
427 (vw)			
471 (w)		$\nu(PF_6^-)$	
534 (vw)	534 (vw)	SO ₂ sym bending	[3]
	556 (vw)	SO ₂ sym bending	[3]
567 (vw)	571 (w)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str/ $\nu(PF_6^-)$	
	590 (w)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	
609 (w)+624(vw)	608 (vw)+630(vw)	w(N-H)/ $\nu_{ip}(N-CH_3)$ / $\nu(PF_6^-)$	[1,4]
679 (vw)	677 (vw)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[3]
732 (w)+743 (vs)	744 (vs)	CF ₃ sym str, $\nu(PF_6^-)$	
769 (vw)	771 (vw)	$\omega(CH_2)$ rocking	[5]
990 (vw)	992 (vw)	$\rho_{as}(CH_2)$ e	[6]
1020 (w)+1023(w)	1016(w) + 1022(m)	$\nu(C-C)$	[2]
1028 (vw)	1029(w)	$\nu(C-C)$	[2]
1045 (w)	1046 (m)	$\nu(C-C)$	[2]
1115 (w)+1122(w)	1111(w) + 1120(w) +1134(m)	SO ₂ sym str, CC Str	[2]
1175 (vw)	1174 (vw)	SO ₂ asym Str , CC Str	[7]
	1242 (s)	SO ₂ asym Str/CF ₃ sym Str	[7]
1289 (vw)+1296 (vw)		$\rho(C-H)$	[2]
1331 (w)+1337 (w)	1324(w) + 1335(w)	SO ₂ asym Str, CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	
	1361 (vw)	$\nu(SO_2)$	[8]
1412 (w)+1431(vw)	1399(sh)+1413(w)+1426(w)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	
1462 (w)	1461 (w)	CH ₃ (N)HCH sym bend	[3]
1569 (vw)+1585 (vw)	1572 (vw)+1585 (vw)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	
2840 (vw)	2838 (vw)	$\nu_s(CH_2)$	[9]
	2967 (m)	$\nu_{as}(CH_3)$	[6]
2982 (m)		$\nu_{as}(CH_3)$	[6]
	2993 (w)	$\nu_{as}(CH_3)$	[6]
3031(vw)	3028 (vw)	C-H Str / $\nu(C-H)$	[5,2]
	3045 (w)	$\nu(C-H)$	[2]
3066 (vw)		C-H Str	[3]
3097 (vw)	3096 (vw)	CH ₃ (N)HCH asym Str	[7]
3126 (vw)		C-H Str	[3]
	3135 (w)	Ring NC(H)NCH Str	[7]
3151 (vw)	3155 (vw)	Ring HCCH asym Str / $\nu(C-H)$	[7,2]
3189 (vw)	3183 (vw)	$\nu(C-H)$	[2]

III.3.2. Région 900-200 cm^{-1}

Les bandes apparaissant dans cette zone sont dominées par la contribution des différents anions PF_6^- et NTf_2^- . Dans la zone 450-300 cm^{-1} on observe beaucoup de pics d'intensité moyenne pour l'anion NTf_2^- et on note que 3 pics de très faibles intensités pour PF_6^- . On remarque également un doublet pour l'anion NTf_2^- avec une intensité moyenne tandis que pour l'anion PF_6^- on a un pic au voisinage de 400 cm^{-1} de très faible intensité. Seul l'anion PF_6^- possède un pic à 471 cm^{-1} avec une intensité intéressante, ce qui correspond à une nouvelle signature de l'anion PF_6^- .

Dans la zone 900-500 cm^{-1} , on note un comportement vibrationnel équivalent entre les anions PF_6^- et NTf_2^- . On dénombre de nombreux pics communs ayant des intensités semblables

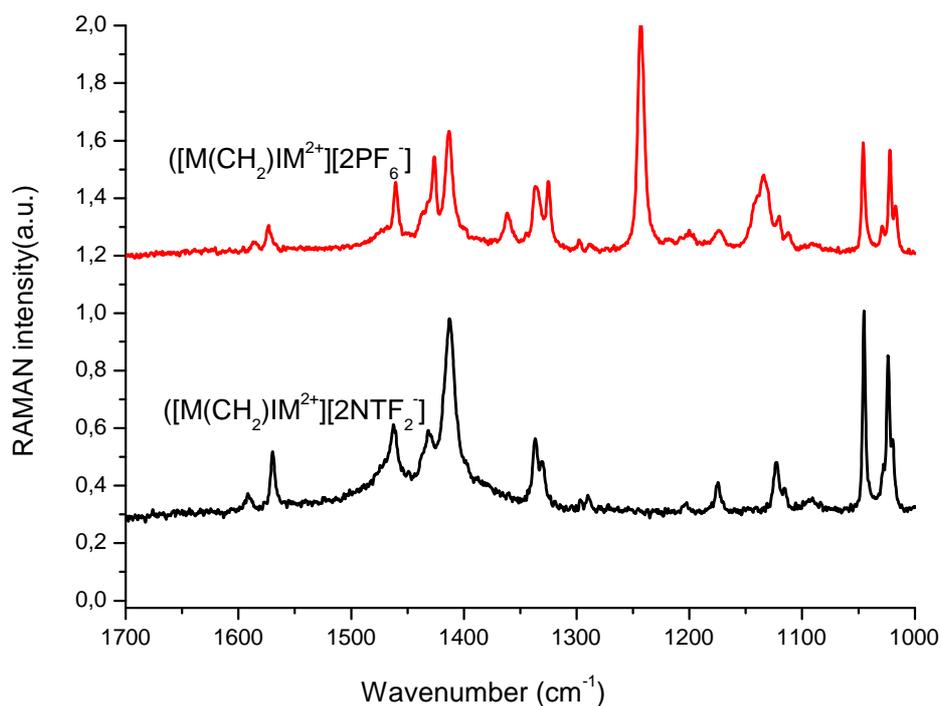


Fig.III.10. Spectre FT-RAMAN du $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-])$ dans la zone spectrale 1700-1000 cm^{-1} .

III.3.3. Région 1700-1000 cm^{-1} :

Dans la zone 1700-900 cm^{-1} , on dénombre moins de différences de comportements vibrationnels entre les anions PF_6^- et NTf_2^- . On observe des pics nouveaux pour NTf_2^- à 1134 et 1242 cm^{-1} .

Dans la zone 1100-1000 cm^{-1} , on retrouve les mêmes pics pour les deux anions mais avec des intensités différentes et avec de faibles décalages en fréquences Raman

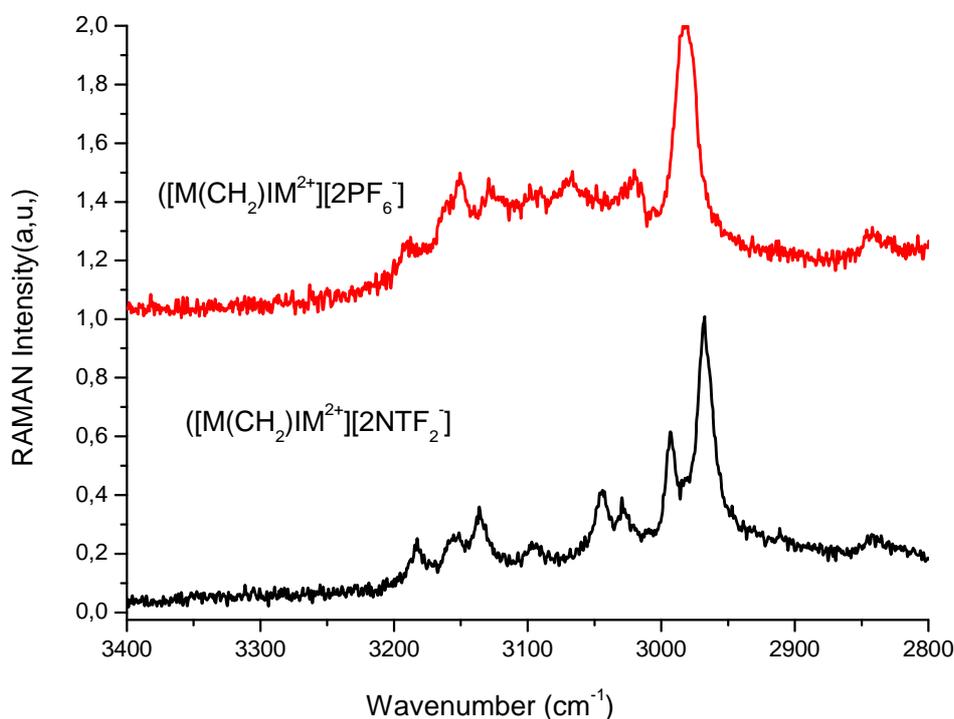


Fig.III.11. Spectre FT-RAMAN du $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$ et $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-])$ dans la zone spectrale 3400-2800 cm^{-1} .

III.3.4. Région 3400-2800 cm^{-1}

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés aux vibrations des C-H. On dénombre 13 pics. Pour l'anion PF_6^- , la zone spectrale d'étude est moins large de 3200 à 2980 cm^{-1} environ avec un pic dominant à 2982 cm^{-1} . Pour l'anion NTf_2^- , c'est un peu le même comportement vibrationnel que pour l'anion PF_6^- , mais on observe plus de pics avec des intensités moyennes

III.4. Étude en spectroscopie FTIR/ATR des liquides ioniques ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]) et ([M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻]) à température ambiante :

Dans les figures 12,13 et 14 on présente les spectres de FTIR/ATR des échantillons ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]) et ([M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻]) dans les régions spectrales 3300-600 cm⁻¹, 1700-600 cm⁻¹ et 3300-2800 cm⁻¹ respectivement, et dans le tableau 3 Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]) et ([M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻]).

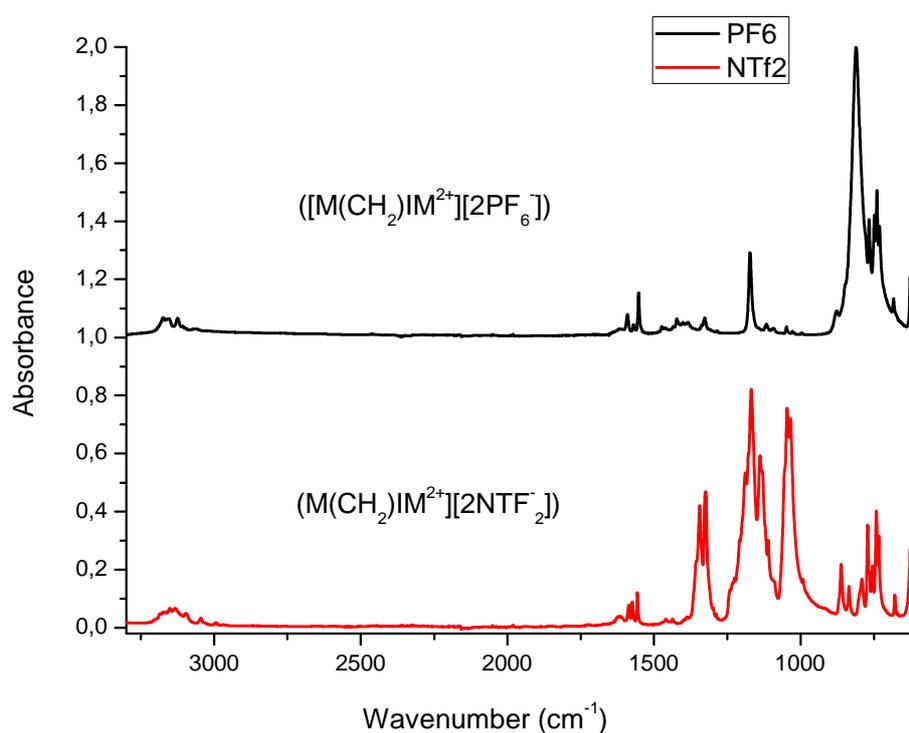


Fig.III.12. Spectre FTIR/ATR du ([M(CH₂)IM²⁺][2PF₆⁻]) , ([M(CH₂)IM²⁺][2NTf₂⁻]) dans la zone spectrale 3300-600 cm⁻¹.

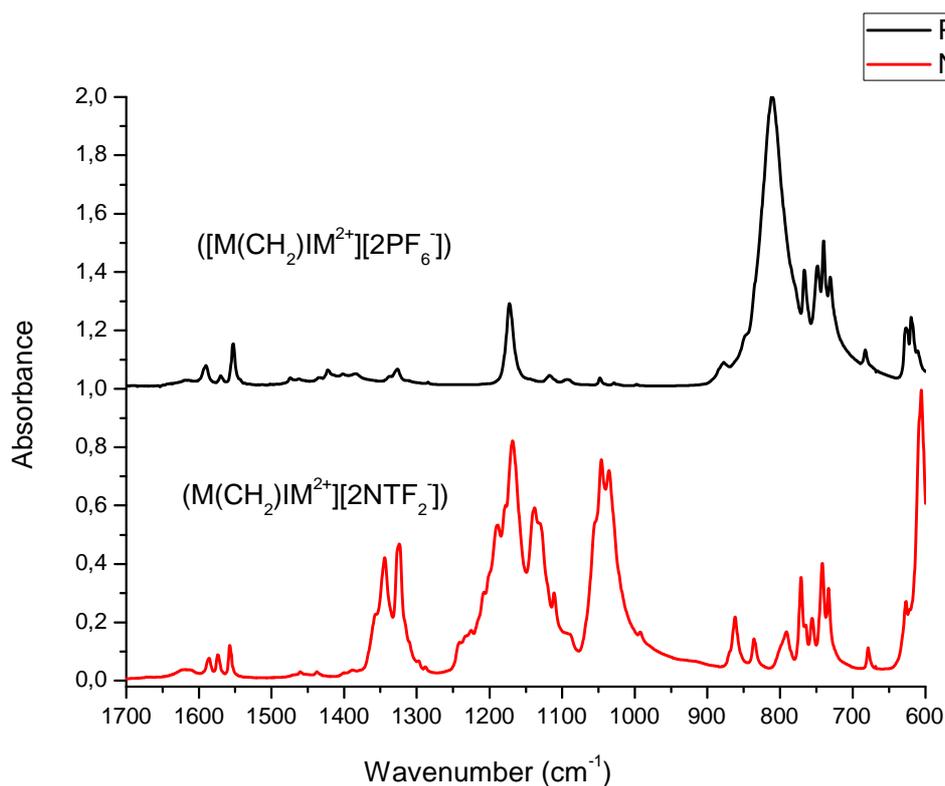


Fig.III.13. Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$, $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$ dans la zone spectrale $1700-600\text{ cm}^{-1}$.

III.4.1. Région $1700-600\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale, on observe des comportements vibrationnels entre les liquides ioniques bien différents suivant l'anion choisi. Suivant le type d'anion, l'interaction anion – cation se traduit par des intensités différentes pour un même mode vibrationnel, par des déplacements en fréquences et par l'apparition de modes spécifiques à l'anion.

Dans la zone $700-600\text{ cm}^{-1}$, on observe un triplet moins intense. Pour l'anion PF_6^- , ce triplet moins intense semble se déplacer vers les fréquences plus grandes, tandis que pour l'anion NTf_2^- , on observe un doublet avec un pic imposant à 605 cm^{-1} .

Dans la zone $900-700\text{ cm}^{-1}$, les changements sont plus spectaculaires. Dans une première zone spectrale $780-715\text{ cm}^{-1}$, on observe pour l'anion PF_6^- , un quadruplet homogène, alors que pour l'anion NTf_2^- on observe un quintuplé.

Puis dans la zone $900-780\text{ cm}^{-1}$, chacun des deux échantillons va se particulariser en ayant son propre mode vibrationnel : pour PF_6^- , un large pic centré à 810 cm^{-1} et pour NTf_2^- un pic à 861 cm^{-1} . Ces pics isolés sont des signatures vibrationnelles de chaque échantillon.

Dans la zone spectrale 1700-900 cm^{-1} , nous observons une différence de richesse spectrale entre les 2 échantillons : on note un spectre riche en pics pour l'anion NTf_2^- alors que pour l'anion PF_6^- on dénombre peu de pics. On remarque deux doublets d'intensité importante pour l'anion NTf_2^- qui n'intervient pas dans le cas du PF_6^- , ces deux doublets sont deux autres signatures importantes de cet anion. Le pic à 1172 cm^{-1} est commun entre les deux échantillons avec un léger décalage en fréquence, 1168 cm^{-1} pour PF_6^- .

Tableau.3. Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$), ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$). (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).

$[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$	$[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{NTf}_2^-]$	ASSIGNEMENT	Réf.
610 (m)	605 (s)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$	[2,7]
619 (m)		$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$	[2,7]
626 (m)	626 (w)	$\omega(\text{N-H}) / \text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str} / \nu(\text{PF}_6^-)$	[2,7]
682 (w)	678 (w)	$\omega(\text{C-H}) + \omega(\text{N-H})$	[2]
730 (m)	733 (m)	anion interaction	
740 (m)	742 (m)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN bend}/\text{CF}_3 \text{ sym bend ring}/\nu(\text{PF}_6^-)$	
748 (w)	755 (w)	$w(\text{C-H}) / \text{SNS sym Str}$	[2,3]
766 (w)	766 (w)	$\delta\text{HCCH} / \text{Ring HCCH asym bend}$	[10,3]
	771 (m)	$\nu(\text{N-C})$	[2]
	791 (w)	Ring HCCH asym bend/CS Str	[3]
810 (s)		$\nu(\text{PF}_6^-)$	
	835 (w)	$\text{NC}(\text{H})\text{N bend}/\text{CCH bend}$	[7]
848 (sh)		$\text{NC}(\text{H})\text{N bend}/\text{CCH bend}$	[7]
	861 (w)	$\omega(\text{C-H}) + \rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[2]
879 (vw)	871 (w)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[6]
997 (vw)	992 (w)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[6]
1028 (vw)		$\nu(\text{C-C})$	[2]
1048 (vw)	1035(m)+1045(m)	$\text{CH}_3\text{N Str}/\text{CH}_2\text{N Str, SO str}$	[3]
	1053 (sh)	Ring ip asym str, CC str, NCH3 twist, SNS asym str	
1091 (vw)	1090 (sh)	CC Str	[7]
1110 (vw)	1110 (sh)	CC Str / Δch	[7,10]
1117 (w)		CC Str / Δch	[7,10]
	1131(m)+1138(m)	$\text{SO}_2 \text{ sym Str}$	
1172 (s)	1168 (s)	Ring asym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}/\text{CC Str}$	[3]
	1188 (m)	Ring sym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}/\text{CF}_3 \text{ asym Str}$	[3]
	1225 (w)	$\nu(\text{N-C}) / \text{CF}_3 \text{ sym Str}$	[2]
	1242 (w)	Ring ip asym str str, butyl chain str	[3]
1284 (vw)	1288 (vw)	$\rho(\text{C-H})$	[2]
	1297 (vw)	$\nu(\text{C-C})$	[2]
1326(vw)+1338(vw)	1324(m)+1344(m)	$\text{SO}_2 \text{ asym str, ring ip sym str, CH}_2(\text{N}) \text{ and } \text{CH}_3(\text{N}) \text{ CN str}$	
	1355 (sh)	$\text{SO}_2 \text{ asym str, ring ip sym str, CH}_2(\text{N}) \text{ and } \text{CH}_3(\text{N}) \text{ CN str}$	
1384(vw)+1401(vw)		$\rho(\text{N-H})$	[2]
1434 (vw)	1437 (vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{Str}/\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH sym bend}/\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N HCH bend}$	[3]
	1460 (vw)	$\delta(\text{CH}_2) / \text{CCH HCH asym bend}$	[11,7]
1552 (m)	1557 (w)	$\nu(\text{N=C})$	[2]
1569(vw)+1590 (w)	1573 (w)+1585(w)	asym Str $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$	[3]
	2967 (vw)	$\text{CH}_2\text{HCH asym Str}$	[3]
	2994 (vw)	$\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH asym Str}$	[3]
3019 (vw)	3028 (sh)	$\nu(\text{C-H})$	[2]
	3046 (w)	$\nu(\text{C-H})$	[2]
3062 (w)		$\nu(\text{C-H})$	[2]
3107 (w)	3096(w)+ 3110(w)	$\nu(\text{C-H}) / \text{Nch}$	[2,10]

3124 (m)		v(C-H)	[2]
	3132 (w)	Ring NC(H)NCH Str	[7]
3154 (m)	3150 (w)	C-H Str	[3]
	3165 (w)	C-H Str	[3]
3174 (m)	3173(w)	C-H Str	[3]
	3185(sh)	C-H Str	[3]
	3201 (sh)	v(C-H)	[2]

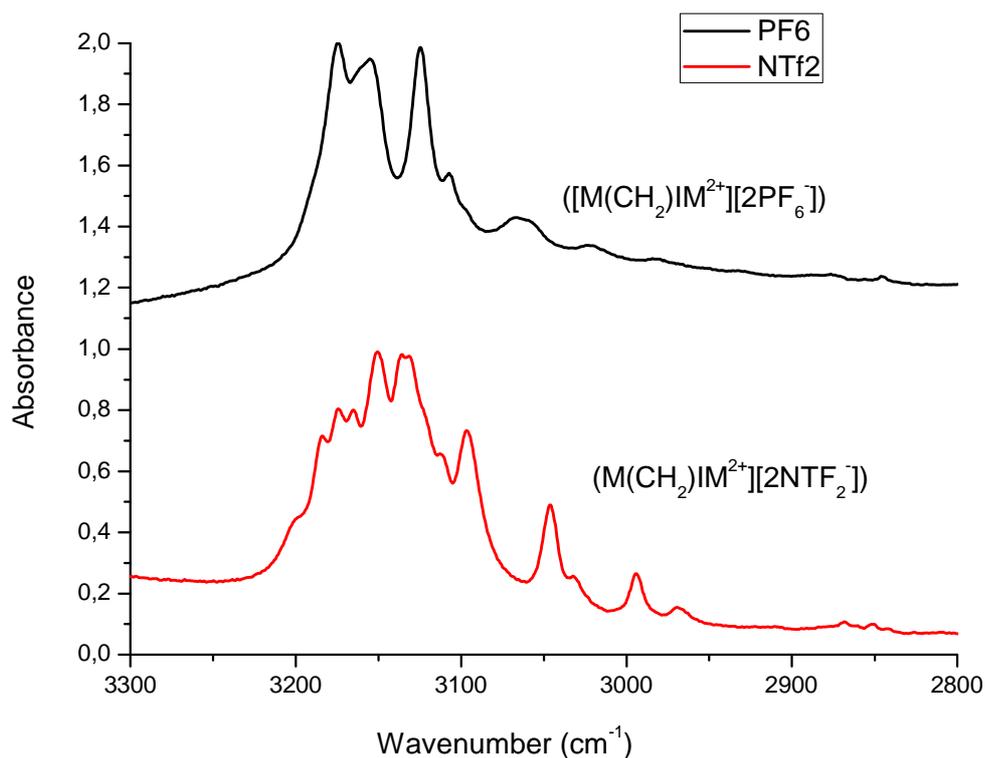


Fig.III.14. Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$ dans la zone spectrale $3300-2800\text{ cm}^{-1}$.

III.4.2. Région $3300-2800\text{ cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés aux vibrations de valences des liaisons C-H. On observe que sur ces spectres chaque anion a sa particularité : pour l'anion PF_6^- dans la région $3200-3050\text{ cm}^{-1}$ se trouve les modes les plus intenses et pour l'anion NTf_2^- de $3200 - 2850\text{ cm}^{-1}$, avec un spectre beaucoup plus fourni en pics et avec une zone plus large que pour l'anion PF_6^- . On peut en conclure que la zone spectrale $3300-2800\text{ cm}^{-1}$ est très sensible en IR suivant le choix de l'anion couplé au cation. On peut noter également que la zone spectrale $3300-2800$

cm^{-1} est beaucoup moins intense que la zone spectrale $1700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ pour le spectre globale pour les anions NTf_2^- et PF_6^- .

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons identifié les principaux modes de vibration dans la spectroscopie FT-RAMAN et la spectroscopie FTIR/ATR qui différencient entre les liquides ioniques avec différent anions.

On observe des comportements vibrationnels entre les liquides ioniques bien différents suivant l'anion choisi. Selon le type d'anion l'interaction anion-cation se traduit par des intensités différentes pour un même mode vibrationnels, par des déplacements en fréquences et par l'apparition de mode spécifiques à l'anion. Dans la zone spectrale $200\text{-}45\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre FT-RAMAN chaque anion a un comportement vibratoire particulier ce qui dénote une forte sensibilité dans cette région spectrale liée au type d'anion choisi et aux interactions intra et intermoléculaires.

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, « FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts », *Chemical physics*, vol. 327, n° 2, p. 439–451, 2006.
- [3] 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, n° 42, p. 14153–14161, 2010.
- [4] 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, n° 22, p. 7587–7592, 2010.
- [5] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, 3rd edn., J. Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [6] 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.
- [7] 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, n° 12, p. 1306–1311, 2007.
- [8] J. C. Lassegues, J. Grondin, R. Holomb, et P. Johansson, « Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, n° 5, p. 551–558, 2007.
- [9] T. Amirou, B. Bouhafis, 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.

- [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] 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, n° 8, p. 992–1004, 2011.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les liquides ioniques, à température ambiante, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes (bonne conductivité, bonne stabilité thermique et chimique, large fenêtre de potentiel et faible pression de vapeur). Ils peuvent être utilisés dans des dispositifs électrochimiques (cellules photovoltaïques, actionneurs, super-condensateurs et batteries) pour remplacer les solvants usuels.

Nous nous sommes intéressés essentiellement à la synthèse des liquides ioniques de structure dicationiques à base d'imidazolium. Leurs applications dépendent directement de ces propriétés. Nous avons choisi de faire varier le type de l'anion (PF_6^- , NTF_2^-).

Les structure de ces liquides ioniques ont été mises en évidence par des méthodes spectroscopiques usuelles : RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , et par spectroscopie infrarouge.

L'étude thermique de nos échantillons par la technique de caractérisation (DSC) qui permet de bien comprendre leurs propriétés thermiques : température de fusion, de cristallisation et de transitions vitreuses qui sont fortement influencés par la nature de l'anion. En particulier, le poids moléculaire de l'anion a un impact sur la température de fusion du liquides ioniques : plus il est important plus la température de fusion est faible (pour PF_6^- $T_F=189^0\text{C}$ et pour NTF_2^- $T_F=78.1^0\text{C}$).

Pour plus d'information sur la structure cristalline on a utilisé la diffraction des Rayons X (DRX) à température ambiante. Ces études ont montré que nos liquides ioniques à base d'imidazolium sont structurés à courte distance : on observe des pics qu'a courte distance (WAXS) et non à longue distance(SAXS). Il est difficile à partir de nos résultats de donner une structure cristalline exacte de nos échantillons. Nous approcherons l'étude vibrationnelle sur les liquides ioniques dicationiques par spectroscopies FT-RAMAN et FTIR/ATR à température ambiante.

ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة الخواص الفيزيوكيميائية لتشكيلة جديدة من المركبات الايونية المرتبطة بحلقة الایمیدازولیوم والتي تحتوي على شاردتين موجبتين و شاردتين سالبتين و ذلك لاستعمالها لتخزين الطاقة الكهروكيميائية، قمنا بدراسة مركبات أيونية مختلفة اعتمادا على طبيعة الشاردة السالبة لهذا الغرض قمنا باستعمال عدة تقنيات تجريبية منها : التحليل الطيفي و الرنين المغناطيسي النووي لتأكد من بنية هذه المركبات ، الأشعة X لمعرفة البنية البلورية ، المسح التفاضلي للقياس الكالوري (DSC) ، و ذلك لمعرفة درجة حرارة الذوبان و درجة حرارة التحول الزجاجي ، كذلك قمنا بدراسة الذبذبات بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و التحليل الطيفي RAMAN لمعرفة النظام الهيكلي على المدى القصير ، المتوسط و الطويل ، فضلا عن نوع الرابطة والتأكد من التركيب البلوري.

Résumé

L'objectif de cette étude est la caractérisation physico-chimique de nouveaux liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium afin de les utiliser comme matériaux pour le stockage d'énergie électrochimique. Nous avons étudié des liquides ioniques différents selon le type d'anion.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales : la RMN pour s'assurer de leurs structures, la diffraction des rayons X pour évaluer leurs phases cristallines, des études en DSC pour déterminer les températures de fusion et de transitions vitreuses, des études vibrationnelles par spectroscopies Infrarouge et micro Raman à la température ambiante pour caractériser aussi bien l'ordre structural à courte distance , qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison dont nos échantillons et la confirmation de leur structure cristalline.
