

*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 chimie*

## **Mémoire**

Présenté par :

Mr. DJILALI Ahmed  
Mr. KADOUM Benaouda

Pour obtenir le diplôme de

## **Master**

Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie Physique des Matériaux

Sujet :

# **Étude vibrationnelle des liquides ioniques par spectroscopie RAMAN et FTIR/ATR**

Soutenu le : 25 mai 2016  
Devant le jury :

- |                          |     |           |
|--------------------------|-----|-----------|
| • M. BELARBI El-habib    | Pr  | Président |
| • M. HAOUZI Ahmed        | Pr  | Examineur |
| • M. DEBDAB Mansour      | MCA | Examineur |
| • M. MOUMENE Taqiyeddine | MCA | Encadreur |

# Remerciements

*Tous d'abord, nous remercions énormément notre Grand Dieu, qui nous a donnés la patience et la santé.*

*Au terme de notre mémoire, nous tienons particulièrement à remercier notre l'encadreur **M.MOUMENE Taqiyeddine** pour le soutien, l'aide et les conseils précieux qui nous a apportés tout au long de notre travail, nous lui exprimé toute notre gratitude.*

*Nous remercions le président des jurys **M.BELARBI Habib** et les membres des jurys **M.HAOUZI Ahmed** (le directeur de laboratoire de synthèse et catalyse), **M. DEBDAB Mansour**) pour avoir accepté d'examiner notre travail, sans oublier **M.HADDAD Boumediene** et tous les enseignants qui ont participé à notre formation durant notre cursus universitaire.*

# Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à nos chers parents qui nous ont énormément soutenus.

Ainsi qu'à toutes nos familles, nos frères, nos sœurs, et en particulier nos neveux et nos nièces. Ainsi qu'à tous les professeurs de l'Université d'Ibn Khaldoun.

A nos amis notamment « m. mokhtar ». A tous nos collègues qui nous ont accompagnés durant notre parcours universitaire.



## Liste des Figures

<b>Fig.I.1</b>	Cations des liquides ioniques les plus utilisés.	2
<b>Fig.I.2</b>	Le sel d'heptadichloroaluminate	3
<b>Fig.I.3</b>	Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique	11
<b>Fig.I.4</b>	Influence de la température sur la viscosité de a) C <sub>4</sub> MIMPF <sub>6</sub> et b) C <sub>n</sub> MIM NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	13
<b>Fig.I.5</b>	Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques -a) C <sub>n</sub> MIMnTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> et b) C <sub>n</sub> MIMPF <sub>6</sub> à 25°C	14
<b>Fig.I.6</b>	Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie	24
<b>Fig.II.1</b>	Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC).	32
<b>Fig.II.2</b>	DSC a flux de chaleur	33
<b>Fig.II.3</b>	DSC à pouvoir de compensation	34
<b>Fig.II.4</b>	La courbe de la DSC	35
<b>Fig.II.5</b>	Pic de température de fusion	35
<b>Fig.II.6</b>	Pic de température de cristallisation	36
<b>Fig.II.7</b>	Allure de température de transition vitreuse	37
<b>Fig.II.8</b>	Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M(CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]).	38
<b>Fig.II.9</b>	Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]).	39
<b>Fig.II.10</b>	Le spectre électromagnétique (source : Organic chemistry on line).	40
<b>Fig.II.11</b>	Principe de la diffraction des rayons X selon la loi de Bragg	41
<b>Fig.II.12</b>	Schéma représentant les distances inter-lamellaires	42
<b>Fig.II.13</b>	Spectre du rayon X des liquides ioniques ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	43
<b>Fig.III.1</b>	Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion Rayleigh et Raman.	47
<b>Fig.III.2</b>	Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie RAMAN	49
<b>Fig.III.3</b>	Un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker	51
<b>Fig.III.4</b>	Spectre FT-RAMAN du ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) dans la zone spectrale 3500-45	54
<b>Fig.III.5</b>	Spectre FT-RAMAN du ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) dans la zone spectrale 1200-45 cm <sup>-1</sup>	53
<b>Fig.III.6</b>	Spectre FT-RAMAN du ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) dans zone spectrale 1800-1200 cm <sup>-1</sup>	56
<b>Fig.III.7</b>	Spectre FT-RAMAN du ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) dans la zone spectrale 3500-2600 cm <sup>-1</sup>	57
<b>Fig.III.8</b>	Le diagramme de Jablonski	58
<b>Fig.III.9</b>	Exemple de vibrations atomiques : de la chaîne hydrocarbonée	60
<b>Fig.III.10</b>	Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)	62

<b>Fig.III.11</b>	Cristal multi-réflexions	63
<b>Fig.III.12</b>	Un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI)	64
<b>Fig.III.13</b>	Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$ dans la zone spectrale 3500-600	65
<b>Fig.III.14</b>	Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$ dans la zone spectrale 2000-600 $cm^{-1}$	66
<b>Fig.III.15</b>	Spectre FTIR/ATR du $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$ et $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$ dans la zone spectrale 3500-2600 $cm^{-1}$	68

## Liste des Tableaux

<b>Tableau.I.1</b>	Exemple d'anions de LIs.	2
<b>Tableau.I.2</b>	Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums	7
<b>Tableau.I.3</b>	Températures de fusion de quelques liquides ioniques	9
<b>Tableau.I.4</b>	Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition.	10
<b>Tableau.I.5</b>	Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium du liquide ionique sur la température de décomposition	11
<b>Tableau.I.6</b>	Densité de quelques Liquides ioniques	12
<b>Tableau.I.7</b>	Densités en g/ml à 20°C d'une série de liquides ioniques à base Imidazolium	12
<b>Tableau.I.8</b>	Principales données physico-chimiques des liquides ioniques à 25°C	15
<b>Tableau.I.9</b>	Propriétés de quelques liquides ioniques	15
<b>Tableau.I.10</b>	Paramètres de solvant des LIs	18
<b>Tableau.I.11</b>	Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF <sub>6</sub> et d'autres solvants organiques	19
<b>Tableau.I.12</b>	Solubilité des gaz dans les LIs.	20
<b>Tableau.I.13</b>	Solubilité de l'hydrogène dans les LIs à pression 0,101MPa ( $k_H=P(H_2)/X(H_2)$ ), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa).	20
<b>Tableau.I.14</b>	Enthalpies des liaisons H des systèmes/eau/LI	21
<b>Tableau.I.15</b>	Teneur maximal des LIs en eau à température ambiante	21
<b>Tableau.I.16</b>	Solubilité des LIs dans l'eau	21
<b>Tableau.I.17</b>	Solubilité des solvants organiques dans les LIs.	22
<b>Tableau.I.18</b>	Solubilité de BMIMPF <sub>6</sub> dans les hydrocarbures à 30°C.	23
<b>Tableau II.1</b>	Techniques d'analyse thermiques, paramètre mesuré et instrument utilisé.	30
<b>Tableau.II.2</b>	propriétés thermique des échantillons ([M(CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	39
<b>Tableau.II.3</b>	Pics observé dans les spectres des rayons X et leur intensité pour les échantillons ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	44
<b>Tableau.III.1</b>	les bandes FT-RAMN observées et leur assignation pour les échantillons ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	54
<b>Tableau.III.2</b>	Fréquence des groupes caractéristiques.	61
<b>Tableau.III.3</b>	les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons ([M (CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]) et ([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	67

## Listes des abréviations

**pK<sub>a</sub>** : constante d'acidité      **cP** : Chaleur spécifique de l'eau      **eq.** : Équivalents

**mPa.s** : millipascal-secondes

**ζ<sub>a</sub>, ζ<sub>c</sub>** : facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation (respectivement)

**r<sub>a</sub>, r<sub>c</sub>** : rayon de l'anion et du cation (respectivement)

**(0<γ<1)** : degré de dissociation

**N<sub>A</sub>** : nombre d'Avogadro      **F** : nombre de faraday      **D** : densité

**Hz** : Hertz

**K**: degree Kelvin      **ppm** : part par million      **μmol** : micromole

**s** : intense ;      **m** : moyen ;      **w** : faible ;      **vw** : très faible

**Å**<sup>0</sup> : Ångström      **μW** : microwatt      **TMS** : Tetramethylsilane

**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

**DSC** : Differential Scanning Calorimetry

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse

**T<sub>c</sub>** : Température de cristallisation

**T<sub>f</sub>** : Température de Fusion

**SAXS**: Small Angle X-ray Scattering

**WAXS**: wide-angle X-ray scattering

**DRX**: X-Ray diffraction

**NMR:** Nuclear Magnetic Resonance

**$\delta$  :** Changement chimique

**J:** constante de couplage

**FT-RAMAN :** spectroscopie Raman

**LIs:** liquides ioniques

**AlCl<sub>3</sub> :** chlorure d'aluminium

**BMIM:** 1-butyl-3-methylimidazolium

**BBIM:** 1,3-dibutylimidazolium

**BMMIM:** 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium

**EMIM:** 1-ethyl-3-methylimidazolium

**HMIM:** 1-hexyl-3-methylimidazolium

**OMIM:** 1-octyl-3-methylimidazolium

**COD:** 1,5-cyclooctadiene

**COA:** Cyclooctane

**CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>/ (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup> :** Les derives sulfoniques

**To:** Toluene

**Bz:** Benzene

**CYD:** 1,3-cyclohexadiene

**CYE:** Cyclohexene

**CYA:** Cyclohexane

**Me:** Methyle

**Ph:** Phenyle

**OTf:** Trifluoromethylsulfonate

**[(M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>)[2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]] :** hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium

**[(M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>)[2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]] :** l'hexafluorophosphate de triméthylène bis-méthyle imidazolium

**Ntf<sub>2</sub> :** Bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide

**NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> :** hexafluorophosphate d'ammonium

**TPPMSNa:** Sodium (m-sulfohenyl)-diphenylphosphine

**TPPMSBMMIM:** 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium (m-sulfohenyl)-diphenylphosphine

**Ru(COD)(COT) :** (1,5-cycooctadiene)(1,3,5-cyclooctatriene)ruthenium

**MNP :** Metal Nanoparticles

## Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>i</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique sur les liquides ioniques</b>	
<b>I.1. Définition des liquides ioniques (LIs)</b>	<b>01</b>
<b>I.2. Historique</b>	<b>02</b>
<b>I.3. La synthèse des liquides ioniques</b>	<b>03</b>
<b>I.3.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole</b>	<b>04</b>
<b>I.3.2. Réaction d'échange de l'anion</b>	<b>05</b>
<b>I.3.3. Purification et impureté des LIs</b>	<b>06</b>
<b>I.3.4. Nomenclature et acronymes des LIs</b>	<b>06</b>
<b>I.4. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques</b>	<b>07</b>
<b>I.4.1. Le point de fusion</b>	<b>08</b>
<b>I.4.2. La stabilité thermique</b>	<b>09</b>
<b>I.4.3. La densité</b>	<b>11</b>
<b>I.4.4. La viscosité</b>	<b>13</b>
<b>I.4.5. La Conductivité électrique</b>	<b>16</b>
<b>I.4.6. Toxicité et dangerosité</b>	<b>17</b>
<b>I.5. Propriétés électrochimiques des LIs</b>	<b>17</b>
<b>I.5.1. Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique</b>	<b>17</b>
<b>I.5.2. Stabilité chimique et acidité</b>	<b>17</b>
<b>I.5.3. Échelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft</b>	<b>17</b>
<b>I.6. Comportement vis-à-vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques</b>	<b>18</b>

<b>I.6.1. Solubilité des gaz dans les LIs</b>	<b>19</b>
<b>I.6.2. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau</b>	<b>20</b>
<b>I.6.3. Miscibilité des LIs avec les solvants organiques.</b>	<b>22</b>
<b>I.7. Applications des liquides ioniques</b>	<b>23</b>
<b>I.7.1. Applications en électrochimie</b>	<b>24</b>
<b>I.7.2. Applications en synthèse organique et en catalyse</b>	<b>25</b>
<b>I.7.2.1. Réaction de Diels – Alder</b>	<b>25</b>
<b>I.7.2.2. Réaction d'hydrogénation</b>	<b>25</b>
<b>I.7.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse</b>	<b>26</b>
<b>I.7.3.1. Extraction liquide – liquide</b>	<b>26</b>
<b>I.7.3.2. Microextraction en phase liquide (LPME)</b>	<b>27</b>

**Chapitre II : Synthèse et études des propriétés thermiques et structurales des liquides ioniques**

<b>II.1. Préparation des échantillons</b>	<b>28</b>
<b>II.1.1. Synthèse des échantillons</b>	<b>28</b>
<b>II.1.1.1 Synthèse du l'hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>])</b>	<b>28</b>
<b>II.1.1.2 Synthèse du l'hexafluorophosphate de triméthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>])</b>	<b>28</b>

<b>II.1.2. Vérification des structures par spectrométrie de Résonance</b>	
<b>Magnétique Nucléaire (RMN)</b>	<b>29</b>
<b>II.2. Etude des propriétés thermiques des échantillon (<math>[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]</math>) et (<math>[M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-]</math>)</b>	<b>30</b>
<b>II.2.1. Analyse Différentielle à Balayage (Calorimétrie) DSC</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1.1. Principe de la DSC</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1.1.1. La DSC à flux de chaleur</b>	<b>33</b>
<b>II.2.1.1.2. La DSC à pouvoir de compensation</b>	<b>34</b>
<b>II.2.1.2. Principaux paramètres tirés de la courbe de DSC</b>	<b>35</b>
<b>II.2.1.2.1. Température de Fusion <math>T_f</math></b>	<b>35</b>
<b>II.2.1.2.2. Température de cristallisation <math>T_c</math></b>	<b>36</b>
<b>II.2.1.2.3. Température de transition vitreuse <math>T_g</math></b>	<b>36</b>
<b>II.2.1.3. Dispositif expérimental</b>	<b>37</b>
<b>II.2.2. Exploitation des diagrammes en DSC des deux échantillons</b>	<b>38</b>
<b>II.2.2.1 Thermogramme de (<math>[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]</math>)</b>	<b>38</b>
<b>II.2.2.2 Thermogramme de (<math>[M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-]</math>)</b>	<b>39</b>
<b>II.2.2.3 Comparaison des résultats</b>	<b>39</b>
<b>II.3. Rayon X</b>	<b>40</b>
<b>II.3.1. Principe</b>	<b>40</b>
<b>II.3.2. Problèmes rencontrés</b>	<b>42</b>

<b>II.3.3. Exploitation des résultat des Rayons X en fonction de la longueur de la chaine alkyle</b>	<b>43</b>
<b>Conclusion sur le chapitre II</b>	<b>45</b>

**Chapitre III : Étude des propriétés vibrationnelles des liquides ioniques**

<b>III.1. La spectroscopie Raman</b>	<b>46</b>
<b>III.1.1. Principes physiques</b>	<b>47</b>
<b>III.1.2. Informations accessibles par spectroscopie RAMAN</b>	<b>48</b>
<b>III.1.3. Applications</b>	<b>48</b>
<b>III.1.4. Avantages de la spectroscopie Raman</b>	<b>49</b>
<b>III.1.5 Dispositif expérimental (FT-RAMMAN)</b>	<b>51</b>
<b>III.2. Etude en spectroscopie FT-RAMAN des liquides ioniques du <math>([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]</math> et <math>([M(CH_2)_3 IM^{2+}][2PF_6^-])</math></b>	<b>52</b>
<b>III.2.1 Région 200-45 <math>cm^{-1}</math></b>	<b>55</b>
<b>III.2.2. Région 1200-200 <math>cm^{-1}</math></b>	<b>55</b>
<b>III.2.3 Région 1800-1200 <math>cm^{-1}</math></b>	<b>56</b>
<b>III.2.4 Région 3500-2600 <math>cm^{-1}</math></b>	<b>57</b>
<b>III.3. La spectroscopie Infra Rouge</b>	<b>58</b>
<b>III.3.1. Principes physiques</b>	<b>58</b>
<b>III.3.2 .La théorie vibrationnelle</b>	<b>59</b>

<b>III.3.3. Cas de l'ATR FTIR</b>	<b>61</b>
<b>III.3.4. Avantages de cette technique</b>	<b>63</b>
<b>III.3.5. Dispositif expérimental (FTIR/ATR)</b>	<b>64</b>
<b>III.4. Etude en spectroscopie FTIR/ATR des liquide ionique du ([M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) et ([M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>])</b>	<b>65</b>
<b>III.4.1. Région 2000-600 cm<sup>-1</sup></b>	<b>67</b>
<b>III.4.2. Région 3500-2600 cm<sup>-1</sup></b>	<b>68</b>
<b>Conclusion sur le chapitre III</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>70</b>
<b>Bibliographie</b>	

# **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 régénérer et de les recycler, la stabilité chimiques et thermiques 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 d'imidazolium avec différentes longueurs de la chaîne alkyle entre les deux cycles d'imidazolium et pour la deuxième partie les caractérisations thermiques et structurales des échantillons ont été étudiées.

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

# Chapitre I

Étude bibliographique  
sur les liquides  
ioniques

## I.1. Définition des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieure à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordinat dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (figure.I.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], vinyle et allyle [6,7], alcynes [8,9] ou encore nitriles [10,11]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [12,13].

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau.I.1). Les anions tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) et hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) 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 ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques :  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  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 [18-20].

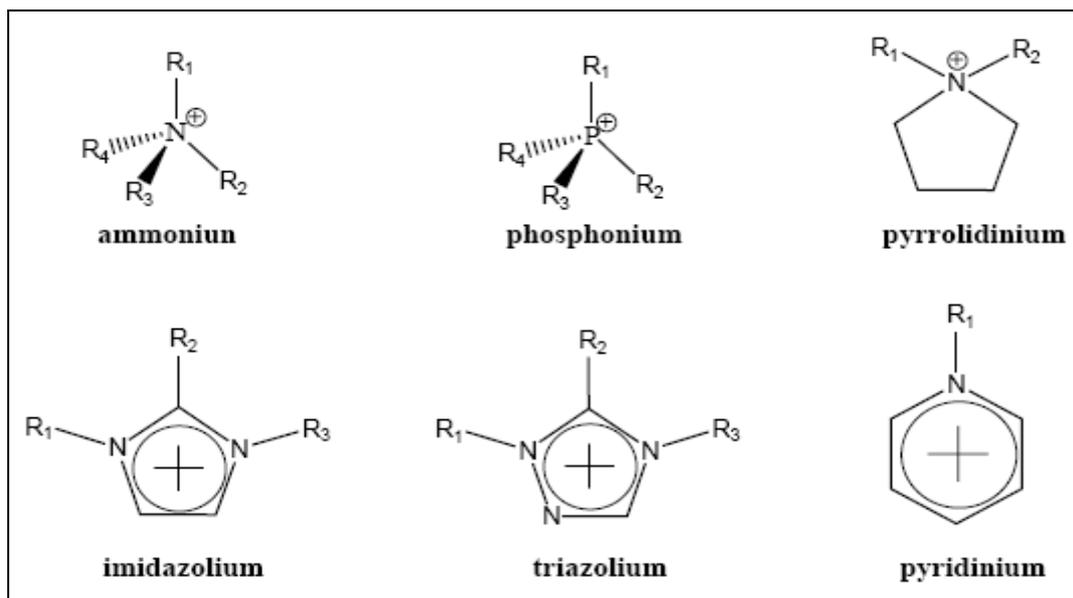


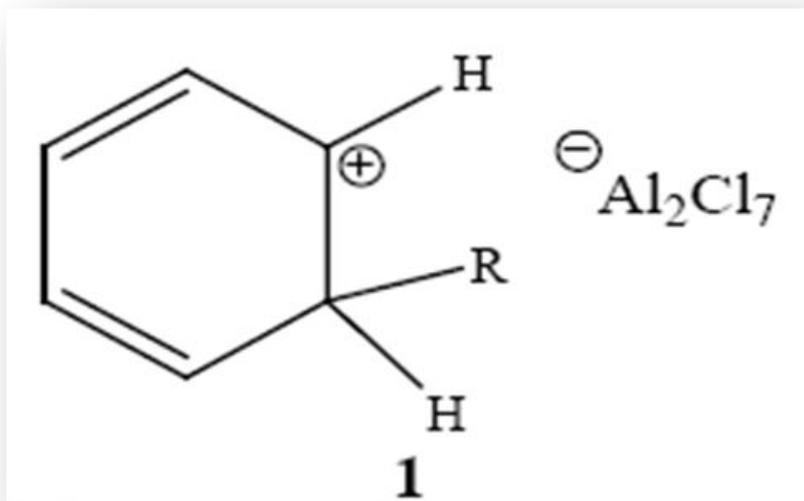
Fig.I.1. Cations des liquides ioniques les plus utilisés.

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

Tableau.I.1. Exemple d'anions des LIs.

## I.2. Historique

La description du premier liquide ionique date du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl<sub>3</sub>, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate [21].



**Fig.I.2.** Le sel d'heptadichloroaluminate

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 [22,18,23].

### I.3. La synthèse des LIs

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.

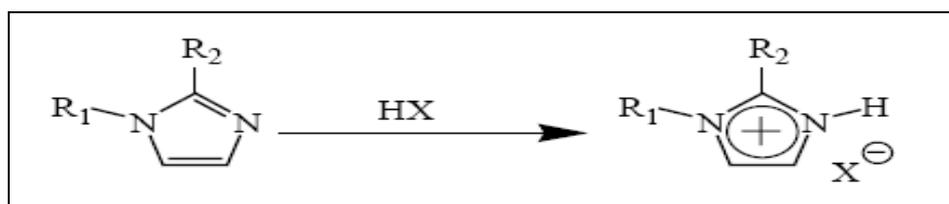
La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

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

### I.3.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée par deux méthodes :

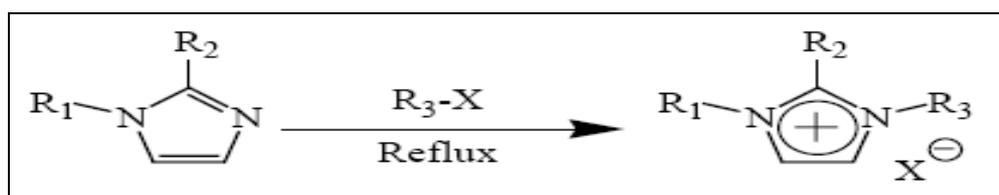
- par protonation en milieu acide
  - par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.
- La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [24,26].



$\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  = alkyl, H

$\text{X}$  = Cl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$

- La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [22,24]. 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 chloroalcane) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [25,26], des ultrasons [27] ou en opérant sous pression.



$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  = alkyl

$\text{X}$  = Cl, Br, I, OTf ou OTs

La réactivité des halogénures d'alcane croit dans l'ordre :  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ , 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.

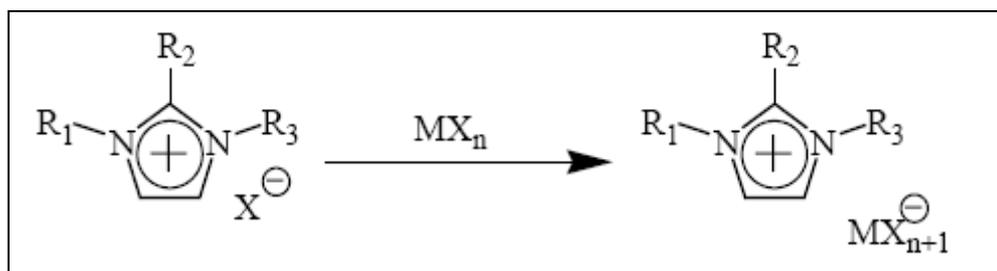
L'excès de solvant et de réactifs est éliminé à la fin de la réaction par décantation, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, et pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils le produit est généralement traité sous vide avant usage. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [22,24].

### I.3.2. Réaction d'échange de l'anion (Métathèse anionique)

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. [22, 20, 24,28]



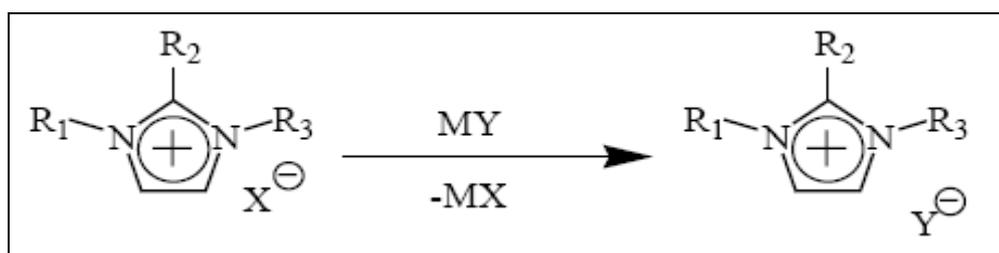
$R_1, R_2$  et  $R_3$  = alkyl

$X = Cl, Br, I$

$M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn$

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 sel inorganique : [22,24]



$R_1, R_2$  et  $R_3$  = alkyl

$X$  = Cl, Br, I

$MY$  = LiNTf<sub>2</sub>, NaOTf, NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>

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

Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF<sub>6</sub> ou BF<sub>4</sub> 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.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 [31,32]. Donc la pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications.

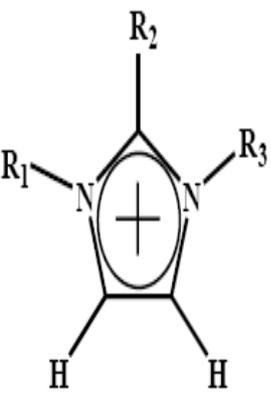
La purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères parce que les LIs sont très peu volatils [33], et même par chromatographie la purification est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [34]. Donc pour 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 LI.

Il existe plusieurs possibilités pour mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer, [35] par spectroscopie infrarouge, [36] 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 ou par électrophorèse capillaire

La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [37].

### **I.3.4. Nomenclatures et acronymes des LIs**

La dénomination des cations imidazolium ( $R_1R_2R_3IM$ ) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

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

**Tableau.I.2.** Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums

Les anions (X) bis (trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluorométhylsulfonate seront désignés par NTf<sub>2</sub> et OTf respectivement.

#### I.4. Propriétés physico-chimiques des LIs

Les liquides ioniques se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les liquides ioniques présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains liquides ioniques sont complètement non-volatiles jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) [38]. Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituant portés par le cation du liquides ioniques est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les liquides ioniques sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

Il est apparu que la pureté des liquides ioniques était un paramètre influençant d'une très grande façon les propriétés physico-chimiques. la présence de contaminants tels que l'eau ou/et les ions halogénure, a un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité. Malheureusement, les données

concernant la pureté des liquides ioniques ne sont pas systématiquement mentionnées dans la littérature car les méthodes de détermination des impuretés sont encore en cours de recherche. Ce manque de données peut, en grande partie expliquer la grande variabilité des valeurs des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs issues de la littérature [39].

#### **I.4.1. Le point de fusion**

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corrélérer avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals.

Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques tirée de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils passent par une phase cristalline vitreuse. Ngo et coll. [40]. Ont montré que le point de fusion de certains liquides ioniques pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium.

Pour exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> sont généralement liquides au-dessus de -30°C à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer le point de fusion. Ngo et coll.[41] Ont aussi travaillé sur l'influence de la symétrie du cation (plus particulièrement sur les cations N,N'- alkylméthylimidazolium) sur le point de fusion des liquides ioniques . Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituant du cation imidazolium. La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et coll., et Chun et coll ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre [42].

Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter

que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène Ngo et al. [43]. Etudiant les propriétés thermiques d'une série de liquide ionique à base imidazolium, ont montré que les phénomènes de surfusion n'étaient pas rares, ce qui rend délicate la mesure exacte de la température de fusion. De façon générale, la température de fusion décroît quand l'asymétrie du cation imidazolium augmente. (Le tableau.I.3) présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour des liquides ioniques à base imidazolium.

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

**Tableau.I.3.** Températures de fusion de quelques liquides ioniques

#### I.4.2. La stabilité thermique

Les liquides ioniques sont liquides sur un large domaine de température, qui peut s'étendre sur près de 400°C, tandis que les solvants moléculaires classiques présentent une plage comparativement réduite (eau : de 0 à 100°C; dichlorométhane de -95°C à 40°C). La limite inférieure de ce domaine est caractérisée par la transition solide-liquide. La température associée à cette transition est souvent mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry)

et il est important de noter que tous les liquides ioniques ne cristallisent pas et ne présentent qu'une phase vitreuse. Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [44].

Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue ( $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- \approx \text{BF}_4^- >$  ions halogénure) [45] quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente. La plupart des liquides ioniques présente une grande stabilité thermique. Par ailleurs, aucune transition d'un état liquide vers un état gazeux n'est observée, la limite supérieure du domaine liquide étant la température de décomposition du liquide ionique Tokuda et al. Ont étudié l'influence de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle du cation d'une série de LI à base imidazolium sur la température de décomposition. Pour un même cation  $\text{C}_4\text{mim}^+$ , la température de décomposition  $T_d$  décroît selon l'ordre suivant :  $\text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{Tf}^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^- >$  halogénures, en accord avec les résultats de Ngo et al [46]. D'autre part, la température de décomposition décroît quand la longueur de la chaîne alkyle du cation  $\text{C}_n\text{MIM}^+$  augmente. Quelques valeurs de température de décompositions ont données dans les (tableaux.I.4 et I.5).

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
$\text{C}_4\text{MIMPF}_6$	433
$\text{C}_4\text{MIMBF}_4$	425
$\text{C}_4\text{MIMTF}_2\text{N}$	423
$\text{C}_4\text{MIMCF}_3\text{SO}_3$	409
$\text{C}_4\text{MIM}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$	402
$\text{C}_4\text{MIMCF}_3\text{SO}_2$	176

**Tableau.I.4.** Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition.

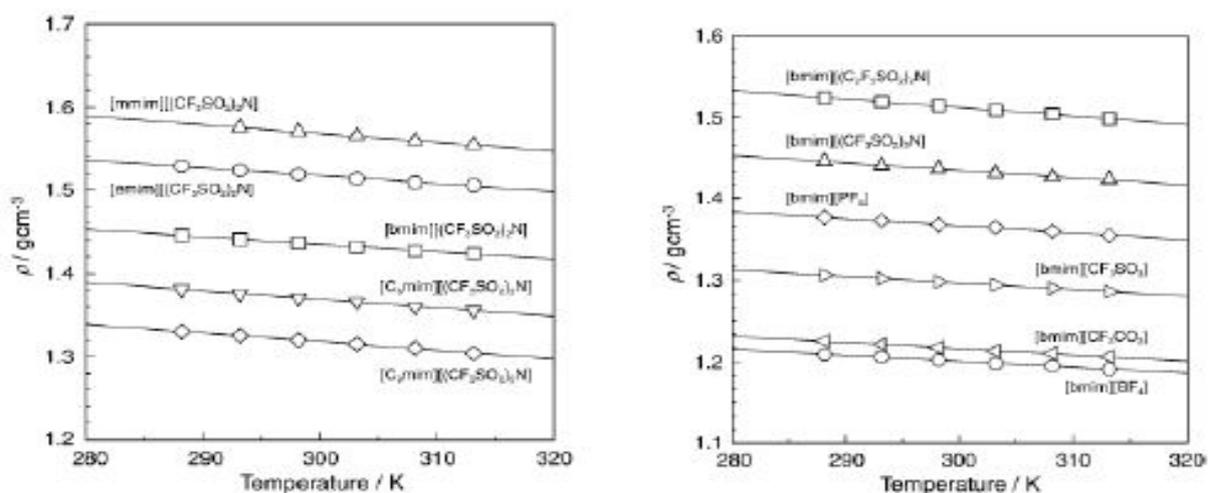
Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
C <sub>1</sub> MIMTF <sub>2</sub> N	444
C <sub>3</sub> MIMTF <sub>2</sub> N	439
C <sub>4</sub> MIMTF <sub>2</sub> N	427
C <sub>6</sub> MIMTF <sub>2</sub> N	428
C <sub>8</sub> MIMTF <sub>2</sub> N	425

**Tableau.I.5.** Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium du liquide ionique sur la température de décomposition

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.4.3. La densité

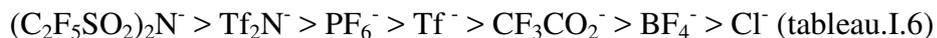
La plupart des liquides ioniques présente des densités entre 1,2 et 1,5 (à 25°C), cependant certains comme [C<sub>8</sub>MIMBF<sub>4</sub>] ont une densité proche de celle de l'eau (1,08 à 25°C). Ainsi dans le cadre de l'extraction liquide-liquide, la phase liquide ionique va-t-elle se situer généralement en dessous car sa densité est supérieure à celle de l'eau ou d'une solution



**Fig.I.3.** Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique [47].

Pour un même cation, la densité semble décroître avec la masse molaire des anions.

On peut ainsi, par la synthèse de divers travaux, définir cet ordre :



	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>BMIMPF<sub>6</sub></b>	1.368
<b>BMMIMPF<sub>6</sub></b>	1.363
<b>BMIMBF<sub>4</sub></b>	1.12
<b>BMMIMBF<sub>4</sub></b>	X
<b>EMIMNTf<sub>2</sub></b>	1.519
<b>BMIMNTf<sub>2</sub></b>	1.436
<b>HMIMNTf<sub>2</sub></b>	1.372
<b>OMIMNTf<sub>2</sub></b>	1.320
<b>DMIMNTf<sub>2</sub></b>	1.271
<b>BBIMNTf<sub>2</sub></b>	X
<b>BMMIMNTf<sub>2</sub></b>	1.421

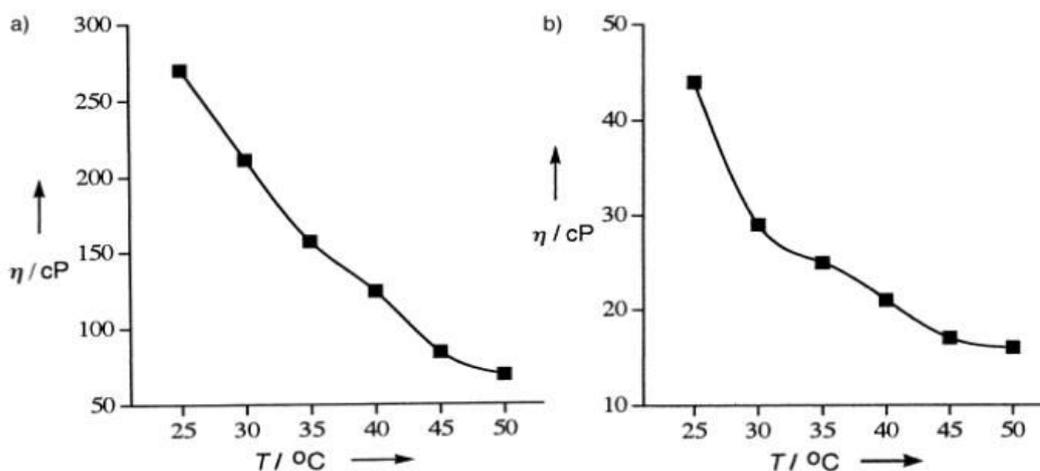
N (C <sub>n</sub> mim <sup>+</sup> )	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Tf <sub>2</sub> N <sup>+</sup>
2	Solide	1,519
3	Solide	1,475
4	1,368	1,436
5	1,326	1,403
6	1,292	1,372
7	1,262	1,344
8	1,237	1,320
9	1,212	1,299
10	Solide	1,271

**Tableau.I.7.** Densités en g/ml à 20°C d'une série de liquides ioniques à base d'imidazolium [47]

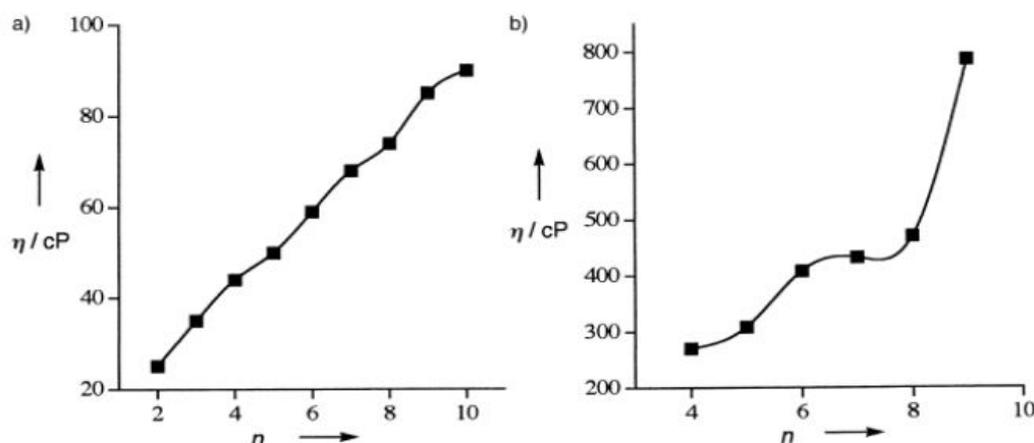
Classiquement, une augmentation de la température entraîne une diminution de la densité du liquide ionique, Tokuda et al [47] ont montré que cette variation était linéaire sur la plage de température comprise entre 280K et 320K (Figure.I.3). L'influence des impuretés telles que les ions chlorures a également été étudiée par Seddon et al. Ainsi la présence d'ions chlorures induit une baisse de la 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<sup>-3</sup>).

#### I.4.4. La viscosité

Les liquides ioniques sont des liquides très visqueux, environ deux ordres de grandeur de plus que l'eau ou les solvants organiques classiques. Le cation influence principalement la viscosité de par sa chaîne alkyle latérale, et donc par les interactions de type Van Der Waals entre ses chaînes. En effet, la viscosité d'un liquide ionique augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion. Cette tendance est très bien illustrée par les courbes de la (fig.I.5) obtenues par Dzyuba et al, confirmées par les résultats obtenus par Tokuda et al. [48]. Par sa capacité plus ou moins grande à former des liaisons hydrogène, l'anion peut influencer fortement la valeur de la viscosité d'un liquide ionique. Ainsi les liquides ioniques basés sur les anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup> sont beaucoup plus visqueux que ceux basés sur l'anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, très peu basique. Cette tendance est mise en évidence sur la (fig.I.4) où on peut voir que les viscosités des liquides ioniques basés sur l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont d'un ordre de grandeur supérieur à celles des liquides ioniques basés sur l'anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion, dans l'ordre : Cl<sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. La température influence également la viscosité.



**Fig.I.4.** Influence de la température sur la viscosité de a) C<sub>4</sub>MIMPF<sub>6</sub> et b) C<sub>4</sub>MIMNTf<sub>2</sub> [49]



**Fig.I.5.** Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur viscosité de liquides ioniques -a) C<sub>n</sub>MIMNTf<sub>2</sub><sup>-</sup> et b) C<sub>n</sub>MIMPF<sub>6</sub> à 25°C. [47]

Davantage encore que la température, la teneur en eau et en ions chlorure affecte la valeur de la viscosité d'un liquide ionique. Seddon et al ont constaté qu'une augmentation de la teneur en eau entraînait une baisse de la viscosité, alors qu'une augmentation de la concentration en ions chlorure fait croître la viscosité [50]. Ainsi le liquide ionique [C<sub>4</sub>MIMTf<sub>2</sub>N] anhydre voit sa viscosité diminuée de plus de 30% lorsqu'il est saturé en eau.

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 : 0,89, 16,1 et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s).

L'importance de l'influence des impuretés sur la viscosité des liquides ioniques est prépondérante. Seddon et coll. ont étudié les effets de l'eau, des ions chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique [BMIM, BF<sub>4</sub>] [51]. Pour l'exemple, le liquide ionique [BMIM, BF<sub>4</sub>] a une viscosité de 154 cP avec 0,01 mol.kg<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> et augmente à 201 cP avec 0,5 mol.kg<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>. 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. L'augmentation de la teneur en eau a pour effet la diminution très importante de la viscosité.

	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	T <sub>fus</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>dec</sub> (°C)	Viscosité (cP)
BMIMPF <sub>6</sub>	284	1.368	-8	-77	349	257
BMMIMPF <sub>6</sub>	298	1.363	35	X	X	x
BMIMBF <sub>4</sub>	226	1.12	-80	-97 à -71	361-435	92-233
BMMIMBF <sub>4</sub>	240	X	37-40	-68	347-389	243
EMIMNTf <sub>2</sub>	391	1.519	-21	-87 à -78	480	34
BMIMNTf <sub>2</sub>	419	1.436	-6 à -2	-104 à -86	423-439	44-69
HMIMNTf <sub>2</sub>	447	1.372	-6	-84 à -81	X	60
OMIMNTf <sub>2</sub>	475	1.320	X	-84 à -80	X	93
DMIMNTf <sub>2</sub>	453	1.271	-29 à -2	-83	X	95
BBIMNTf <sub>2</sub>	461	X	X	X	X	X
BMMIMNTf <sub>2</sub>	433	1.421	15-20	-82	462	88-97

**Tableau.I.8.** Principales données physico-chimiques des liquides ioniques à 25°C [51]

Liquide ionique	Température de fusion °C	Température de décomposition °C	Viscosité A 25°C,mPa S	Densité A 25°C,Kg/m <sup>3</sup>
[C <sub>10</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	34	390	--	--
[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	-75	416	--	--
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	4	390	312	--
[C <sub>10</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	-77.5	--	--	--
[C <sub>8</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	--	--	--	--
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	-75	407	219	--
[C <sub>4</sub> mim][bistriflylimide]	-89	402	54.5	1119

**Tableau.I.9.** Propriétés de quelques liquides ioniques [51].

### I.4.5. La Conductivité électrique

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de  $10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$ . Bonhote et coll. rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés [52].

$$\sigma = \frac{yF^2d}{(6\pi N_A M_w \eta) \left[ (\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1} \right]} \quad (2.1)$$

Où viscosité ( $\eta$ ), masse molaire ( $M_w$ ), nombre d'Avogadro ( $N_A$ ), nombre de faraday ( $F$ ), densité ( $d$ ), degré de dissociation ( $0 < y < 1$ ), rayon de l'anion et du cation ( $r_a$ ,  $r_c$  respectivement), facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation ( $\xi_a$ ,  $\xi_c$  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.

Les valeurs de produits de Walden rapportées dans la littérature varient, en fait selon les liquides ioniques dans un rapport allant de 1 à 2.

Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé [54]. Ce modèle prend en compte, en outre, un phénomène d'appariement d'ions.

Le modèle de Bonhote et coll. [55] 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.

#### **I.4.6. Toxicité et dangerosité**

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que certaines études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [56]. 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  $\text{PF}_6^-$  n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LIs étaient ininflammables. [57]

### **I.5. Propriétés électrochimiques des LIs**

#### **I.5.1. Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique**

Les LI, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes ( $\sim 10$  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 [59] 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 [60].

#### **I.5.2. Stabilité chimique et acidité**

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions  $\text{AlCl}_4^-$  sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du  $\text{PF}_6^-$ , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde  $\text{O}_2\text{PF}_2^-$  et d'acide fluorhydrique dans le milieu. La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ( $\text{pK}_a = 21-24$ ) [61,62] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbones [63]. Certains LIs peuvent même se comporter comme des supers acides [64,65]. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium [66], en sonochimie [67] ou à hautes températures. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [68].

#### **I.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  $\pi$  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 LIs (représentée par les valeurs  $E_T^N$ ) est comparable au DMF (Diméthylformamide) ou à l'acétonitrile et proche des alcools à courte chaîne [69]. Leur pouvoir coordonnant est similaire au dichlorométhane. Les effets dipolaires et de polarisabilité représentés par le paramètre  $\pi^*$  y sont importants par rapport aux solvants moléculaires notamment du fait d'interactions coulombiennes entre les ions du LIs. Le caractère donneur de liaison H (acide) représenté par le paramètre  $\alpha$  est relativement important et largement dominé par la nature du cation. Par contre, le facteur  $\beta$  lié au caractère accepteur de liaison H (basique) est fonction de l'anion et montre que les LIs se comportent comme l'acétonitrile, considéré comme un solvant donneur. [18, 24, 70,71].

	$E_T^N$	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$
BMIMBF <sub>4</sub>	0.673	0.627	0.376	1.047
BMMIMBF <sub>4</sub>	0.576	0.402	0.363	1.083
BMIMPF <sub>6</sub>	0.675	0.654	0.246	1.015
BMMIMPF <sub>6</sub>	X	X	X	X
EMIMNTf <sub>2</sub>	0.685	0.705	0.233	0.980
BMIMNTf <sub>2</sub>	0.645	0.635	0.243	0.971
HMIMNTf <sub>2</sub>	0.653	0.650	0.259	0.971
OMIMNTf <sub>2</sub>	0.630	X	X	X
DMIMNTf <sub>2</sub>	0.63	X	X	X
BMMIMNTf <sub>2</sub>	0.541	0.381	0.239	1.010

**Tableau.I.10.** Paramètres de solvant des LIs

### I.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 substrat/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.

### I.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 ( $\text{CO}_2$ ) [72]. Le  $\text{CO}_2$  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 [73].

	$\Delta H$ (kJ/mol)				$\Delta S$ (J/mol.K)			
	BMIMPF <sub>6</sub>	BMIMNTf <sub>2</sub>	Cyclohexane	Benzene	BMIMPF <sub>6</sub>	BMIMNTf <sub>2</sub>	Cyclohexane	Benzene
CO <sub>2</sub>	-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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-8.2 ± 0.9	-9.0 ± 2.1		-9.006	-27.2 ± 2.9	-29.9 ± 6.9		-30.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-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 <sub>4</sub>	2.1 ± 5.6		-2.462	-1.277	0.7 ± 18		-8.3	-4.3
O <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	nondetect		2.139	4.254	nondetect		7.0	14.2
H <sub>2</sub>	nondetect		0.846	2.659	nondetect		2.7	8.9

**Tableau.I.11.** Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF<sub>6</sub> et d'autres solvants organiques [59].

Bien que les LIs forment des systèmes biphasiques avec le  $\text{ScCO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  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 [74]

D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation ( $\text{H}_2$ ), d'oxydation ( $\text{O}_2$ ) et d'hydroformylation ( $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ) est très faibles ce qui implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces [75].

La solubilité de différents gaz dans les LIs décrit dans (le tableau.I.12), a été estimée par mesure d'absorption [58].

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

**Tableau.I.12.** 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 <sup>1</sup>H à partir d'une extrapolation de la solubilité de l'hydrogène dans les LIs à 100 atm en supposant qu'elle changeait linéairement avec la pression partielle [76].

	[H <sub>2</sub> ] (mM)	Constante de Henry k <sub>H</sub> (MPa)
BMIMPF <sub>6</sub>	0.73	6.6x10 <sup>2</sup>
BMIMBF <sub>4</sub>	0.86	5.8x10 <sup>2</sup>
BMIMNTf <sub>2</sub>	0.77	4.5x10 <sup>2</sup>
BMMIMNTf <sub>2</sub>	0.86	3.8x10 <sup>2</sup>
Toluene	3.50	2.69x10 <sup>2</sup>
Benzene	2.54	4.47x10 <sup>2</sup>
Cyclohexane	3.63	2.57x10 <sup>2</sup>

**Tableau.I.13.** Solubilité de l'hydrogène dans les LIs à pression 0,101MPa (k<sub>H</sub>=P(H<sub>2</sub>)/X(H<sub>2</sub>), 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<sub>2</sub> [60]. L'utilisation des LIs comme milieux pour la séparation des gaz [62,63] et leur stockage commence à se développer.

### I.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 : PF<sub>6</sub> < BF<sub>4</sub> < NTf<sub>2</sub> < OTf

(Tableau.I.14) Les LIs comportant l'anion OTf sont hydrophiles alors qu'avec l'anion NTf<sub>2</sub>, ils sont hydrophobes [31].

	BMIMPF <sub>6</sub>	BMIMBF <sub>4</sub>	BMIMNTf <sub>2</sub>	BMIMOTf
$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-7.5	-9.6	-10.5	-15.9

**Tableau.I.14.** 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, EMIMBF<sub>4</sub> est totalement miscible avec l'eau tandis que BMIMBF<sub>4</sub> démixe dès -4°C et que OMIMBF<sub>4</sub>/eau est un système biphasique à température ambiante.

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

**Tableau.I.15.** Teneur maximale des LIs en eau à température ambiante [31,36]

La solubilité des LIs dans l'eau a été déterminée par spectrométrie de masse et par potentiomètre (Tableau.I.16) [64] :

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

**Tableau.I.16.** Solubilité des LIs dans l'eau [64]

Le LI devient plus hydrophobes et moins hygroscopiques à cause de la présence simultanée de l'anion  $\text{NTf}_2$  et de substituant encombrés sur le cation imidazolium.

### I.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 [60]. 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. [77,65]

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. [66]

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

**Tableau.I.17.** 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 ( $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  et  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$  et  $\text{NTf}_2$ ) que la chaîne alkyle R est longue (quand n augmente) et/ou que l'anion est volumineux ( $\text{X} : \text{BF}_4 < \text{PF}_6 < \text{NTf}_2$ ).

Il faut également signaler que les études de mélanges ternaires montrent une forte chute de la solubilité des aromatiques en présence d'alcanes dans les LIs [67].

Notons que les LIs sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. La solubilité des LIs 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 BMIMPF<sub>6</sub> dans certains hydrocarbures.

Fraction molaire	Benzene	Toluene	Cyclohexane
BMIMPF <sub>6</sub>	0.66	0.44	0.06

**Tableau.I.18.** Solubilité de BMIMPF<sub>6</sub> 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<sub>2</sub>) soit par la présence de liaisons hydrogène fortes (eau) ou de liaisons  $\pi$ - $\pi$  ou  $n$ - $\pi$  (substrats aromatiques).

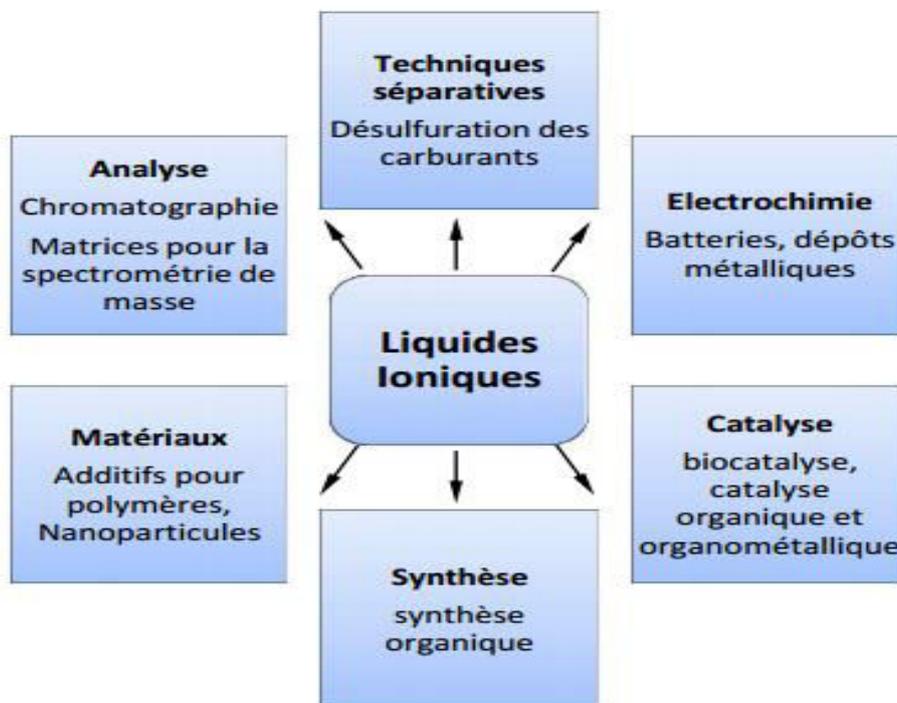
La compréhension des phénomènes de solvation dans les LIs est donc complexe et nécessite de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

### **I.7. Applications des liquides ioniques :**

Les liquides ioniques ne constituent pas une simple curiosité universitaire, ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour un bon nombre d'applications (Fig.I.6). Au-delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustibles (type PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les supercondensateurs, ils ont d'ores et déjà montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs. En effet, certains processus ont vu le jour sous forme de pilote, d'autres ont été commercialisés. À titre d'exemple, on peut citer le processus BASILTM (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid) pour la synthèse chimique. Le procédé produit des photo-initiateurs utilisés dans les encres d'imprimerie.

Ce nouveau processus remplace la synthèse actuelle, basée sur les amines, qui donne comme coproduit de l'acide chlorhydrique. En ajoutant au début de la synthèse un solvant organique, du 1-méthyl-imidazol, BASF® s'affranchit de cette production indésirable d'acide.

Le solvant capte l'acide chlorhydrique pour former un liquide ionique : le chlorure de 1-méthyl-imidazole, dans lequel le photo-initiateur issu de la réaction n'est pas soluble. Il ne reste donc plus qu'à séparer les deux phases.



**Fig.I.6.** Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie

### I.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...) [20,78].

Pour exemple, les chercheurs ont montré, que les batteries aux ions  $\text{Li}^+$ , qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, avec des liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient 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 comparé 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.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 [20,79].

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).0

### **I.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. Un effet solvophile 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 [80,81]. 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 [82]. 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 [83].

### **I.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 problématique. Chauvin (Prix Nobel 2005) *et al.* ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides

ioniques à isoler le catalyseur [84]. De nombreuses études ont montré que l'utilisation des liquides ioniques améliorerait les rendements et la sélectivité de ce type de réactions [85-86].

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

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, décrites précédemment, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [87-89].

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.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, PF<sub>6</sub>] et [BMIM,NTf<sub>2</sub>] dans l'extraction du Sr<sup>2+</sup> avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant [90]. 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<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> dans du [BMIM,PF<sub>6</sub>] avec de la dithizone comme agent chélatant [91]. 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 [92] ou les hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [93]. Carda-Broch *et al.* ont évalué en détails les propriétés du

[BMIM,PF<sub>6</sub>] et ont déterminé le coefficient de distribution [BMIM,PF<sub>6</sub>]/eau et [BMIM,PF<sub>6</sub>]/heptane de quarante composés à différents pH [94]. 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.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<sub>n</sub>MIM,PF<sub>6</sub>] (avec n = 4,6,8) compare avec l'octanol en LPME sur des hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [95]. 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 [96] et dans l'extraction de 45 polluants environnementaux (benzène, toluène, HAP, phénols...) [97].

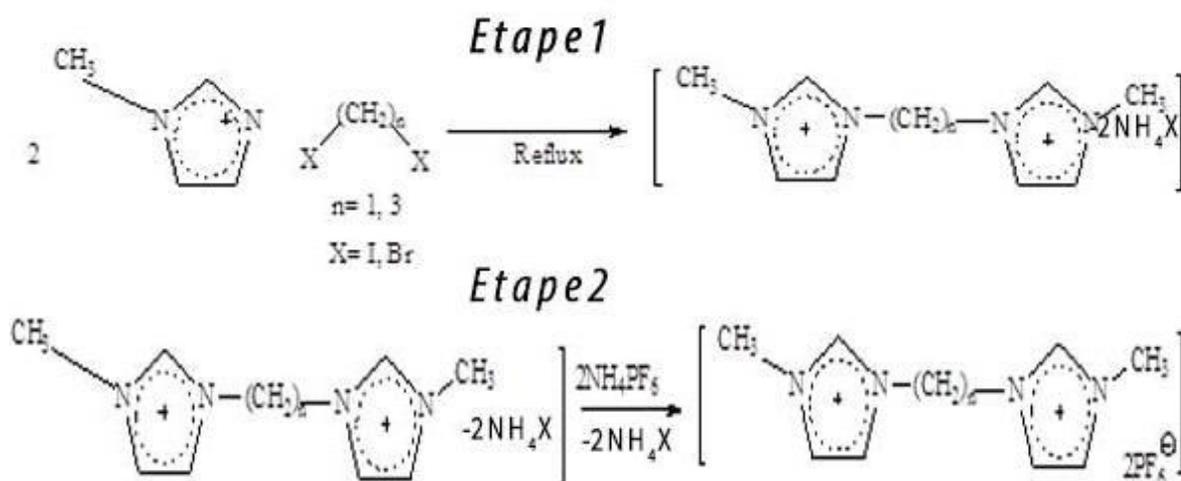
Après avoir décrit les différentes propriétés générales des liquides ioniques, nous allons déterminer les caractéristiques structurales, thermiques, vibrationnelles et électriques de liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium en fonction de nombre de cycle d'imidazolium avec l'anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> (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.

# Chapitre II

Synthèse et études des  
propriétés thermiques  
et structurales des  
liquides ioniques

## II.1. Préparation des échantillons

### II.1.1. Synthèse des échantillons



#### II.1.1.1 Synthèse du l'hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium ( $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$ ) :

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 est agité à 70°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel à été évaporé sous vide et 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%.

Dans une fiole le ( $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$ ) (2.07g, 5 mmol) est dissous dans 20 ml d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, l'hexafluorophosphate d'ammonium ( $2\text{NH}_4\text{PF}_6^-$ ) (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.1.1.2 Synthèse du l'hexafluorophosphate de triméthylène bis-méthyle imidazolium ( $[\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-]$ ) :

En suivant la même procédure décrite ci-dessus précédemment, 1-méthyle imidazole (9.07 ml, 100 mmol) et 1, 3-dibromopropane (5.21 ml, 49,98 mmol), 23 ml de DMF sont ajoutés dans un ballon de 100 ml. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures en maintenant la température à 75°C. Le bromure de

triméthylène bis-méthyle imidazolium a été obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune (6.60g, 17.12 mmol) avec un rendement de 63%.

Dans une fiole le  $[(M(CH_2)_3IM^{2+})][2Br^-]$  (1.92g, 5 mmol) est dissous dans un 20 ml d'eau permutée. Dans une deuxième fiole, l'hexafluorophosphate d'ammonium ( $2NH_4PF_6^-$ ) (1.63g, 10 mmol) est dissous dans un 20 ml d'eau permutée. Après le mélange des deux solutions, deux phases se séparent : la phase inférieure correspond au liquide ionique, la phase supérieure à la phase aqueuse. Le liquide ionique est séparé de la phase aqueuse après 300 secondes de centrifugation (3000 t/mn). Après isolation, le liquide ionique obtenu est séché dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium.

### II.1.2. Vérification des structures par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de la résonance magnétique nucléaire : RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$  ont été enregistrés sur un spectromètre RMN de 400 MHz. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) 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  $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  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,  $NCHCHN$ ).

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

$^{31}P$  (DMSO - d6)  $\delta$  ppm  $[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$  : 141.01 (septet,  $PF_6$ ).

$^{19}F$  (DMSO - d6)  $\delta$  ppm: -72,03, -73,54 (d,  $PF_6$ ).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm  $[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$  : 3,34 (s, 6H,  $2 \times NCH_3$ ), 5,23 (m, 6H,  $NCH_2CH_2CH_2N$ ), 1,09 (m, 2H,  $NCH_2N$ ), 7,75 (m, 2H,  $NCHN$ ), 7,93 à 8,02 (m, 4H,  $NCHCHN$ ),

$^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm  $[M(CH_2)_3IM^{2+}][2Br^-]$  : 40.28, 51.34, 56.98, 57.06, 121.31, 124.08.124.06.

$^{31}P$  (DMSO - d6)  $\delta$  ppm  $[M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-]$  : 137,67 (septet,  $PF_6$ ).  $^{19}F$  (DMSO - d6)  $\delta$  ppm: -70,63, -73,12 (d,  $PF_6$ ) ....

## II.2. Etude des propriétés thermiques des échantillons $[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$ et $[M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-]$

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essai largement utilisées dans les laboratoires d'analyse physicochimique pour des finalités de recherche ou de contrôles de qualité. Des techniques d'analyse thermique et de calorimétrie se sont beaucoup développées durant ces dernières vingt années grâce à l'application d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratoires, plus rapides et plus faciles à utiliser du fait du développement de l'électronique et de l'informatique [tableau.II.1], tout en permettant la caractérisation des comportements thermiques des matériaux, la détermination des principaux paramètres thermodynamiques de la transformation ou de la réaction.

Donc les techniques d'analyse thermique sont appliquées dans tous les domaines de la science et sont présentées dans le tableau suivant :

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (TG)	Masse	Thermo balance
Analyse Thermique Différentielle (DTA)	Différence de températures	Appareil DTA
Calorimétrie Différentielle Programmée (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC
Analyse Thermomécanique (TMA)	Volume ou longueur	Dilatomètre
Thermoluminescence (TL)	Emission de la lumière	Photo détectrice

**Tableau.II.1.** Techniques d'analyse thermique, paramètre mesuré et instrument utilisé.

Les méthodes mentionnées auparavant (TG, DSC et ATD) peuvent fournir des informations concernant la stabilité thermique des matériaux et les changements d'enthalpies pendant la décomposition thermique ou pendant les changements de phase.

### 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... [98]

La DSC est une méthode de caractérisation très utilisée dans le domaine des liquides ioniques pour étudier leurs propriétés thermiques [99-100].

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 [101]. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1<sup>er</sup> 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<sup>ème</sup> 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

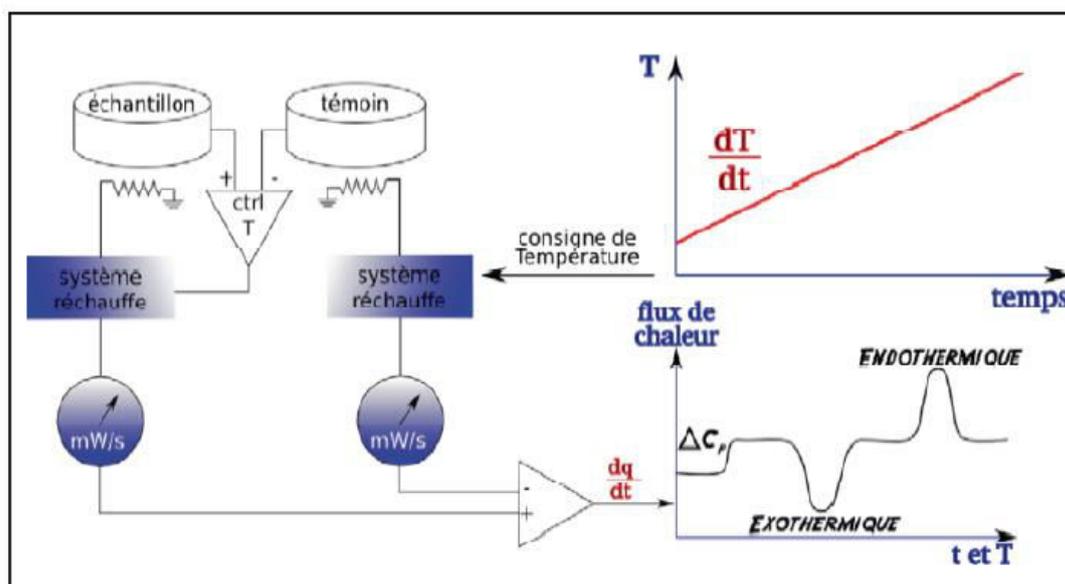
supplémentaire par rapport à la capsule de référence. Ce passage s'accompagne donc d'une variation  $\Delta C_p$  de la capacité calorifique [101].

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.1.** 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  $\phi$ .

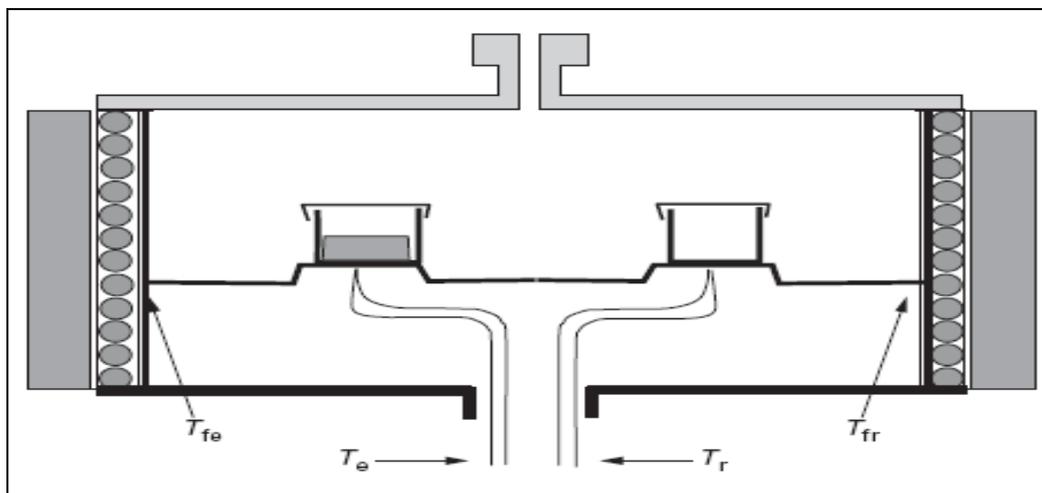
En DSC, la qualité des mesures est en fonction du matériel utilisé lors des mesures et notamment des cellules renfermant les deux produits, la référence et l'échantillon. Il existe deux types de cellules, les creusets et les cylindres.

- 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 ( $10\mu\text{W}$ ) [102].



**Fig.II.2.** 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  $+725 \text{ }^\circ\text{C}$  [103]. 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.

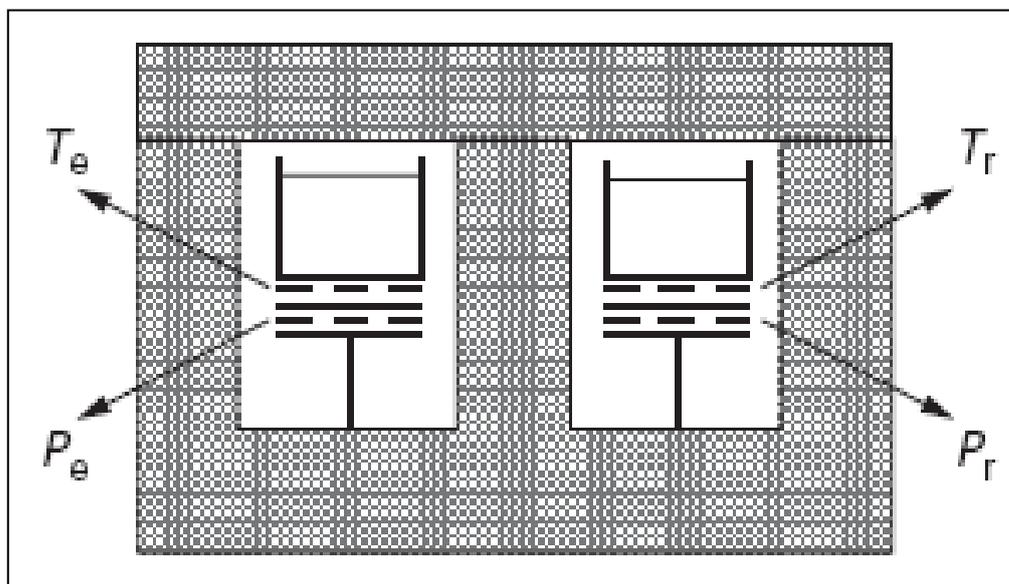
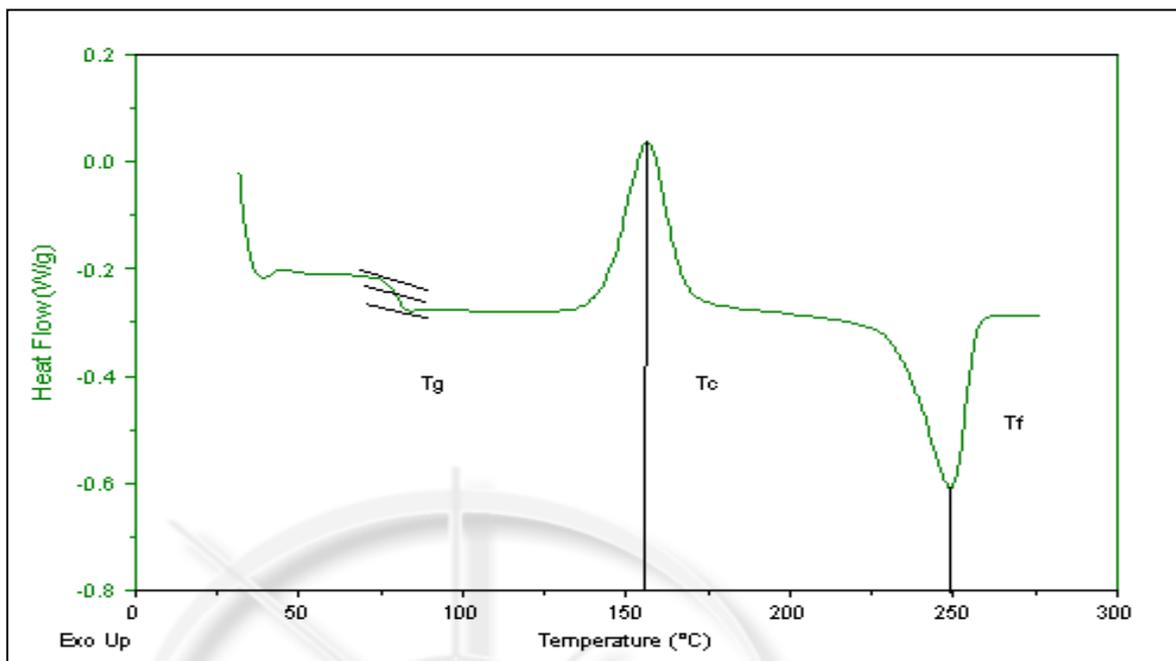


Fig.II.3. DSC à pouvoir de compensation [1]

### II.2.1.2. Principaux paramètres tirés de la courbe de DSC

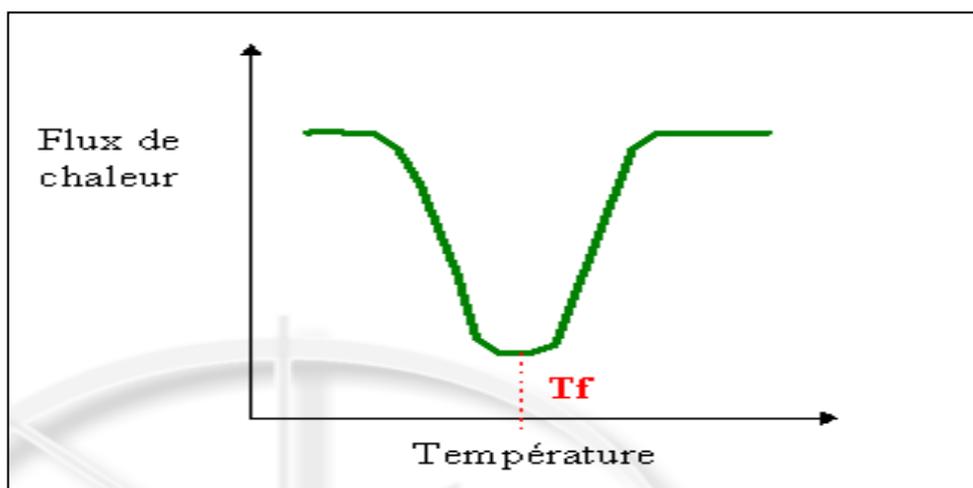


**Fig.II.4.** La courbe de la DSC

La figure II.4 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.5.** 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).

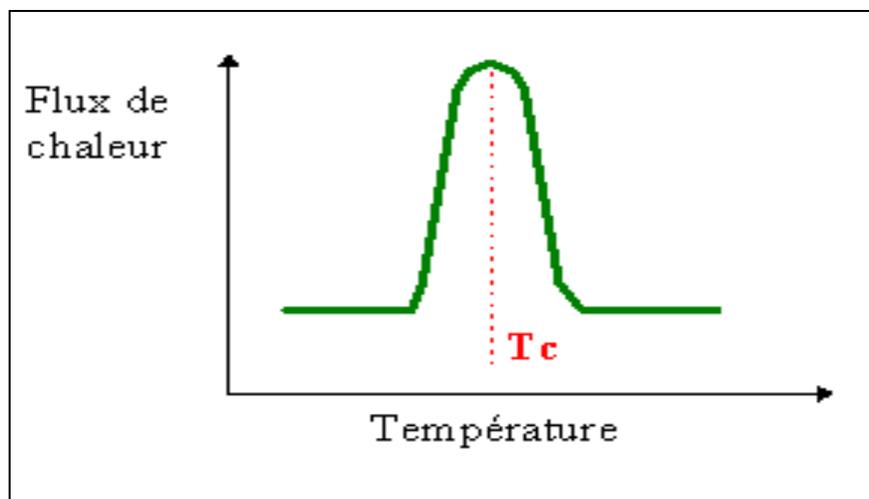


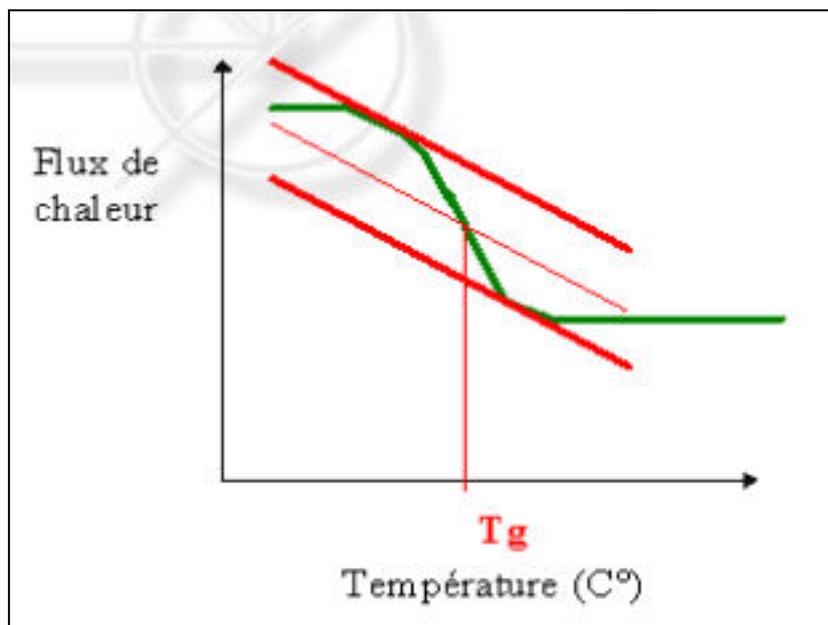
Fig.II.6. Pic de température de cristallisation

### 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) [104]. 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.7.** Allure de température de transition vitreuse

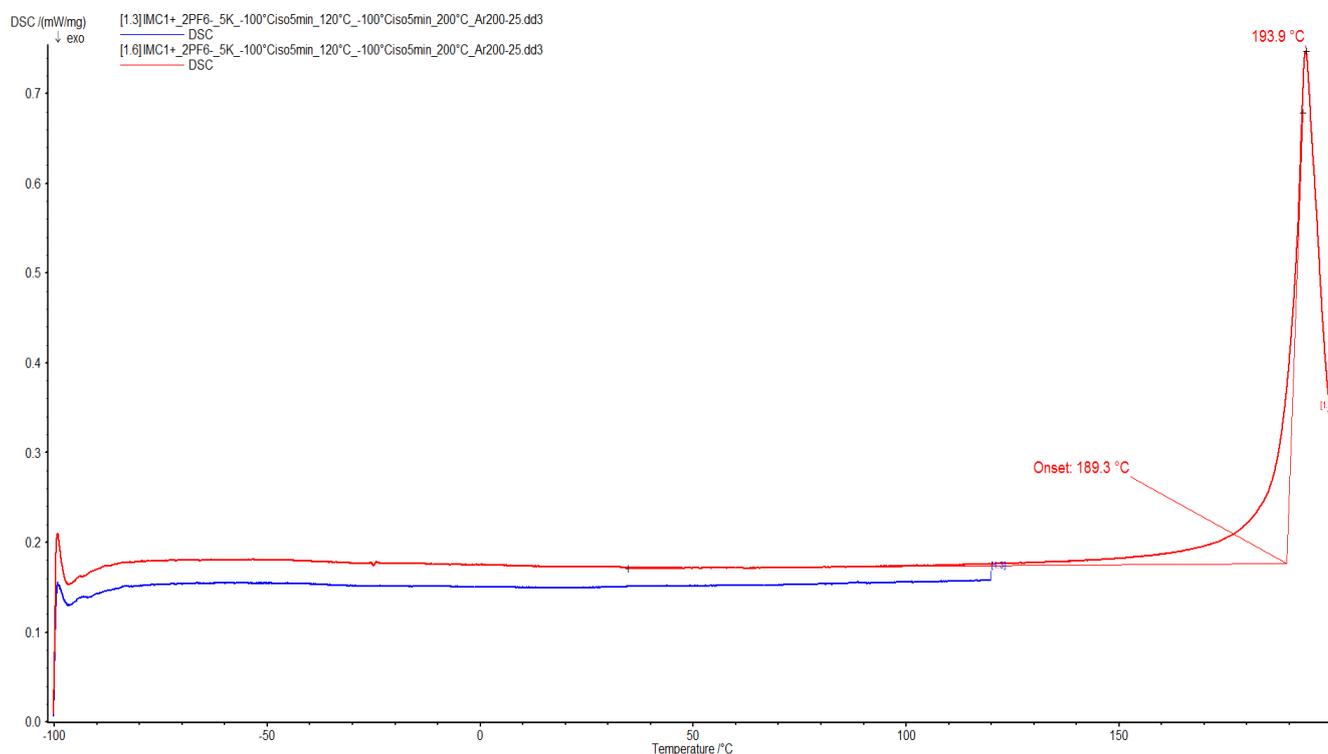
### II.2.1.3. Dispositif expérimental

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 5c/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°C jusqu'à 200°C) sous argon. La procédure expérimentale est la suivante :

- On refroidit de 25°C à -100°C, on laisse 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 -100°C à 200°C

## II.2.2. Exploitation des diagrammes en DSC des deux échantillons

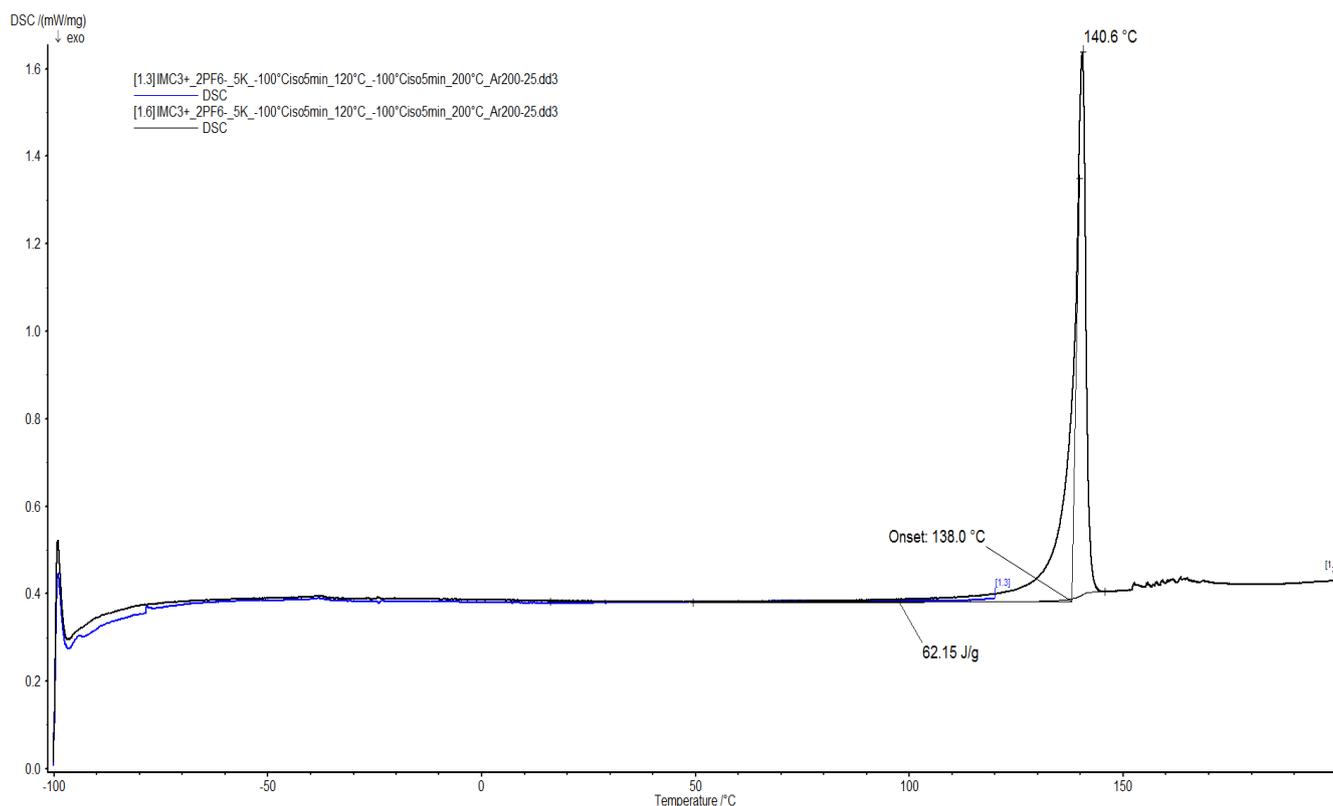
### II.2.2.1. Thermogramme de ([M (CH<sub>2</sub>) IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>])



**Fig.II.8.** Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M(CH<sub>2</sub>) IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]). La courbe en bleu correspond à la mesure du  $\Delta H$  pour la première chauffe de -100°C à 120°C (pente de 5°C/min). La courbe rouge représente la seconde chauffe de -100°C à 200°C (pente de 5°C/min)

Un pic endothermique à un onset 189,3°C est observé dans la phase de chauffage (Fig.II.8) Il correspond à la fusion du ([M(CH<sub>2</sub>) IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]).

### II.2.2.2. Thermogramme de ([M (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>])



**Fig.II.9.** Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]). La courbe bleu correspond à la mesure du  $\Delta H$  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)

Nous observons un pic endothermiques à un  $T_{\text{onset}} = 138,0^\circ\text{C}$  (fig.II9). Le pic observé correspond alors à la température de fusion.

### II.2.2.3. Comparaison des résultats

Liquide ionique	$T_F$ (°C)
([M(CH <sub>2</sub> ) IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	189.3
([M (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ] [2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ])	138.0

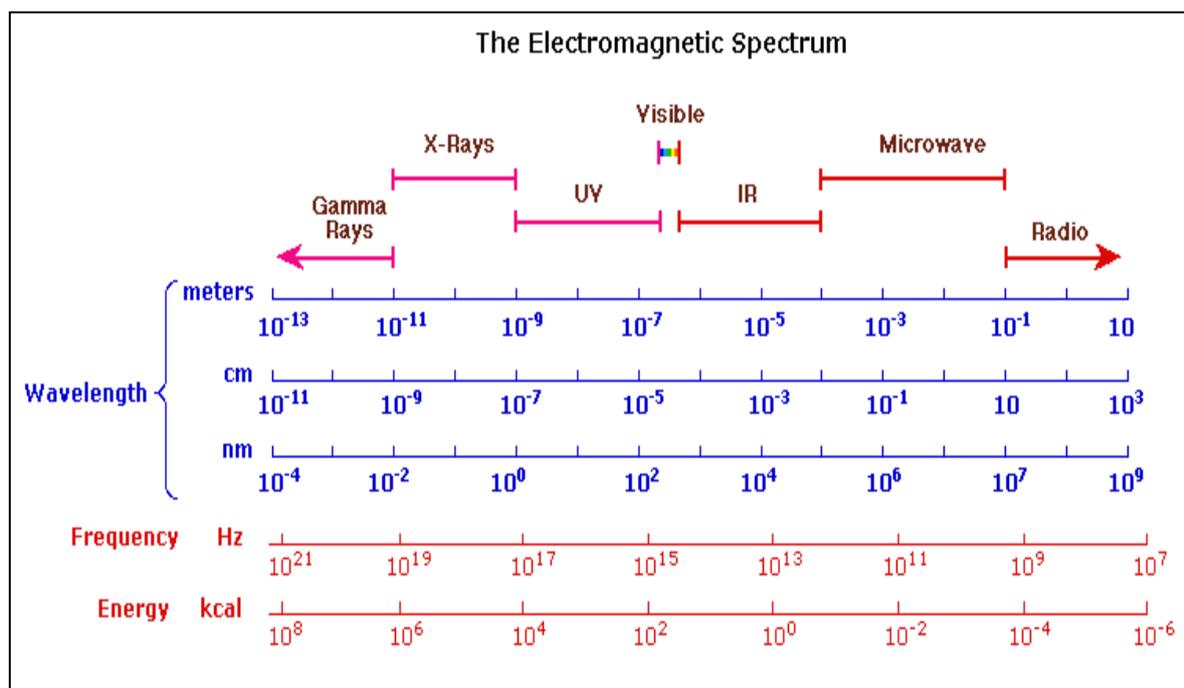
**Tableau.II.2.** : propriétés thermique des échantillons ([M(CH<sub>2</sub>) IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) et ([M (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>])

Nous observons un changement de température de fusion entre les deux échantillons, pour la courte chaîne 189.3<sup>0</sup>C et pour la longue chaîne 138.0<sup>0</sup>C

### II.3. 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.10.** Le spectre électromagnétique (source : Organic chemistry on line).

#### II.3.1. Principe

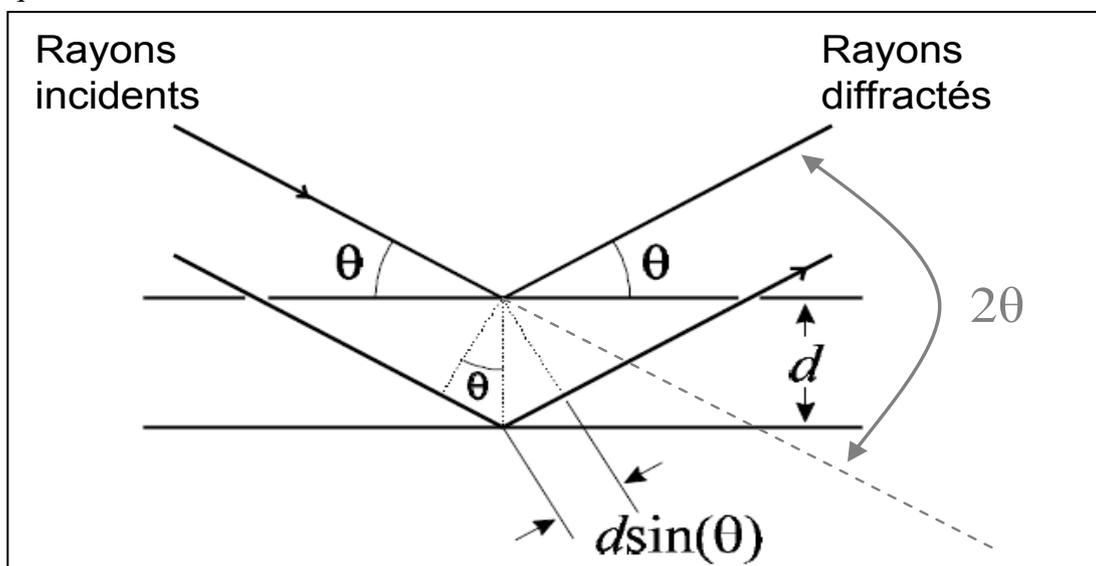
Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde  $\lambda$  est de l'ordre de l'Angström. Ils permettent l'étude de motifs de répétition dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde  $\lambda$ . Lorsque les photons X rencontrent les électrons des atomes 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.11)

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

La relation de Bragg permet de relier, la distance réticulaire  $d$  (en Å) d'une famille de plans et la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X, à l'angle de réflexion  $\theta$  (en degré) du faisceau sur ces plans ;  $n$  est un nombre entier représentant l'ordre de la réflexion. L'ordre 1 ( $n = 1$ ) détermine la distance réticulaire entre deux plans consécutifs et renseigne sur l'épaisseur de la strate considérée. En général, plusieurs réflexions correspondant à des ordres différents sont observées et permettent de préciser l'épaisseur de la strate.

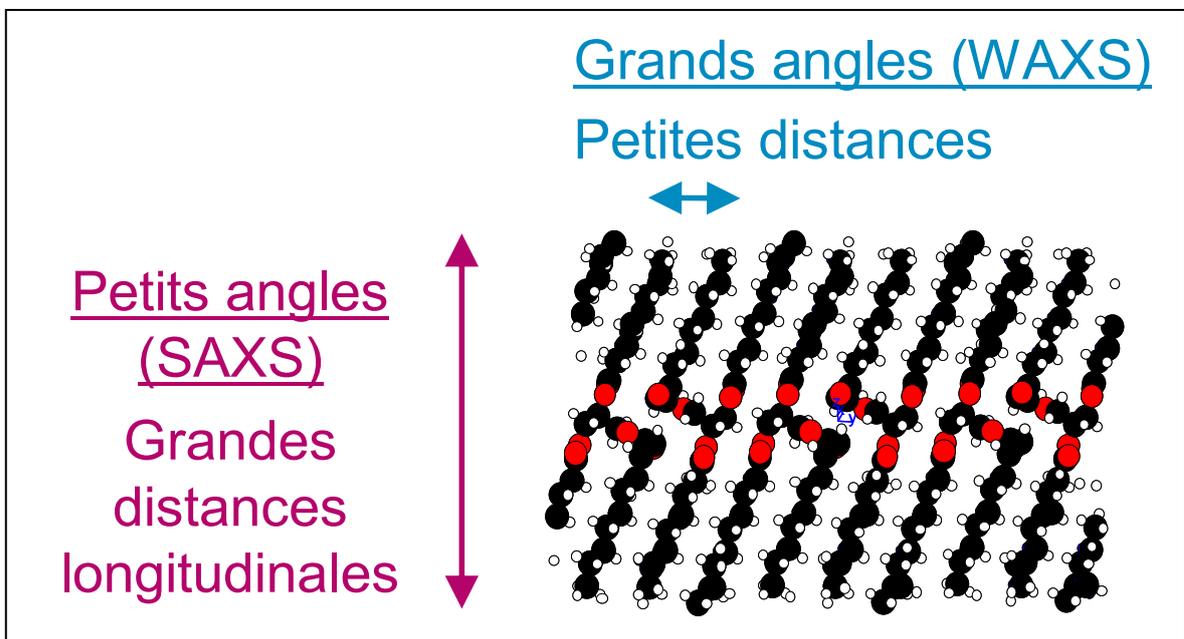
La détermination des angles de Bragg permet ainsi de mesurer des distances interatomiques ou intermoléculaires du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement X, classiquement entre 1 et 100 Å.



**Fig.II.11.** 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  $\theta$  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  $2\theta$ .

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  $2\theta$ . 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  $\lambda$ , 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.12).



**Fig.II.12.** 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.

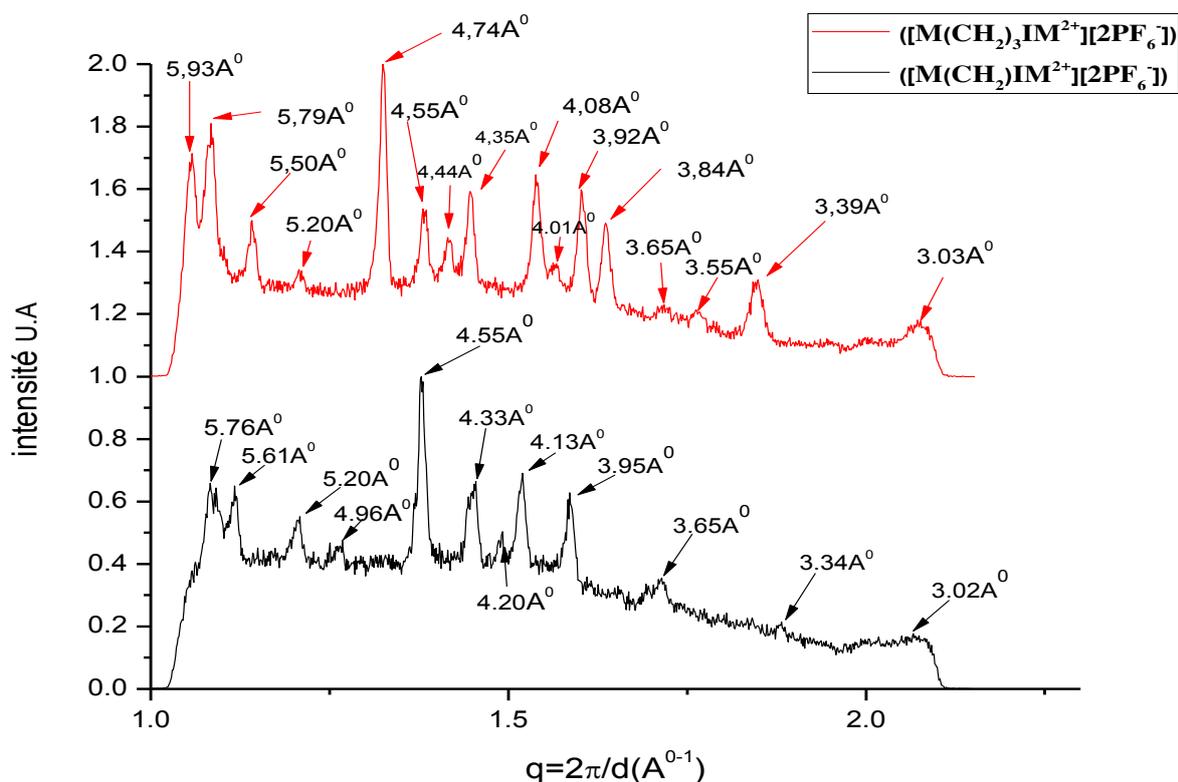
### II.3.2. Problèmes rencontrés

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  $2\theta$  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.3.3. Exploitation des résultats des Rayons X en fonction de longueur de la chaîne (Comparaison entre deux liquides ioniques dicationique avec longueur de chaîne différente ([M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) et ([M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]))**



**Fig.II.13.** Spectre des rayons X des liquides ioniques ([M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) et ([M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]))

$([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$	$([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$
	5.93 (m)
5.76 (m)	5.79 (m)
5.61 (m)	5.50 (w)
5.20 (m)	5.20 (w)
4.96 (vw)	4.74 (s)
4.55 (s)	4.55 (m)
	4.44 (w)
4.33 (m)	4.35 (m)
4.20 (w)	4.08 (m)
4.13 (m)	4.01 (w)
3.95 (w)	3.92 (m)
	3.84 (m)
3.65 (w)	3.65 (vw)
	3.55 (vw)
3.34 (vw)	3.39 (w)
3.02 (vw)	3.03 (w)

**Tableau.II.3.** Pics observé dans les spectres de rayon X et leur intensité pour les échantillons  $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$  et  $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$  ; s : intense ; m : moyen ; w : faible ; vw : très faible

On observe dans les spectres 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 pour l'échantillon ( $[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$ ). On a 12 pics bien définis et pour l'échantillon ( $[M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-]$ ) 16 pics bien définis.

Donc l'échantillon avec une longue chaîne cationique est plus structuré que celui avec une courte chaîne cationique.

On observe des pics communs entre les deux échantillons avec un petit décalage et d'autre pas.

Ces résultats montrent l'importance de la longueur de la chaîne alkyle dans la disposition de l'anion à l'intérieur de la maille élémentaire, donc elle joue un rôle important dans l'augmentation du degré de cristallinité.

### **Conclusion sur le chapitre II.**

Dans ce chapitre, on a validé la synthèse des liquides ioniques dicationique avec différentes longueur de la chaîne alkyl ( $CH_2$ ,  $(CH_2)_3$ ), par spectromètre 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) nous permet de connaître les propriétés thermiques de ces derniers : la température de fusion  $T_f$ , diminue lorsque la chaîne alkyl augmente  $(CH_2)_3$ , dans la plage de température étudiée on n'a pas observé la température de cristallisation  $T_c$  et la température de transition vitreuse  $T_g$ .

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 échantillon.

# Chapitre III

Étude des propriétés  
vibrationnelles des  
liquides ioniques

### 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.

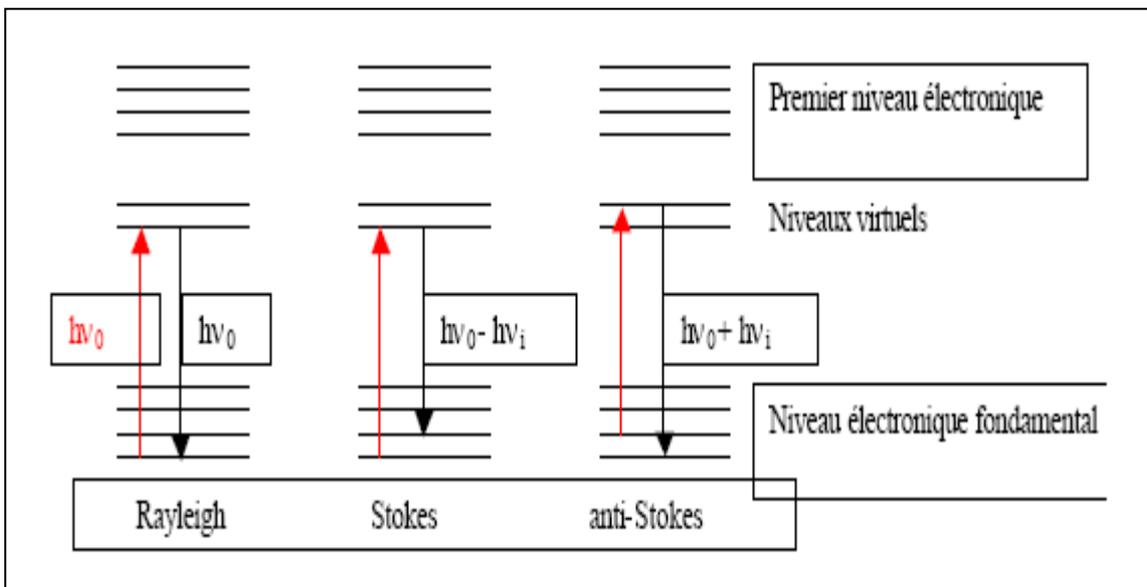
L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition.

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  $\nu_0$  ; 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 ( $\nu_0 + \nu_i$ ) ;  $\nu_i$  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 :

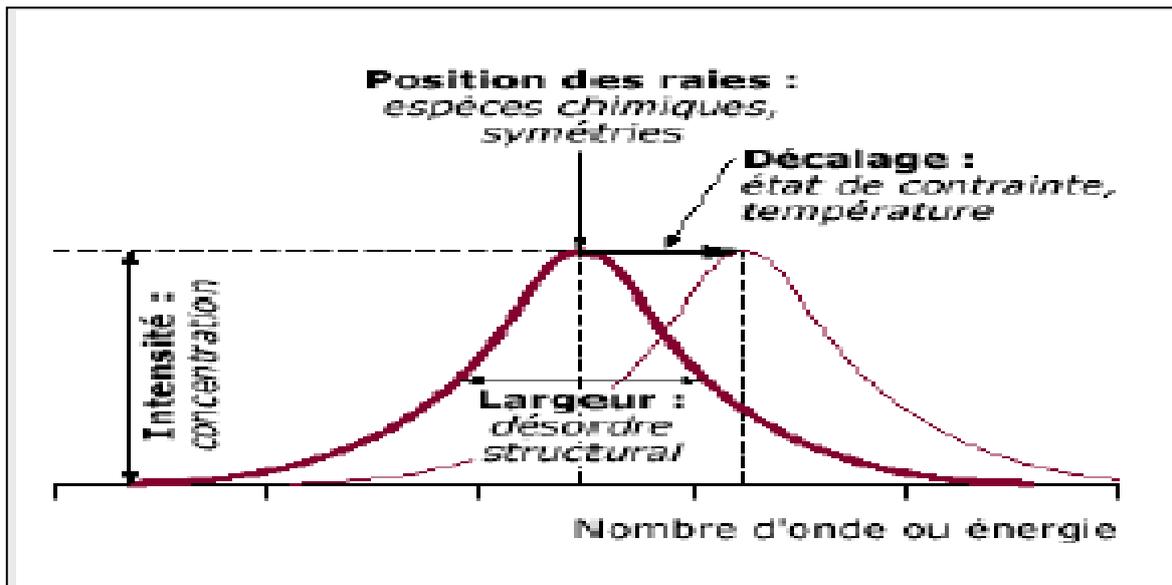
- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Étude des systèmes amorphes et cristallins.

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  $10^{-18} \text{ m}^3$ ).

- 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  $1 \text{ cm}^{-1}$  en faisant 128 scans pour chaque spectre

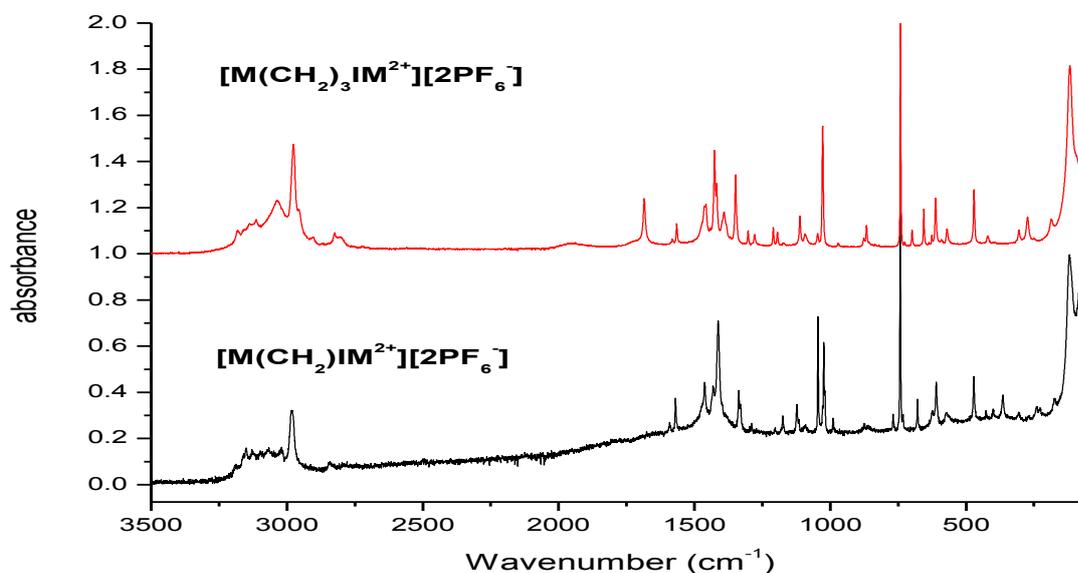
Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour la manipulation d'acquisition spectrale et de transformation



**Fig.III.3.** Un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker

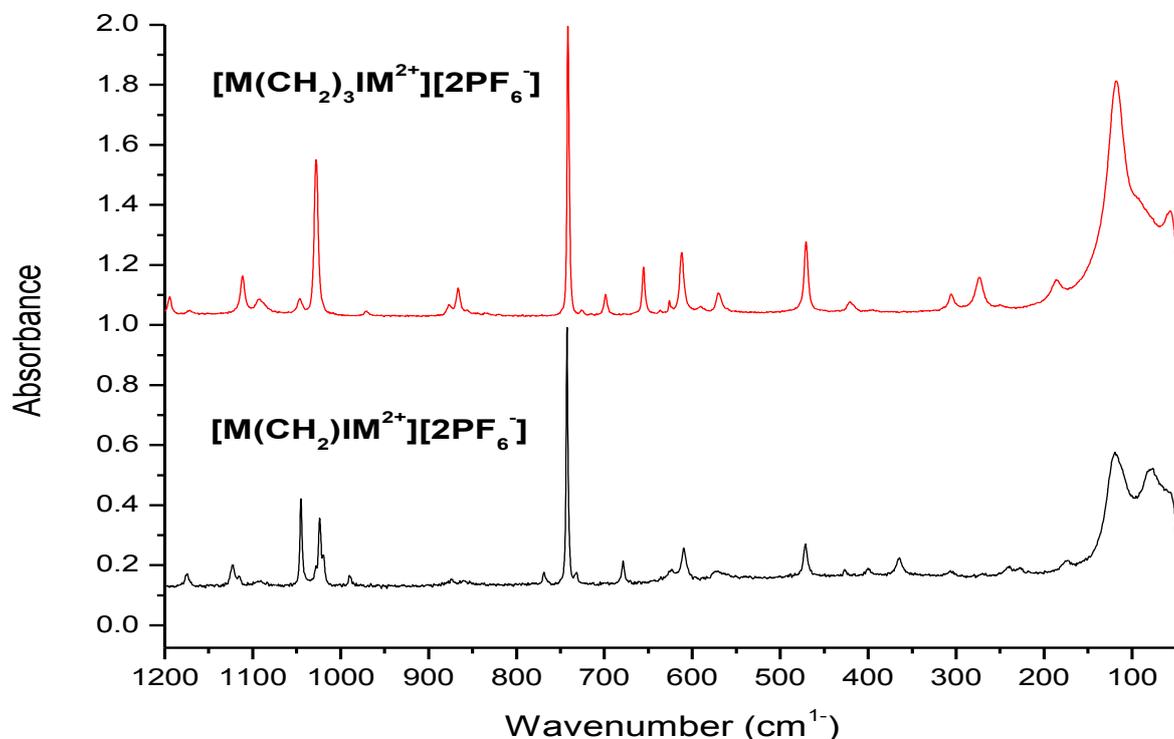
### III.2. Etude en spectroscopie FT-RAMAN des liquides ioniques ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ et $([M(CH_2)_3 IM^{2+}][2PF_6^-])$

Dans cette partie on étudie l'influence de la longueur de la chaîne sur le comportement des liquides ioniques on faisant la comparaison entre deux liquides ioniques dicationique avec longueur de chaîne différente ( $CH_2, (CH_2)_3$ ) : ( $[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$  et  $([M(CH_2)_3 IM^{2+}][2PF_6^-])$ ).



**Fig.III.4.** Spectre FT-RAMAN du ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) dans la zone spectrale  $3500-45\text{ cm}^{-1}$

Dans les figures III.4. III.5. III.6 et III.7. On présente les spectres FT-RAMAN des échantillon ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) dans les régions spectrales  $3500-45\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200-45\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800-1200\text{ cm}^{-1}$  et  $3500-2600\text{ cm}^{-1}$  respectivement, et dans le tableau.III.1 les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ).



**Fig.III.5.** Spectre FT-RAMAN du  $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$  et  $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$  dans la zone spectrale 1200-45  $cm^{-1}$

**Tableau.III.1.** Les bandes FT-RAMN observées et leur assignation pour les échantillons  $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$  et  $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$ . (vw = very weak ; w = weak ; m = medium ; s = strong ; sh = shoulder ; v = str = stretch ;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

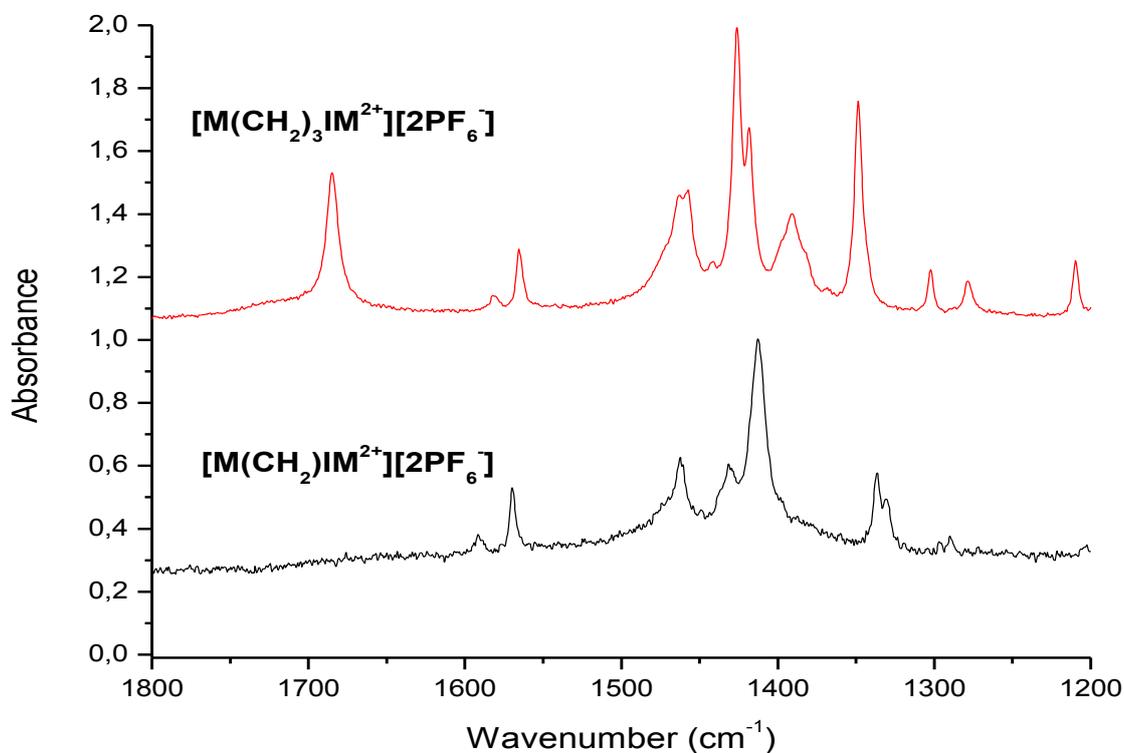
[M(CH <sub>2</sub> )IM <sup>2+</sup> ][2PF <sub>6</sub> ]	[M(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>+</sup> ][2PF <sub>6</sub> ]	Assignment	References
56 (m)	57 (m)	Intermolecular vibration	[117]
79 (m)	83 (m)	Intermolecular vibration	[117]
119 (m)	118 (s)	Intramolecular vibration, ra(N-C)	[117, 111]
174 (vw)	185 (w)	$\omega$ (N-C)	[111]
228 (vw)		$\omega$ (N-C)	[111]
241 (vw)	248 (vw)	$\omega$ (N-C)	[111]
271 (vw)	274 (w)	CF <sub>3</sub> sym bending	[113]
307 (vw)	305 (w)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CH bend	[113]
365 (w)		CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CH bend	[113]
400 (vw)		CH <sub>2</sub> (N) and CH <sub>3</sub> (N) CH bond, CH <sub>3</sub> bend	[113]
427 (vw)	420 (vw)	CH <sub>2</sub> (N) and CH <sub>3</sub> (N) CH bond, CH <sub>3</sub> bend	[113]
471 (w)	470 (w)	$\nu$ (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	[113]
534 (vw)	534 (vw)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[113]
567 (vw)	570 (vw)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str/ $\nu$ (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	[113]
609 (w)+624(vw)	590(vw)+612(w)+626(vw)	$\omega$ (N-H)/Vip(N-CH <sub>3</sub> )/ $\nu$ (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	[111, 118]
	654 (w)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[113]
679 (vw)	699 (vw)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[113]
732 (w)+743 (vs)	725 (w) + 741 (vs)	CF <sub>3</sub> symstr, $\nu$ (PF <sub>6</sub> )	[113]
769 (vw)		$\omega$ (CH <sub>2</sub> )rocking	[119]
	866 (w) + 876(vw)	NC(H)N bend/CCH bend	[113]
990 (vw)		Pas(CH <sub>2</sub> )	[114]
1020 (w)+1023(w)		$\nu$ (C-C)	[111]
1028 (vw)	1027(m)	$\nu$ (C-C)	[111]
			[111]
1045(w)	1047 (vw)	$\nu$ (C-C)	
1115(w)+1122(w)	1093 (w) + 1112 (w)	CC Str	[112]
1175 (vw)	1174 (vw)	CC Str	[112]
	1193 (w) + 1207 (w)	CC Str	[112]
1289 (vw)+1296 (vw)	1279 (w) + 1301 (w)	P(C-H)	[111]
1331 (w)+1337 (w)	1348(w)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[111]
	13 80(sh)+13 91 (w)+1400(sh)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[111]
1412 (w)+1431(vw)	1419(w)+1426(m)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str, 8(CH <sub>2</sub> )	[111]
	1442 (vw)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	[111]
1462(w)	1458 (w) +1463 (w)	CH <sub>3</sub> (N)HCH sym bend	[113]
	1474 (sh)	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	[113]
1569 (vw)+1585 (vw)	1564 (vw)+1582 (vw)	CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[113]
	1685 (w)	$\nu$ (C=C)	[116]
	2802 (w)	V <sub>sym</sub> (CH <sub>2</sub> )	[120]
	2823(w)	V <sub>sym</sub> (CH <sub>2</sub> )	[120]
2840 (vw)		V <sub>sym</sub> (CH <sub>2</sub> )	[120]
	2903 (vw)	V <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )	[116]
	2955(w)	V <sub>sym</sub> (CH <sub>3</sub> )	[116]
2982 (m)	2977 (m)	V <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	[114]
	3016(w)	V <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	[114]
3031(vw)	3035 (w)	C-H Str/V(C-H)	[111, 119]
3066 (vw)		C-H Str	[113]
3097 (vw)	3112 (w)	CH <sub>3</sub> (N)HCH as Str	[112]
3126 (vw)		C-H Str	[113]
	3140(w)	Ring NC(H)NCH Str	[112]
3151 (vw)	3160(w)	Ring HCCH as Str/V(C-H)	[111, 112]
3189 (vw)	3183 (vw)	V(C-H)	[111]

### III.2.1. Région 200-45 cm<sup>-1</sup>

Les bandes qui apparaissent dans cette zone correspondent aux vibrations intermoléculaires et intramoléculaires avec l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Des différences significatives ont été observées, différentes intensités pour les trois modes de vibration observés : 56, 80 et 118 cm<sup>-1</sup>. Pour le cation M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>, l'intensité de la bande à 118 cm<sup>-1</sup> est importante par rapport aux bandes voisines et aussi par rapport au mode à 740 cm<sup>-1</sup> caractéristiques de la vibration de l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, qui peut servir de référence entre les deux longueurs de chaîne.

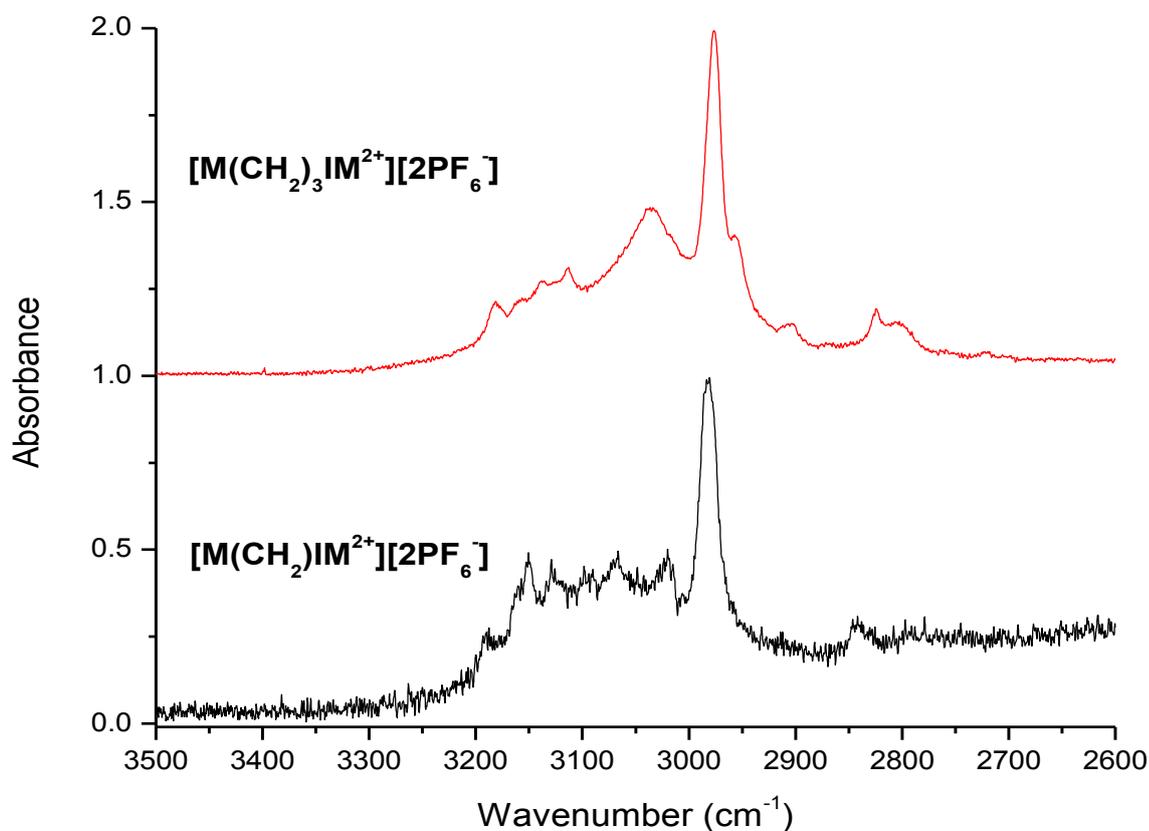
### III.2.2. Région 1200-200 cm<sup>-1</sup>

Les bandes apparaissant dans cette zone sont dominées par la contribution de l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. On n'observe pas réellement de différence entre les échantillon, seul le pic à 365 cm<sup>-1</sup>, qui est apparu pour M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup> et non pour M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>, a été enregistré. La région spectrale 700-550 cm<sup>-1</sup> contenait plus de changements avec plus de pics dans le cas de la chaîne alkyle plus longue : six pics pour M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup> à 570, 590, 612, 626, 654 et 699 cm<sup>-1</sup>, tandis que pour M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>, quatre bandes ont été observées à 567, 609, 624 et 679 cm<sup>-1</sup>. Ces pics ont tous été assignés à CH<sub>2</sub> (N) / CH<sub>3</sub> (N) CN stretch. Pour les vibration de M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>, un pic a été observé avec une grande intensité à 1027 cm<sup>-1</sup>, tandis que pour M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>, un triplé de faible intensité à 1020, 1023 et 1027 cm<sup>-1</sup> a été enregistré.

III.2.3. Région 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$ 

**Fig.III.6.** Spectre FT-RAMAN du  $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$  et  $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$  dans la zone spectrale 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$

Dans la zone spectrale a été particulièrement caractérisés par les modes de vibration de  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  flexion. Dans la région de 1500-1380  $\text{cm}^{-1}$  plusieurs pics avec une intensité élevée ont été observés pour  $\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$  que pour  $\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$ : six pics avec trois épaulements pour  $\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$  (1391, 1419, 1426, 1442, 1456 et 1463  $\text{cm}^{-1}$ ) et trois bandes (1412, 1431 et 1462  $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$ . Un pic à 1685  $\text{cm}^{-1}$ , assigné à  $(\text{C} = \text{C})$  avec une faible intensité a été observée pour  $\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$ , qui ne figurait pas dans le cas de  $\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$ .

III.2.4. Région 3500-2600  $\text{cm}^{-1}$ 

**Fig.III.7.** Spectre FT-RAMAN du  $([M(CH_2)_3IM^{2+}][2PF_6^-])$  et  $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$  dans la zone spectrale 3500-2600  $\text{cm}^{-1}$

Dans la région spectrale 3500-2600  $\text{cm}^{-1}$ , les modes attribués à la région d'étirement d'alkyl CH ont été observés, ainsi que les deux phénomènes en fonction de la longueur de la chaîne alkyle. Dans la région spectrale 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre Raman est beaucoup plus riche pour  $M(CH_2)_3IM^{2+}$  que pour  $M(CH_2)IM^{2+}$ : cinq pics (2802, 2823, 2903, 2955, 2977  $\text{cm}^{-1}$ ) et deux (2840 et 2982  $\text{cm}^{-1}$ ) respectivement. L'intensité du pic à 3035  $\text{cm}^{-1}$  augmente par rapport au pic à 2982  $\text{cm}^{-1}$ , lorsque la longueur de la chaîne augmente (approximativement d'un facteur 1,21).

Dans cette région spectrale, comme dans les autres, les changements dus à l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle entre les deux cations pour le même anion influence sur les spectres Raman, donc sur le comportement vibrationnel du matériau.

### III.3. La spectroscopie Infra Rouge

#### III.3.1. 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.8).

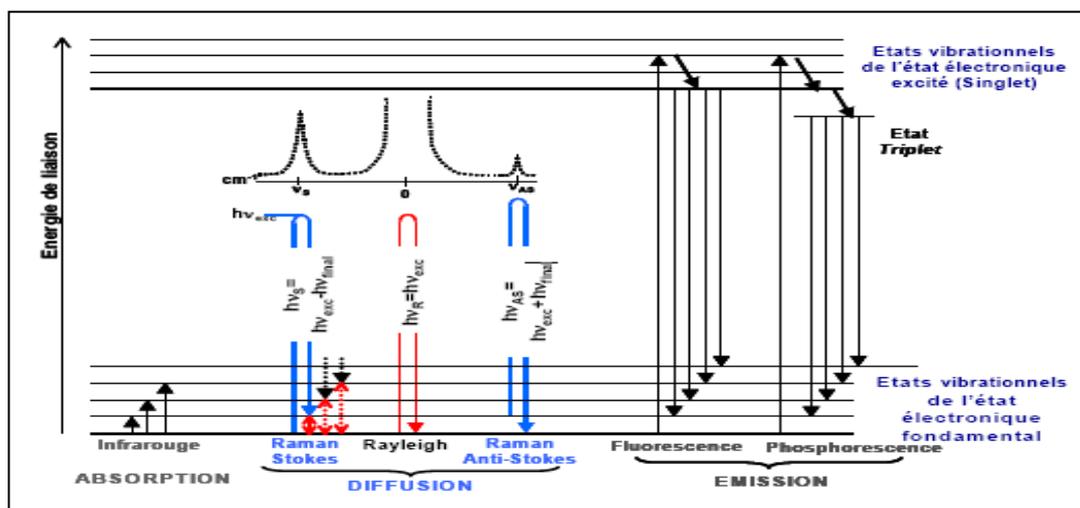


Fig.III.8. Le diagramme de Jablonski

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 réfléchiée 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  $2,5 - 25 \mu\text{m}$  ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) 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.3.2. 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.

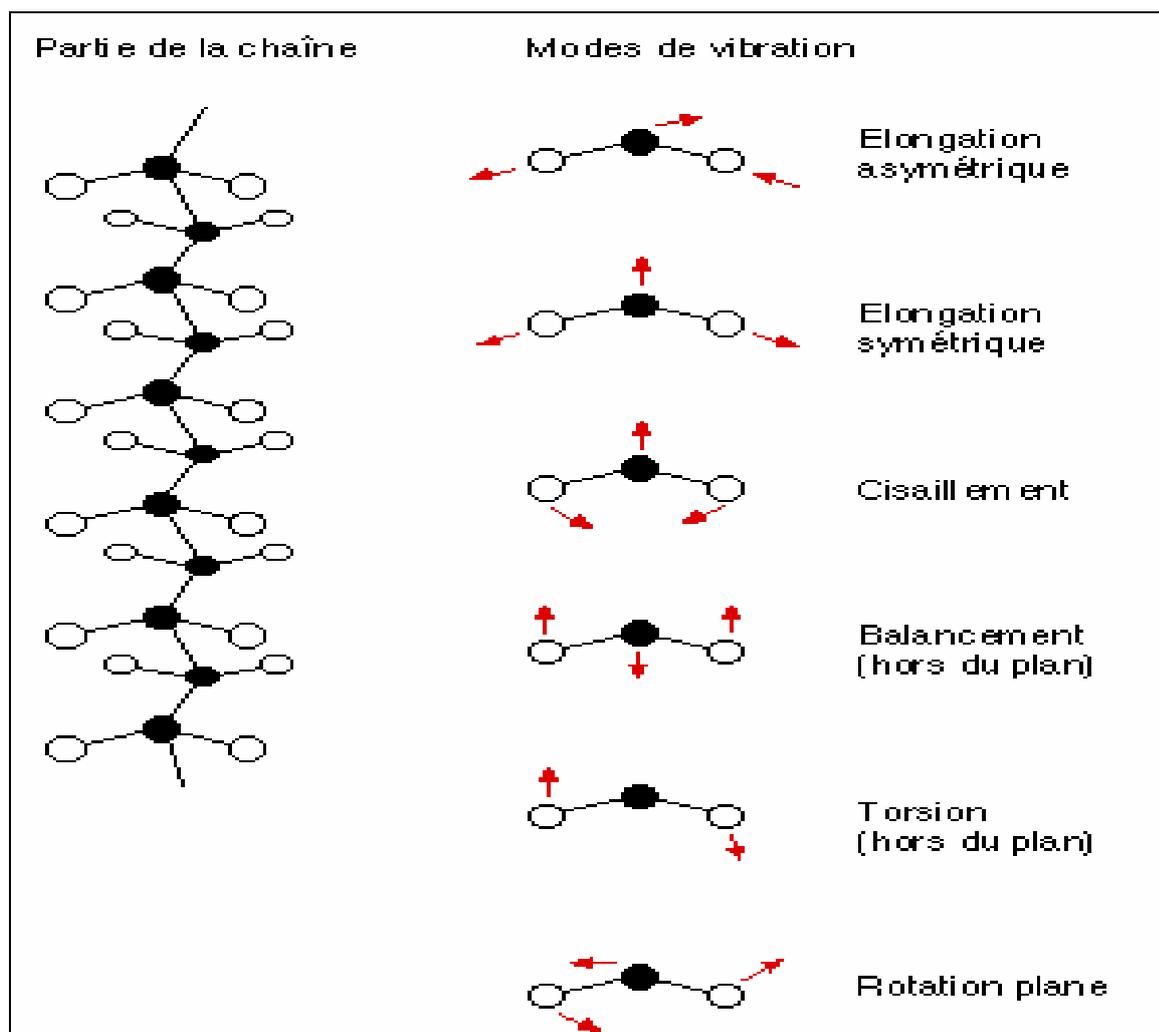
#### Exemples

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

- Vibration de valence : élongation symétrique  $\nu_s$
- Vibration de valence : élongation antisymétrique  $\nu_{as}$
- Vibration de valence : déformation dans le plan  $\delta$

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  $\delta$
- Balancement (rocking)
- Cisaillement (scissoring)



**Fig.III.9.** Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée

Le spectre moyen infrarouge peut être grossièrement divisé en 3 régions : de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 1500  $\text{cm}^{-1}$  se trouvent les bandes d'absorption des vibrations d'élongation  $\nu$  de liaisons principales (O-H, N-H, C-H, C=O, C=C), de 1500 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  les bandes de déformations  $\delta$  (C-H) ainsi que quelques vibrations d'élongation (C-O, P=O) et pour les nombres d'onde inférieurs à 1000  $\text{cm}^{-1}$  les vibrations complexes (« respiration » des structures cycliques) et des systèmes éthyléniques ou aromatiques (tableau.III.2).

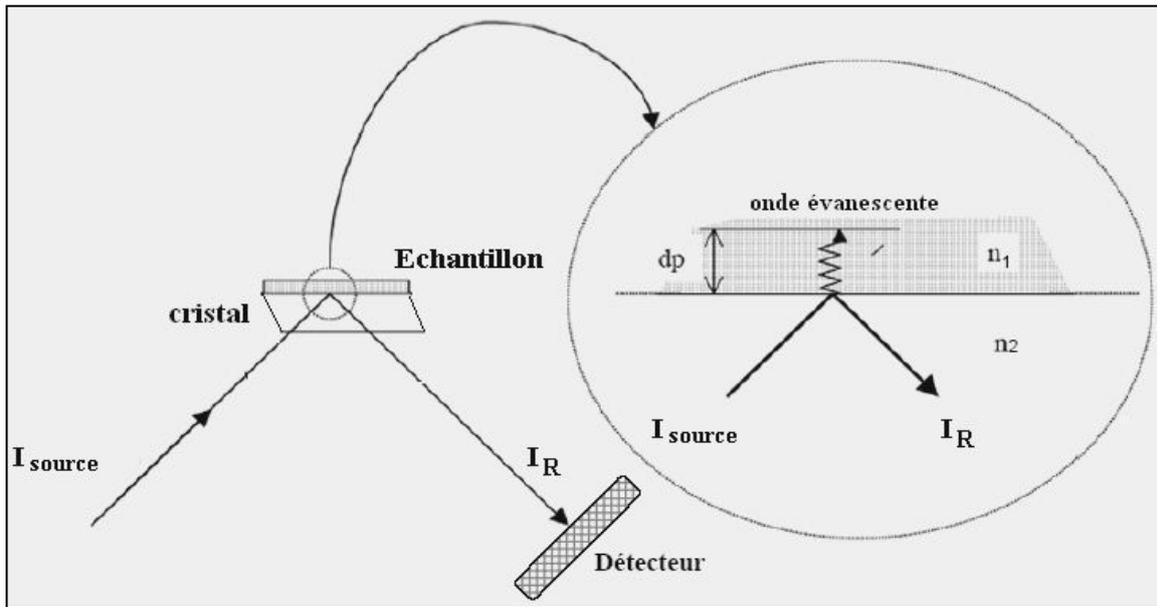
Nombre d'ondes (cm-1)	Intensité	Liaison	Type de composé
3600	Fine	O-H	en phase
vapeur			
Alcools, phénols			
3400-3200	Forte, large	O-H	lié
Alcools, phénols			
3550-3000	Moyenne	N-H	Amines I et II
3200-2900	Forte, large	O-H	lié
Acides carboxyliques			
3300	Forte, fine	C-H de C≡H	Alcynes
3100-3000	Moyenne, 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 <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , 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.III.2.** Fréquence des groupes caractéristiques.

### III.3.3. 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.

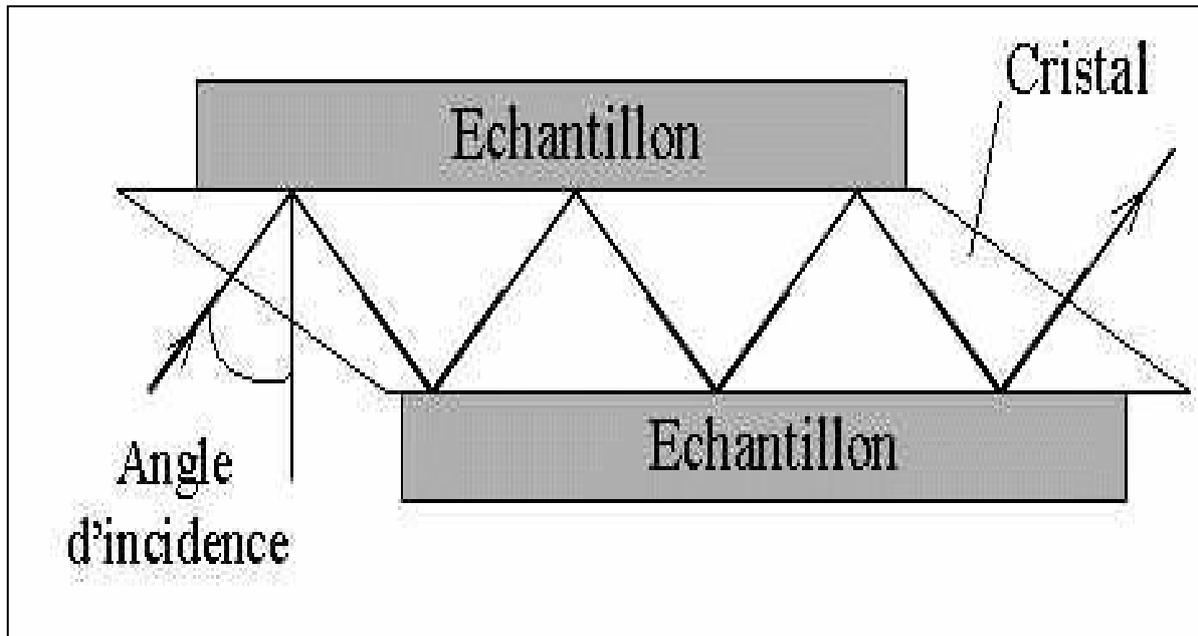
- La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Réflexion). Le principe de l'ATR est détaillé sur (la figure.III.10).



**Fig.III.10.** 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 réfléchi  $I_R$  est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle  $I_0$  l'intensité réfléchi 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.11).



**Fig.III.11.** 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  $\mu\text{m}$ ). 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.3.4. Avantages de cette technique**

- Préparation de l'échantillon minimale,
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide,

- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes,
- Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).

### III.3.5. Dispositif expérimental (FTIR/ATR)

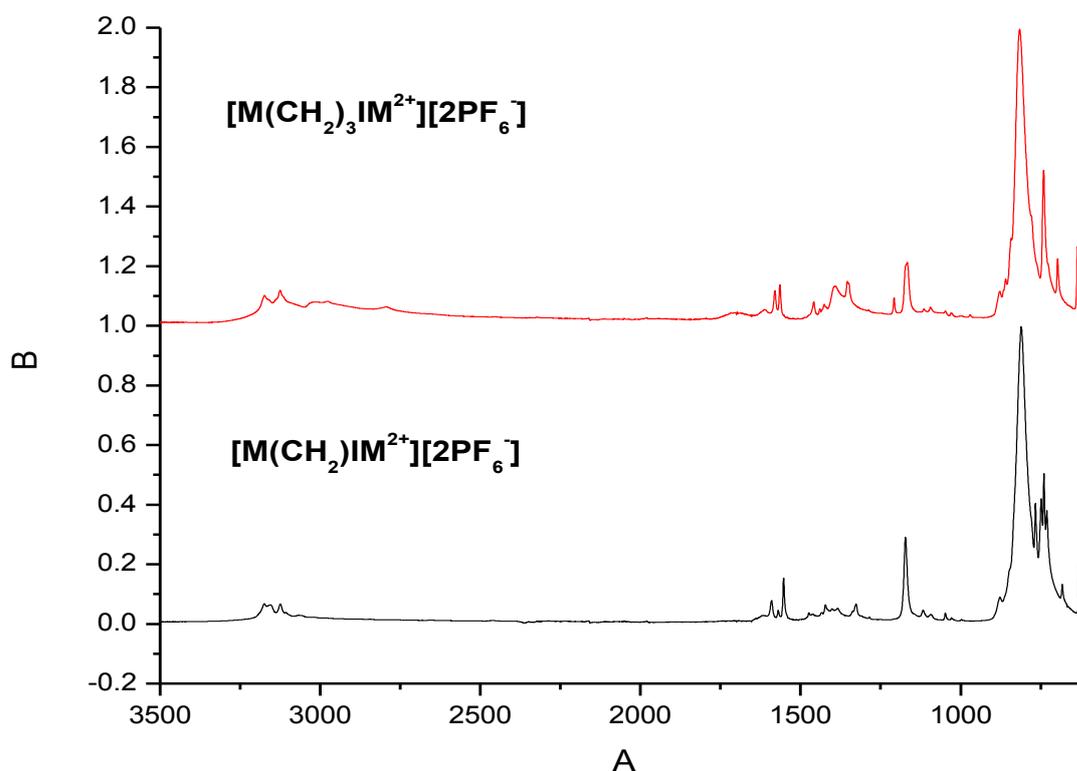
Les spectres de la réflexion totale à transformée de fourier dans le moyen infrarouge (ATR / FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR ( Specas Ltd, Slough, Royaume-Uni ). Le logiciel OPUS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



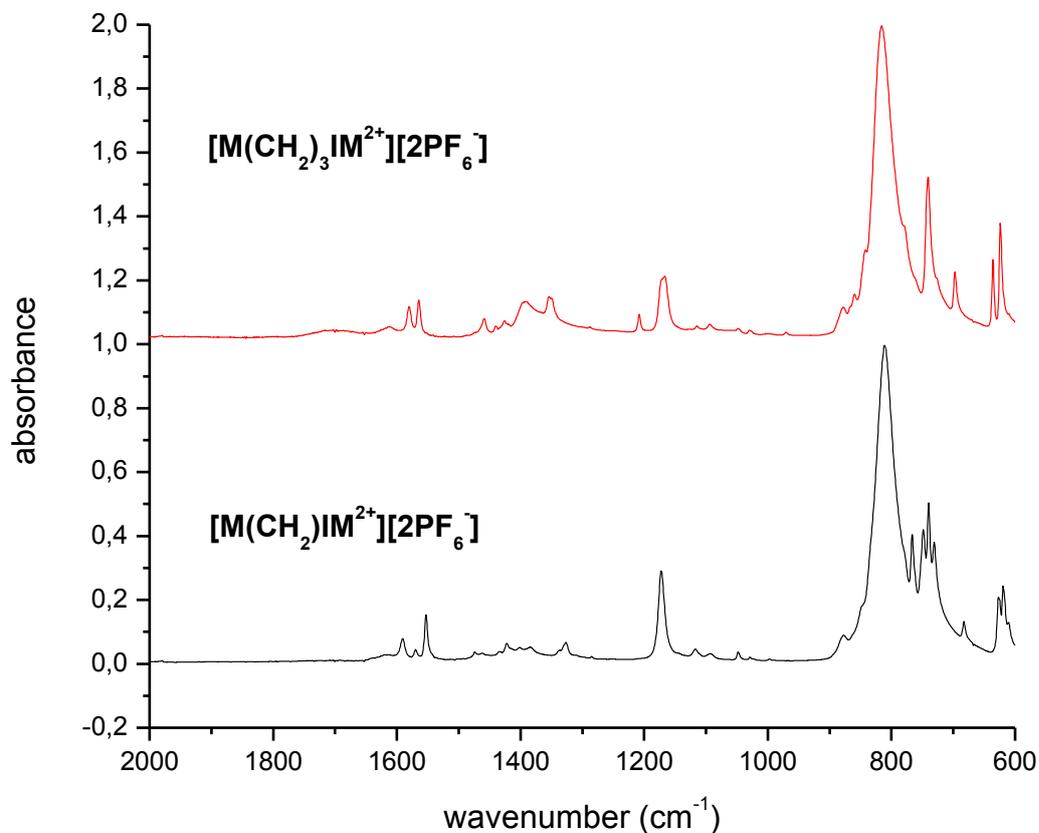
**Fig.III.12.** Un spectromètre FTIR/ATR Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI)

### III.4. Etude en spectroscopie FTIR/ATR des liquide ionique ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}][2PF_6^-]$ )

Dans les figures III.13. III.14. et III.15. On présente les spectres FTIR/ATR des échantillon ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) dans les régions spectrales  $3500-600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000-600\text{ cm}^{-1}$ ,  $3500-2600\text{ cm}^{-1}$  et respectivement, et dans le tableau.III.3 les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ).



**Fig.III.13.** Spectre FTIR/ATR du ( $[M(CH_2)IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) et ( $[M(CH_2)_3 IM^{2+}] [2PF_6^-]$ ) dans la zone spectrale  $3500-600\text{ cm}^{-1}$



**Fig.III.14.** Spectre FTIR/ATR du ([M (CH<sub>2</sub>) IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) et ([M (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> IM<sup>2+</sup>] [2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) dans la zone spectrale 2000-600 cm<sup>-1</sup>

**Tableau.III.3.** les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons ([M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) et ([M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]). (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 <sub>2</sub> )IM <sup>2+</sup> ][2PF <sub>6</sub> ]	[M(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> IM <sup>2+</sup> ][2PF <sub>6</sub> ]	Assignment	References
610 (m)	609 (vw)	$\omega(\text{N-H})/\text{CH}_2(\text{N})\text{CN Str}$	[105, 106]
619 (m)	623 (m)	$\omega(\text{N-H})/\text{CH}_2(\text{N})\text{CN Str}$	[105, 106]
626 (m)	635 (m)	$\omega(\text{N-H})/\text{CH}_2(\text{N})\text{CN Str}/\nu(\text{PF}_6)$	[105, 106]
682 (w)	697 (w)	$\omega(\text{C-H}) + \omega(\text{N-H})$	[105]
730 (m)	726 (sh)	anion interaction	
740 (m)	740 (m)	$\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_2(\text{N})\text{CN bend}/\text{CF, sym bend ring}/\nu(\text{PF}_6)$	
748 (w)		$\omega(\text{C-H})/\text{SNS sym Str}$	[107]
766 (w)	779 (w)	$\delta\text{HCCH}/\text{Ring HCCH as bend}$	[107]
810 (s)	815 (s)	$\nu(\text{PF}_6)$	
848 (sh)	842 (w)	$\text{NC(H)N bend}/\text{CCH bend}$	[106]
879 (vw)	877 (w) 969 (vw)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[108]
997 (vw)	999 (vw)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	[108]
1028 (vw)	1029 (vw)	$\nu(\text{C-C})$	[105]
1048 (vw)	1047 (vw)	$\text{CH}_2\text{N Str}/\text{CH}_2\text{N Str}$	[107]
1091 (vw)	1093 (vw)	$\text{CC Str}$	[106]
1110 (vw)+1117(w)	1008 (vw)+1113 (vw)	$\text{CC Str}/5\text{CH}$	[106, 109]
1172 (m)	1166 (m)+1173 (m) 1208 (m)	Ring as Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_2(\text{N})\text{CN Str}/\text{CC Str Ring}$ sym Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_2(\text{N})\text{CN Str}$	[107]
1284 (vw)	1287 (vw)	$\rho(\text{C-H})$	[105]
1326(vw)+1338(vw)	1348 (w)+1354 (w)	$\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_2(\text{N})\text{CN Str}$	
1384(vw)+1401 (vw)	1392 (m)	$\rho(\text{N-H})$	[105]
	1425 (w)	$\rho(\text{N-H})$	[105]
1434 (vw)	1439 (vw)	$5(\text{CH}_2)$	[110]
	1458 (w)	$\delta(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH as bend}$	[106, 110]
1552 (m)		$\nu(\text{N=C})$	[105]
1569(vw)+1590 (w)	1564 (m)+1580(m) 2792 (w)	as Str $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN Str}$	[107]
	2975 (w)	$\text{CH}_2\text{HCH as Str}$	[107]
3019 (vw)	3021 (w)	$\nu(\text{C-H})$	[105]
	3046 (w)	$\nu(\text{C-H})$	[105]
3062 (w)	3082 (sh)	$\nu(\text{C-H})$	[105]
3107 (w)		$\nu(\text{C-H})/\nu\text{CH}$	[105, 109]
3124 (m)	3125 (m)	$\nu(\text{C-H})$	[105]
3154 (m)	3157 (sh)	$\text{C-H Str}$	[107]
3174 (m)	3173 (m)	$\text{C-H Str}$	[107]

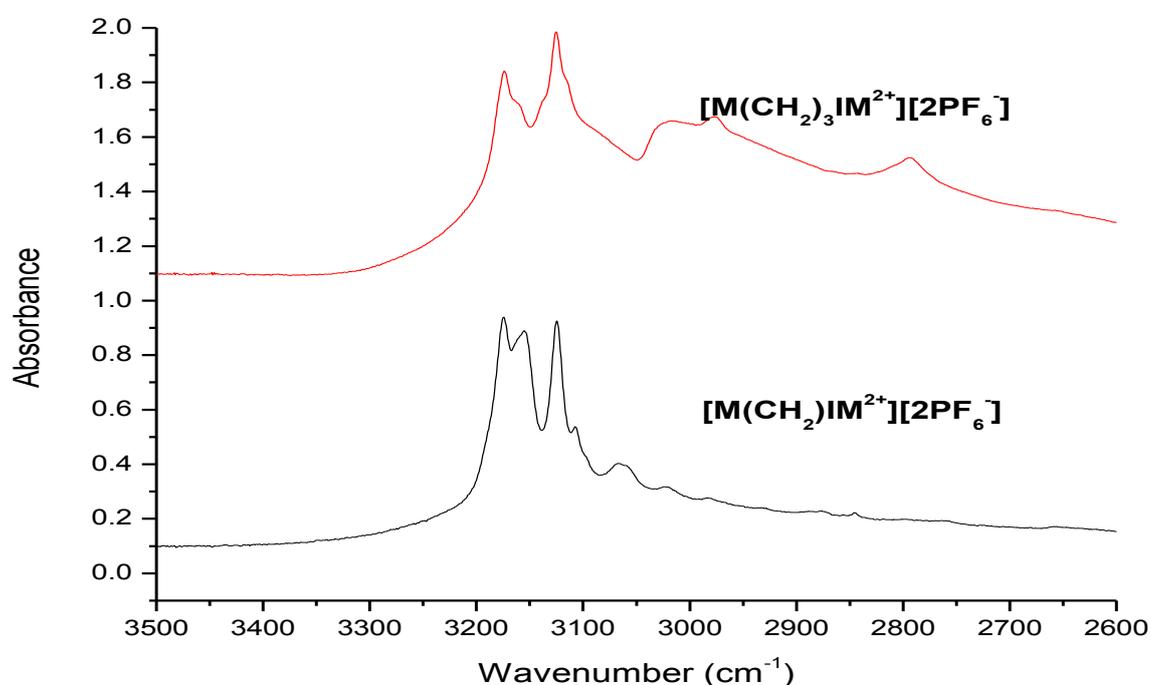
#### III.4.1. La Région 2000-600 cm<sup>-1</sup>

Dans zone 900-600 cm<sup>-1</sup> les comportements de vibration de l'interaction d'anions-cations ont été observée. En fonction de la longueur de la chaîne alkyle, plusieurs changements ont été enregistrés. Entre 700 et 600 cm<sup>-1</sup>, un doublet non résolu a été observé à 619-626 cm<sup>-1</sup> pour M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>2+</sup> qui a été transformé en un pic à 623 cm<sup>-1</sup> et un autre pic à 635 cm<sup>-1</sup> pour M(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>IM<sup>2+</sup>. Un décalage de fréquence d'environ 5 cm<sup>-1</sup> a été enregistré.

Le même phénomène a été observé pour d'autres pics de cette région:  $682\text{ cm}^{-1}$  pour  $M(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$  contre  $697\text{ cm}^{-1}$  pour  $M(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$  (+ $15\text{ cm}^{-1}$ );  $766\text{ cm}^{-1}$  contre  $779\text{ cm}^{-1}$ , qui est un décalage de + $13\text{ cm}^{-1}$ , et  $810\text{ cm}^{-1}$  contre  $815\text{ cm}^{-1}$  (+ $5\text{ cm}^{-1}$ ). Pour le mode de vibration à  $740\text{ cm}^{-1}$ , le centre d'un triplé ( $730, 740\text{-}748\text{ cm}^{-1}$ ) a été observée pour  $M(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$ , alors un épaulement à  $726\text{ cm}^{-1}$  a été observés pour  $M(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$ .

Dans la région spectrale  $1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , au lieu d'un pic bien résolu à  $1172\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de cation  $M(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$ , un doublet non résolue dans les fréquences FTIR-ATR à  $1166$  et  $1173\text{ cm}^{-1}$  pour  $M(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$  a été observé. A l'inverse, le nouveau pic observé à  $1208\text{ cm}^{-1}$  et assigné à l'étirement antisymétrique de  $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ , était un décalage de fréquence pour un doublet :  $1326\text{-}1338\text{ cm}^{-1}$  pour  $M(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$  et  $1348\text{-}1354\text{ cm}^{-1}$  pour  $M(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$  (décalage d'environ  $13\text{ cm}^{-1}$ ). Dans la région des  $1400\text{ cm}^{-1}$  un plus grand nombre de pics a été enregistré avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle: un pic à  $1434\text{ cm}^{-1}$  pour  $M(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}$  contre trois pour  $M(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}$  à  $1425, 1439$  et  $1458\text{ cm}^{-1}$ . Tous ces sommets sont assignés  $\delta(\text{CH}_2)$ .

#### III.4.2. Région $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$



**Fig.III.15.** Spectre FTIR/ATR du  $([\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$  et  $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$  dans la zone spectrale  $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale, nous observons les modes assignés aux vibrations de valence des liaisons C-H. On observe que sur le spectre IR pour le cation  $M(CH_2)_3IM^{2+}$  est plus riche dans la zone spectrale  $3100-2800\text{ cm}^{-1}$  que pour le cation  $M(CH_2)IM^{2+}$  : on dénombre des pics à  $2792, 2975, 3021$  et  $3046\text{ cm}^{-1}$ , pour le cation  $M(CH_2)_3IM^{2+}$  alors que pour la chaîne alkyle courte on observe que deux réels pics à  $3019$  et  $3062\text{ cm}^{-1}$ .

### **Conclusion sur le chapitre III**

En fonction de la longueur de la chaîne alkyle on remarque plusieurs changements : des pics qui se transforment ainsi qu'un décalage en fréquence FTIR/ATR dans la zone  $900-600\text{ cm}^{-1}$ . Dans la zone des  $1400\text{ cm}^{-1}$ , on retrouve un nombre plus important de pics avec l'allongement de la chaîne alkyle.

Il semblerait donc que la longueur de la chaîne alkyle a une influence sur les contraintes exercées sur les liaisons  $CH_2$  et  $CH_3$  qui ont augmentées en même temps que la longueur de la chaîne alkyle.

Les changements dus à une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entre les deux cations pour un même anion semblent plus sensibles sur les spectres RAMAN que sur les spectres en infrarouge.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les liquides ioniques possèdent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles (la viscosité, bonne conductivité, bonne stabilité thermique et chimique), ce qui leur donne une très grande importance surtout dans le domaine électrochimique.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse des liquides ioniques de structure dicationique à base d'imidazolium. Nous avons étudié deux échantillons de liquides ioniques qui se différencient par la longueur de la chaîne alkyle entre les deux cycles d'imidazolium.

L'étude thermique de nos échantillons par la technique de caractérisation (DSC) donne la température de fusion, dans cette plage de température de  $-100$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ , on n'observe pas la température de cristallisation et la température de transition vitreuse. La longueur de la chaîne alkyle influence sur la température de fusion (pour  $(\text{CH}_2)_1=189.3^{\circ}\text{C}$  et pour  $(\text{CH}_2)_3=138^{\circ}\text{C}$ ).

L'étude sur la structure de nos échantillons par la Diffraction des Rayon X (DRX) à température ambiante, montre que nos liquides ioniques à base d'imidazolium sont structurés à courte distance : on observe des pics à courte distance (WAXS) et non à longue distance (SAXS). Il est difficile à partir de notre résultat de donner une structure cristalline exacte de nos échantillons.

L'étude vibrationnelle sur les liquides ioniques dicationiques par spectroscopie FT-RAMAN et FTIR/ATR à température ambiante, montre plusieurs changements dans les spectres en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, donc cette dernière a une influence sur le comportement vibrationnel des liquides ioniques.

## 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] Stuart A. Rice . John Wiley « Advances in chemical physics » Department of Chemistry
- [22] M. Deetlefs et K. R. Seddon, « Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 181–186, 2003.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] A. Abbott, « Electrochemistry in media of low dielectric constant », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, n° 6, p. 435–440, janv. 1993.
- [26] 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.
- [27] C. Daguene 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] Rogers (R.) Seddon (K.). “IonicsLiquids : industrial applications for green chemistry” Éd. Oxford University Press (2002).
- [39] P. Joan Brennecke.P. Kenneth Seddon.P. Kenneth Marsh.Dr. Joe Magee “Workshop on Ionic Liquids: Properties of Ionic Liquids and their Application in Chemical Engineering ».IACT/IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics,Rostock, Germany, 27 July to 2 August 2002.

- [40] P.J. Dyson, Metal catalysed reactions in ionic liquids, Kluwer Academic Pub, 2005.
- [41] Shijie Ding, Jianbin Tang, Maciej Radosz, Youqing Shen, "Ionic Liquid Supported Catalyst For Atrp Of MMA" Department of Chemical & Petroleum Engineering, University of Wyoming, Laramie, WY 82071-3295, USA.
- [42] T. Gutel, Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [43] S. Jeulin, Synphos et difluorophos: diphosphines chirales par atropoisométrie. Évaluation des propriétés stériques et électroniques, synthèse d'analogues et applications en catalyse asymétrique, Chimie ParisTech, 2005.
- [44] Qian Zhou. « Thermophysical Properties of Ionic Liquid » Chemical Engineering Raleigh, North Carolina .2009.
- [45] Milen G. Bogdanov. Willi Kantlehner. "Simple Prediction of Some Physical Properties of Ionic Liquids: The Residual Volume Approach" publication. Faculty of Chemistry, University of Sofia, Bulgaria . July 8, 2008.
- [46] Zang, S., Fang, D.-W., Li, J., Zhang, Y.-Y., Yue, S., 2009. The estimation of physico-chemical properties of ionic liquid *N*-propylpyridine rheniumate. Fluid Phase Equilibria 283, 93–96.
- [47] Fox, J.J., McHarg, J.L., Gilmour, R.F., 2002. Ionic mechanism of electrical alternans. American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology 282, H516–H530.
- [48] Ohno, H., 2005. Electrochemical aspects of ionic liquids. Wiley Online Library.
- [49] Emilie JOBIN . « Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non ». Thèse de doctorat .université de Strasbourg Ecole doctorale de physique et chimie-physique . octobre 2009.
- [50] H.N.V.Temperley . D.H.Trevena « Les liquides et leur propriétés traité moléculaire et macroscopique avec applications ».traduction J.CI.LENGRAND .technique et Documentation,Rue Lavoisier-75008 Paris-1980.
- [51] Dr. Corinne LAGROST « Réactivité électrochimique dans les liquides ioniques » Séminaires & Conférences Chimie École Doctorale 459. Université Montpellier II. Jeudi 03 Juillet 2008 .
- [52] Barbara Kirchner. « Ionic Liquid » Universität Leipzig Wilhelm-Oswald Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Linnéstr. 2 04103 Leipzig, Germany. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
- [53] Sun, S.-G., Wei, Y., Fang, D.-W., Zhang, Q.-G., 2008. Estimation of properties of the ionic liquid BMIZn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>. Fluid Phase Equilibria 273, 27–30.
- [54] Julie Harmand. « Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques » . Thèse de doctorat. Laboratoire de Chimie et Méthodologies pour l'Environnement. Mai 2008.

- [55] 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.
- [56] P. Stepnowski, J. Nichthäuser, W. Mroziak, et B. Buszewski, « Usefulness of  $\pi$ ... $\pi$  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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] G. MOUTIERS et I. BILLARD, « Les liquides ioniques: des solvants pour l’industrie », *Techniques de l’ingénieur. Sciences fondamentales*, n° AF6712, 2005.
- [61] 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.
- [62] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, et Z.-B. Zhang, « SO<sub>2</sub> Gas Separation Using Supported Ionic Liquid Membranes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 19, p. 5058–5061, mai 2007.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] Francois, Y., 2006. Utilisation de l’électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. Chimie ParisTech
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] P. Walden, « Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts », *Bull. Acad. Imper. Sci.(St.-Petersbourg)*, vol. 8, p. 405–422, 1914.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071–2084, 1999.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] B. Cornils, *Multiphase homogeneous catalysis*. Wiley-VCH, 2005.
- [76] P. J. Dyson, G. Laurency, 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.
- [77] T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, vol. 99, n° 8, p. 2071–2084, 1999.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] C. W. Lee, « Diels–Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity

- enhancement », *Tetrahedron letters*, vol. 40, n° 13, p. 2461–2464, 1999.
- [83] 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.
- [84] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2698.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] A. BERTHOD et S. CARDA-BROCH, « Utilisation des liquides ioniques en analyse », *L'Actualité chimique*, n° 271, p. 24–30, 2004.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] J. Liu, Y. Chi, et G. Jiang, « Screening the extractability of some typical environmental
- [98] J. Grenet et B. Legendre, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », *Techniques de l'ingénieur P*, vol. 1205, p. 1–27, 2010.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] S. Ringuette, *Etudes des triglycerides et de leurs melanges par calorimetrie et diffraction des rayons X*. Université Laval, 2001.
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] S. Yeganegi, A. Soltanabadi, and D. Farmanzadeh, *J. Phys. Chem. B*, 116, N 37, 11517–11526 (2012).
- [106] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, and S. Bresson, *J. Mol. Struct.*, 1065, 86–92 (2014).
- [107] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, and S. Bresson, *J. Mol. Struct.*, 1083, 179–186 (2015).
- [108] M. Claros, H. R. Galleguillos, I. Brito, and T. A. Graber, *J. Chem. Engin.*, 57, N 8, 2147–2152 (2012).
- [109] Q. Liu, F. van Rantwijk, and R. A. Sheldon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, N 3, 401–405 (2006).
- [110] M. Tariq, P. A. S. Forte, M. C. Gomes, J. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.*, 41, N 6, 790–798 (2009).
- [111] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, and L. M. Proniewicz, *Chem. Phys.*, 327, N 2, 439–451 (2006).
- [112] J. Kiefer, J. Fries, and A. Leipertz, *Appl. Spectrosc.*, 61, N 12, 1306–1311 (2007).
- [113] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, and A. Leipertz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*

- [114] N 42, 14153–14161 (2010).
- [115] M. El Hadri, A. Achahbar, J. El Khamkhami, B. Khelifa, V. Faivre, T. T. Cong, F. Bougrioua, and S. Bresson, *Vibr. Spectrosc.*, 64, 78-88 (2013).
- [116] A. M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos, and V. Nikolakis, *Vibr. Spectrosc.*, 63, 350-359 (2012).
- [117] S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. E. Marssi, and V. Faivre, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113, N 8, 992–1004 (2011).
- [118] T. C. Penna, L. F. O. Faria, J. R. Matos, and M. C. C. Ribiero, *J. Chem. Phys.*, 138, 104503 (2013).
- [119] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten, and J.-C. Lassègues, *J. Phys. Chem. B*, 114, N 22, 7587–7592 (2010).
- [120] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts*, 3rd ed., Wiley & Sons, Chichester (2001).
- [121] T. Amirou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khalifa, S. Bresson, and C. Mathieu, *Phys. B, Condens. Matter.*, 325, 46–56 (2003).

---

## ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة الخواص الفيزيائية وكيميائية لتشكيلة جديدة من المركبات الايونية المرتبطة بحلقة الايميدازوليوم والتي تحتوي على شاردتين موجبتين وشاردتين سالبتين وذلك لاستعمالها لتخزين الطاقة الكهروكيميائية، قمنا بدراسة مركبات ايونية مختلفة اعتمادا على طبيعة طول السلسلة الاكيلية بين حلقتي الايميدازوليوم. لهذا الغرض قمنا باستعمال عدة تقنيات تجريبية منها: التحليل الطيفي والرنين المغناطيسي النووي لتأكد من بنية هذه المركبات، الأشعة X لمعرفة البنية البلورية، المسح التفاضلي للقياس الكالوري (DSC)، وذلك لمعرفة درجة حرارة الذوبان ودرجة حرارة التحول الزجاجي، كذلك قمنا بدراسة الذبذبات بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي RAMAN لمعرفة النظام الهيكلي على المدى القصير، المتوسط والطويل، فضلا عن نوع الرابطة والتأكد من التركيب البلوري.

---

## Résumé

L'objectif de cette étude est la caractérisation physico-chimique de 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 la longueur de la chaîne alkyle entre les deux cycles imidazolium.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation : 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 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.

---