



UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-



ANNEXE SOUGUEUR

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

Mr Walid HARIZI

THÈME

**Synthèse et étude des propriétés électrique et
diélectrique d'un liquide ionique à base
d'imidazolium**

Soutenue publiquement le : 04/10/2021

devant le Jury composé de:

Mr HALFADJI Ahmed	M.C.B	Université de Tiaret	Président
Mr FETOUHI Bekhaled	M.C.B	Université de Tiaret	Examineur
Mr CHAKER Yacine	M.C.A	Université de Tissemsilet	Examineur
Mr BENABDELLAH Abdelkader	M.C.A	Université de Tiaret	Encadreur

Dédicace

Grace Allah

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux personnes les plus proches de mon âme et cœur , Mes Chères parents. Qui ont sacrifié toute leur Vie Pour me soutenir et m'encourager à réaliser mes rêves et Ambitions, qu'ils trouvent ici tout mon amour et ma gratitude.

A mes sœurs « Imene », « Sarah » .

A mes frères « Fouad » « Youcef »

A toute la famille « HARIZI ».

A tous ceux que j'ai eu le plaisir de connaître.

Une spéciale dédicace à tous mes amis.

A toute la promotion de master 2 chimie organique.

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

Harizwalid



Remerciements

« Tout d'abord merci à mon Dieu »

Je tiens à remercier en tout premier lieu, mon encadreur Mr : BENABDELAH Abdelkader à l'université de Tiaret pour son encadrement, ses efforts, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je tiens aussi à remercier ceux qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail, Mr HALFADJI Ahmed, FETOUHI Bekhaled et CHAKER Yacine.

Je souhaite également remercier mes professeurs pour avoir su me faire confiance et m'avoir conseillée tout au long de ces années.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Table de matière

Résumé.....	I
Abstract.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des abréviations.....	V
Introduction générale.....	VI

Sommaire

Chapitre I. Généralités sur les Liquides Ioniques

I.1. Introduction.....	[3]
I.2. Généralités.....	[4]
I.2.1. <i>Historique des liquides ioniques.....</i>	<i>[4]</i>
I.2.2. <i>Définition et nomenclature.....</i>	<i>[5]</i>
I.2.3. <i>Notation des liquides ioniques.....</i>	<i>[7]</i>
I.2.4. <i>Les LIs plus courants.....</i>	<i>[7]</i>
I.3. Structure des liquides ioniques.....	[9]
I.4. Synthèse et préparation des liquides ioniques.....	[11]
I.4.1. <i>Réaction de quaternisation du noyau imidazole.....</i>	<i>[12]</i>
I.4.2. <i>Réaction d'échange de l'anion.....</i>	<i>[13]</i>
I.4.3. <i>Traitement avec un acide de Lewis.....</i>	<i>[13]</i>
I.4.4. <i>Métathèse anionique.....</i>	<i>[13]</i>
I.5. Purification des liquides ioniques.....	[14]
I.5.1. <i>Les impuretés volatiles.....</i>	<i>[14]</i>
I.5.2. <i>Les impuretés non volatiles.....</i>	<i>[14]</i>
I.6. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	[14]
I.6.1. <i>Point de fusion.....</i>	<i>[15]</i>
I.6.2. <i>Stabilité thermique.....</i>	<i>[15]</i>
I.6.3. <i>Densité.....</i>	<i>[16]</i>
I.6.4. <i>Viscosité.....</i>	<i>[16]</i>
I.6.5. <i>Toxicité.....</i>	<i>[16]</i>
I.6.6. <i>Solubilité des composés organiques dans les liquides ioniques.....</i>	<i>[16]</i>
I.7. Domaine d'application des liquides ioniques.....	[17]
I.7.1. <i>Liquides ioniques en synthèse organique.....</i>	<i>[17]</i>
I.7.1. <i>Les réactions de condensations.....</i>	<i>[18]</i>
I.7.1. <i>Applications dans le domaine des procédés de séparation.....</i>	<i>[18]</i>
I.7.1. <i>Les liquides ioniques comme solvant d'extraction.....</i>	<i>[18]</i>
I.7.1. <i>Chromatographie en phase gazeuse (GC).....</i>	<i>[19]</i>
I.7.1. <i>Applications en électrochimie.....</i>	<i>[19]</i>
I.8. Conclusion.....	[21]

Chapitre II. Etude des Liquides Ioniques Dicationiques

II.1. Introduction.....	[33]
II.2. Généralité sur les LIs dicationiques.....	[34]
II.2.1. <i>Les LIs dicationiques symétriques.....</i>	<i>[34]</i>
II.2.2. <i>Les LIs dicationiques asymétriques.....</i>	<i>[35]</i>
II.3. Types des LIs dicationiques.....	[36]
II.4. Synthèse des LIs dicationiques.....	[36]
II.4.1. <i>Synthèse des LIs dicationiques à base d'imidazolium.....</i>	<i>[36]</i>
II.4.1. <i>Synthèse des LIs dicationiques à base bipyridinium.....</i>	<i>[37]</i>
II.5. Propriétés physico-chimiques des LIs dicationiques.....	[38]
II.5.1. <i>Densité.....</i>	<i>[38]</i>

Table de matière

II.5.2. <i>Viscosité</i>	[39]
II.5.3. <i>Volatilité</i>	[39]
II.5.4. <i>Stabilité thermique</i>	[39]
II.5.5. <i>Solubilité avec des solvants organiques</i>	[40]
II.5.6. <i>Miscibilité avec l'eau</i>	[42]
II.5.7. <i>Récupérations</i>	[42]
II.6. Applications	[43]
II.6.1. <i>Comme matériau de séparation</i>	[43]
II.6.2. <i>En catalyse</i>	[43]
II.6.3. <i>En estérification de l'acide carboxylique</i>	[43]
II.6.4. <i>En électrochimie</i>	[44]
II.7. Conclusion	[45]

Chapitre III Technique expérimental et Résultats et discussion :

III.1. Introduction:	[53]
III.2. Rappels théorique sur les mesures diélectriques :	[53]
III.2.1. <i>Etudes de constante diélectrique</i>	[53]
III.2.2. <i>Analyse de conductivité AC</i>	[54]
III.2.3. <i>Mécanismes de relaxation</i>	[54]
III.2.4. <i>Type de polarisation</i>	[54]
III.3. Réponse diélectrique dans les liquides ioniques	[55]
III.4. Matériels de caractérisations	[55]
III.4.1. <i>Diffraction DRX</i>	[55]
III.4.2. <i>Spectroscopie d'impédance</i>	[55]
III.5. Synthèse du liquide ionique méthylène bis-méthyle imidazolium	[57]
III.5.1. <i>Produits utilisés</i>	[57]
III.5.2. <i>Matériel utilisés</i>	[57]
III.5.3. <i>Protocole de Synthèse</i>	[67]
III.6. Résultats et discussion	[60]
III.6.1. <i>Analyse par diffraction des rayons X</i>	[60]
III.7. Etude des propriétés diélectrique du méthylène bis-méthyl imidazolium	[62]
III.7.1. <i>L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence</i>	[62]
III.7.2. <i>Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la Fréquence</i>	[64]
III.7.3. <i>Evolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence</i>	[65]
III.7.4. <i>Comparaison entre les permittivités obtenues (ϵ') et (ϵ'')</i>	[66]
III.8. Conclusion	[67]
III.9. Conclusion Générale	[72]

Liste des Figures

Figure I.1 : Structure d'heptadichloroaluminate	[04]
Figure I.2: Cations des liquides ioniques	[05]
Figure I.3: Exemples d'anions	[06]
Figure I.4: Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums	[06]
Figure I.5: Cations couramment utilisés pour préparer des (LIs)	[07]
Figure I.6: Représentation schématique de la fonction de distribution radiale des liquides ioniques en général	[09]
Figure I.7: Aliphatiques et aromatiques cations des liquides ioniques	[10]
Figure I.8: Les différents modèles d'interactions contribuant à la structure des (LIs)	[10]
Figure I.9: Différentes voies de synthèse des sels ioniques	[11]
Figure I.10: Protonation des imidazoles par un acide	[12]
Figure I.11: Substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles	[12]
Figure I.12: Traitement de l'halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis	[13]
Figure I.13: Echange de l'anion des sels d'imidazolium avec un autre sel inorganique	[13]
Figure I.14: Températures de fusion de quelques liquides ioniques	[15]
Figure I.15: Diverses applications des liquides ioniques	[17]
Figure I.16: Double nature de la sélectivité d'une colonne 10^{-m} [BMIM,Tf]	[19]
Figure II.1: Exemples des LIs dicationique symétrique	[35]
Figure II.2: Structure d'imidazolium asymétrique	[35]
Figure II.3: Structures des LIs dicationique de dibromure synthétisé	[37]
Figure II.4: Structures des LIs dicationiques et monocationiques dicarboxylées synthétisées	[37]
Figure II.5: Structure de bipyridine synthétiser	[38]
Figure II.6: Diagramme de stabilité thermique construit en immobilisant un mince film du (LIs)	[40]
Figure II.7: Solubilité des IL dicationiques dans les solvants organiques courants	[41]
Figure II.8: La Récupération des LIs dicationiques	[42]
Figure II.9: La voie réactionnelle pour la synthèse des liquides ioniques dicationiques	[43]
Figure III.1: Montage de l'appareil des mesures diélectrique à température ambiante	[56]
Figure III.2: montage de la synthèse de de méthylène bis-méthyle imidazolium	[59]
Figure III.3 : Réaction de synthèse de méthylène bis-méthyle imidazolium	[59]
Figure III.4: Appareil DRX	[60]
Figure III.5.a: Le diffractogramme DRX du liquide ionique synthétisé	[60]
Figure III.5.b: Les spectres du DRX de liquide ionique	[61]
Figure III.6: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence	[63]
Figure III.7: Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ')	[64]
Figure III.8: L'évolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence	[65]

Liste des Abréviations

LIs : Liquides ioniques .

RTILs : Room Temperature Ionic Liquids .

SIL : Solvate Ionic Liquids.

CCM : chromatographie à couche mince .

CLHP : la chromatographie liquide à haute pression .

GC : chromatographie en phase gazeuse .

LIDs : Liquides Ioniques dicationique .

MIBK : Methylisobutylketone .

DFM : diméthylformamide .

DCA : dicyanamide .

SILM : liquide ionique supporté à base d'imidazolium monocationiques membrane .

DMSO : diméthylsulfoxyde .

PEG : polyéthylène glycol .

DRX : Diffraction des rayons X

AC : Analyse conductivité

RP : Résistance en parallèle

Introduction Générale

L'utilisation continue de grandes quantités de solvants organiques en tant que milieu réactionnel est une préoccupation majeure dans l'industrie chimique d'aujourd'hui. Des nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement ont été utilisés pour éliminer les effets dangereux de ces solvants sur la santé humaine, la sécurité et l'environnement combinés avec leur volatilité et leur inflammabilité.

Cependant, les liquides ioniques sont de nouveaux solvants qui ne présentent pas ces inconvénients. Ils pourraient, d'une part, remplacer la phase organique, supprimant ainsi les risques d'inflammation et la toxicité. D'autre part, en facilitant le retraitement, cela permettrait, à terme, de séparer d'autres éléments.

Cette nouvelle génération constitue une famille d'électrolytes dont les propriétés diélectriques sont étudiées depuis 1996. Aujourd'hui, ces matériaux font encore l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles dans l'électrochimie, l'ingénierie et la chimie des surfaces. Généralement, ils sont constitués d'un cation organique asymétrique, les (LIs) à base d'imidazolium sont les plus étudiés, associés à un anion polyatomique inorganique ou organique (Scalfani et al., 2018).

Néanmoins, plus récemment, une nouvelle branche des (LIs) a été proposée : les liquides ioniques dicationiques (ou géminés) généralement définis (LIDs). Ces (LIDs) semblent différent des monocations traditionnels qu'offrant un domaine croissant d'applications possibles, allant de l'utilisation «classique» comme solvants, catalyseurs ou supports catalytiques dans les réactions organiques, à des applications plus spécifiques comme lubrifiants à haute température/transfert de chaleur fluides, y compris une variété de rôles dans les sciences analytiques (Patil et al., 2016).

Le développement de ce type des liquides ioniques dicationiques intéressants en termes d'amélioration des performances ou de nouvelles applications est attendu, surtout si l'impact que les changements structurels peuvent avoir sur les propriétés physiques, optiques et chimiques de ces matériaux inhabituels sont définis.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres :

Le premier est un rappel bibliographique consacré à la présentation des liquides ioniques, la définition, l'historique, les propriétés, les domaines d'utilisation et les méthodes de synthèse.

Le deuxième chapitre renferme un survol des articles, concernant les liquides ioniques dicationiques, structure, synthèse, etc....

| Introduction générale

La synthèse de liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyl imidazolium , les méthodes et les techniques utilisées pour la caractérisation (DRX, mesures diélectriques) et les résultats obtenus sont exposés dans le chapitre III, accompagnés d'une discussion.

Les résultats seront discutés principalement en termes de conductivité et de relaxation diélectrique à basse fréquence. Trois moyens de caractériser ce phénomène seront détaillés :

- L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence.
- La mesure de variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.
- Les mécanismes de relaxation et de conduction mis en évidence seront discutés et comparés aux résultats obtenus celle des liquides ioniques monocationiques.

Chapitre I :

Généralités sur les

Liquides Ioniques

I.1.Introduction :

Depuis des années, l'industrie chimique occupe une grande part dans l'économie mondiale. que ce soit dans le domaine de pétrochimie, pharmaceutique ou alimentaire . Ceci c'est évident par le développement des activités chimiques toujours plus efficaces et peu couteux. Néanmoins un autre paramètre s'est ajouté à l'équation au cours de ces trois décennies et qui n'est autre que la notion de développement durable [1,2].

Ce qui est certain, la nouvelle compréhension du secteur industriel il faut que se conforme aux contraintes de la société, notamment la préservation de l'environnement.

Les liquides ioniques (LIs) sont devenus deux décennies avant, des solvants incontournables dans des domaines variés tels que :

- L'électrochimie pour le dépôt électrolytique de métaux et les électrolytes de batteries.
- Le génie des procédés avec des utilisations en tant que thermofluides ou comme solvants de séparation /ou d'extraction.
- En synthèse et catalyse de réactions organiques, catalytiques ou biochimiques [3] .

Les liquides ioniques sont de nouveaux solvants qui ne présentent pas ces inconvénients. Ils pourraient, d'une part, remplacer la phase organique, évitant ainsi les risques d'inflammation et la toxicité [4,5].

I.2.Généralités:

À cause des effets cancérigènes et toxique, les chercheurs chimistes trouvent un solvant qui peut remplacer les solvants organique, et qui est aussi efficace qu'eux . mais moins volatile et moins polluants " les liquides ioniques ". En essayant certaines réactions classiques connues sur ces solvants, ils ont constaté que certaines de ces réactions étaient plus rapides , que d'autres ont d'excellents rendements et que quelques-unes constituer à des composés intermédiaires inconnus jusqu'alors .

Ces dernières années, du fait de la grande réactivité qu'ils procurent à de plusieurs processus chimique , la nouvelle génération de sels organique a inciter un intérêt réel . Leur rôle comme solvants 'verts' devient de plus en plus d'actualité en synthèse organique [6,7], Les recherches ont été concentrées sur les applications électrochimiques .En effet, beaucoup de travaux ont été effectués dans ce domaine [8,9].

I.2.1 Historique des liquides ioniques :

Les (LIs) ne sont pas des matériaux très récents , le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle. Il a été détecté lors d'une réaction Friedel-Crafts et nommé "red oil". Par contre le Premier LI officiellement appelé liquide ionique à

température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ [10], dont le point de fusion est de 12°C, a été synthétisé par Walden en 1914 durant la première guerre mondiale [11].

Ces découvertes furent le début de l'ère des (LIs) tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [12].

En 1992, Wilkes et al. ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions [13], jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate .

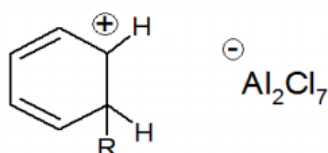


Figure I.1 : structure d'heptadichloroaluminate [14].

L'intérêt porté aux (LIs) pris son déclanche à cause de ces derniers travaux, 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 [15]. 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 [16-18].

I.2.2 Définition et nomenclature :**I.2.2.1 Définition :**

Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus liquides par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau)[19]. La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante [20].

Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution [21].

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (Figure 2) [22].

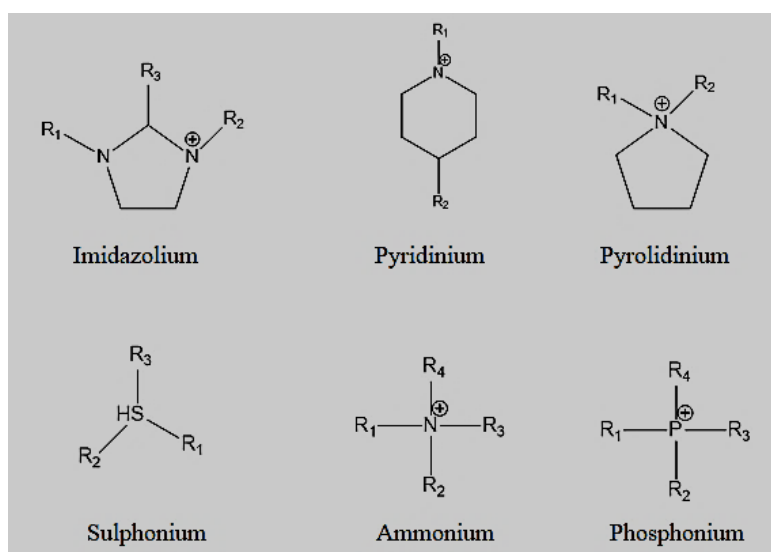


Figure I.2: Cations des liquides ioniques [23].

La nature des anions qui compose les liquides ioniques se divise en trois groupes :

- Les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$).
- Les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^- ...), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) [24].

- Les anions mononucléaires organiques comme dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})^{2-}$), trifluoromethanesulfonate (Tf), l'anion bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (NTf_2^-), CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ [25].

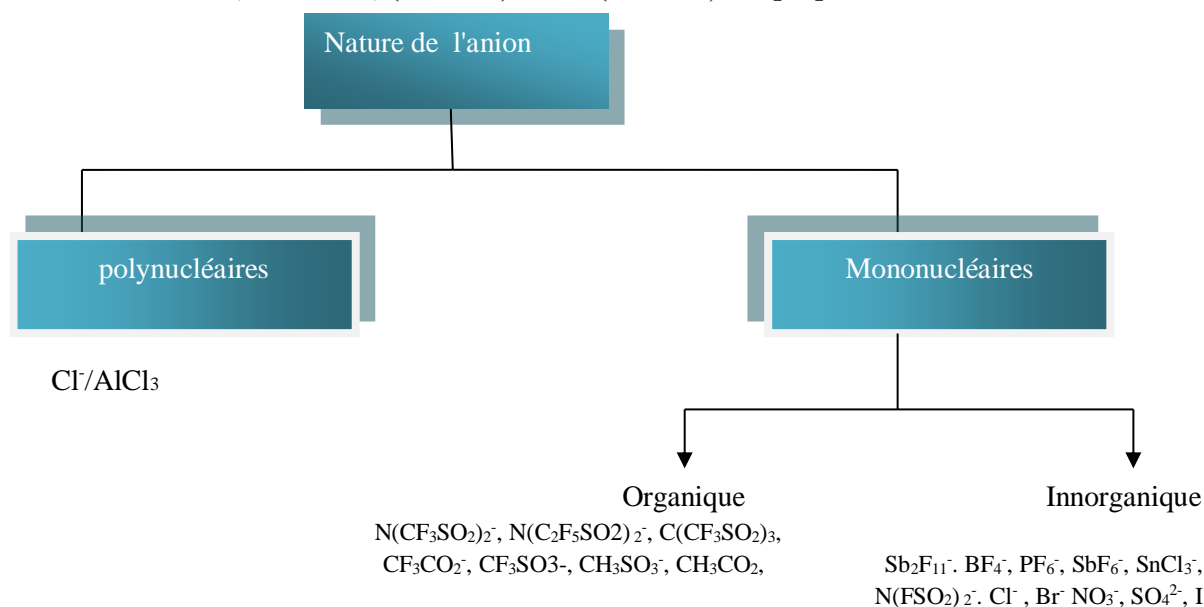


Figure I.3 : Exemples d'anions [26].

I.2.2.2 Nomenclature :

NOM DE CATION	ACRONYME	R ₁	R ₂	R ₃
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIN	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimidazolium	OMIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

Figure I.4 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazolium [27].

I.2.3 Notation des liquides ioniques :

Dans cette partie , nous verrons une notation spécifique pour les liquides ioniques, de la forme [cation][anion], les distinguant des sels classiques décrits sous forme cationanion. Les cations imidazolium sont notés C_xC_yim, C_xC_y dénotant les chaînes alkyles formées de x ou y atomes de carbone. Cette notation est utilisée également en nommant en toutes lettres le motif général du cation (pyrrolidinium, piperidinium, etc) [28]. Pxxxx ou Nxxxx correspondent aux cations phosphonium ou

ammonium substitués par des chaînes alkyles à x atomes de carbone (les chaînes alkyles sont toutefois généralement différentes, les x ne prenant pas forcément la même valeur). Dans certains cas, x est adossé à une fonction chimique, par exemple XOH pour une chaîne alcool à x atomes de carbone [28].

1.2.4 Les différentes catégories des liquides ioniques :

1.2.4.1 Les (LIs) plus courants:

Les cations composant les (LIs) sont généralement des cations organiques de type «ium», imidazolium, pyridinium, ammonium, pyrrolidinium, phosphonium, sulfonium, piperidinium, etc. On remarquera que la très grande majorité d'entre eux sont des composés azotés. La Figure 4 représente la structure chimique des plus courants, portant des groupements alkyles, étiquetés ici R₁ ou R₂. Néanmoins, on trouve de nombreux (LIs) portant des groupements R₁ et R₂ de type allyles ou contenant des fonctions éther ou alcool [29].

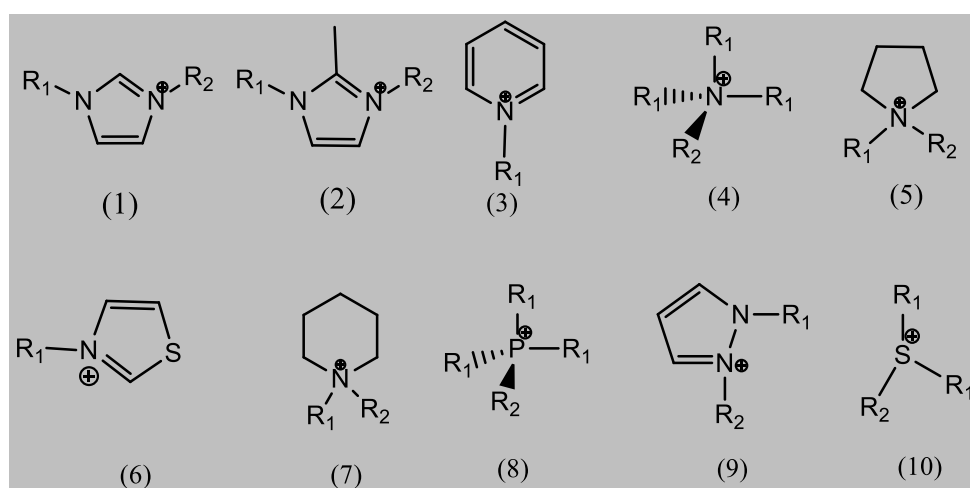


Figure I.5 : Cations couramment utilisés pour préparer des LI 1) N,N-dialkylimidazolium, 2) méthyl, N,N-dialkylimidazolium, 3) N-alkylpyridinium, 4) tétraalkylammonium, 5) N,N-dialkylpyrrolidinium, 6) N-alkylthiazolium, 7) N,N-dialkylpiperidinium, 8) tétraalkylphosphonium, 9) N,N-dialkylpyrazolium, 10) trialkylsulfonium [30].

L'association des anions fluorés (PF₆⁻, BF₄⁻) avec les cations organiques, notamment imidazolium, a formé une gamme de (LIs) très populaires. Il est néanmoins maintenant reconnu que ces anions s'hydrolysent assez facilement lorsque l'on élève la température ou en conditions acides, produisant du HF [31].

I.3 Structure des liquides ioniques :

De nombreuses études de la structure par simulation numérique ont été publiées [32], mais les études expérimentales restent nettement moins nombreuses. Jusqu'à présent l'étude la plus complète est celle du groupe de Hardacre sur la structure de trois liquides contenant le

cation 1,3-diméthylimidazolium en utilisant la diffraction des neutrons avec la substitution isotopique [33-35]. Les fonctions de distributions radiales obtenues ressemblent à celles des sels fondus et présentent des oscillations même à grandes distances. Les fonctions de distribution radiale entre paires d'ions de même charge sont déphasées vers les grandes distances par rapport à celles entre ions de charges différentes (Figure I.4) [36]. Ainsi les ions forment des couches de solvations de charges opposées [37]. La structure des liquides ioniques est contrôlée, aussi, par les tailles des ions, la distribution de charge sur ces ions et la présence de donneurs et/ou d'accepteur de liaisons hydrogènes. Un liquide ionique est généralement constitué d'anions (organiques ou inorganiques) associé à des cations organiques de faible symétrie, ces derniers peuvent être cycliques (pyridiniums, imidazoliums et pyrrolidiums) ou non-cycliques (phosphoniums, sulfoniums et ammoniums) (Figure 5). Le rayonnement synchrotron ont montré des grandes similarités avec celle de la phase cristalline [38-40].

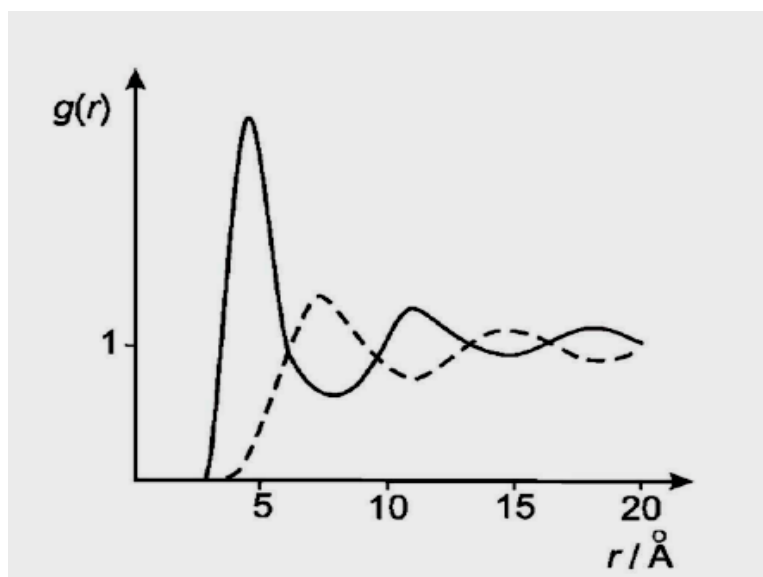


Figure I.6 : Représentation schématique de la fonction de distribution radiale des (LIs en général [41]).

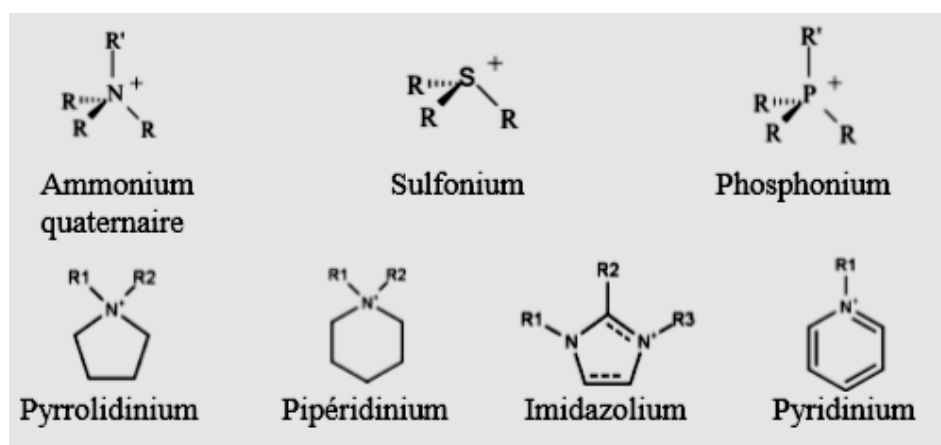


Figure I.7 : Aliphatiques et aromatiques cations des liquides ioniques [42]

La structure liquide des (LIs) est globalement déterminée par une combinaison d'interactions de moyenne et longue portée (interactions coulombiennes, liaisons hydrogène) et des paramètres régulant le packing des ions entre eux (localisation de la charge / taille des ions / nature de la chaîne alkyle) (Figure I.8) [43] , Le point remarquable est que les (LIs) sont véritablement des solvants structurés par autoassemblage, et aucun solvant moléculaire ne possède une telle structuration au-delà d'une simple organisation entre molécules adjacentes. les nanostructures existant au sein des (LIs) ont des durées de vie bien plus élevées que celles observées dans d'autres liquides [44] .

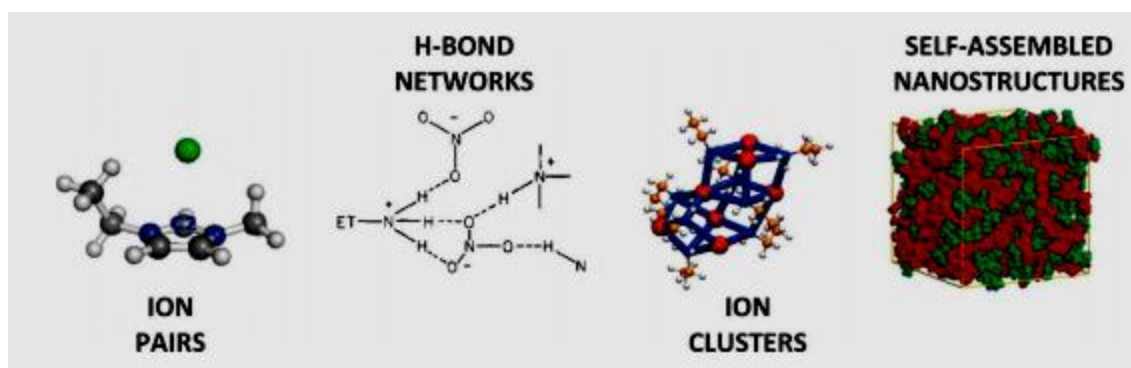


Figure I.8 : Les différents modèles d'interactions contribuant à la structure des (LIs). [45].

Les liquides ioniques constitués d'anions de chlorures, d'aluminates où des halogénures sont appelés liquides ioniques de première génération [46] , ces liquides ioniques sont instables en présence de l'air et de l'eau, ce qui limite leurs applications.

Des liquides ioniques, dite de seconde génération qui peuvent être réalisés par métathèse d'anions (avec des anions plus élaborés tels que tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-), le thiocyanate (SCN^-), le dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le triflate (OTf^-), le bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure (NTf_2^-))[47].

Ces sels sont stables vis-à-vis de l'hydrolyse à température ambiante, ils peuvent être utilisés comme électrolytes de batteries ou comme solvants pour différentes applications [46,48], Mais certaines applications industrielles de ces sels sont limitées par leurs fortes miscibilités avec l'eau [49].

I.4. Synthèse et préparation des liquides ioniques :

Au début des années (1960), Varma Atkins et Al publiée les première résultat de la synthèse des liquides ionique [50,51]. en utilisant l'imidazole et la pyridine ont montré que la synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes.

La synthèse des (LIs) à base de cations d'imidazolium s'effectue en deux étapes : la protonation en milieu acide et la quaternisation du noyau imidazole, suivie par un échange d'anion [52].

Le principe général mis en œuvre pour la synthèse de (LIs) imidazolium consiste à d'abord quaterniser l'amine d'un alkyimidazole en présence d'un halogénoalcane choisi en fonction de la structure ou des propriétés particulières recherchées pour le liquide ionique final [53]. La purification des (LIs) est l'étape la plus importante après toute synthèse et probablement avant toute utilisation ; des petites traces d'impuretés peuvent parfois affecter gravement les propriétés physico-chimiques des (LIs) [54,55], Les (LIs) ne sont pas volatiles, donc la purification par des méthodes simples comme la distillation n'est pas envisageable sauf dans des cas exceptionnels [56]. Par conséquent, des méthodes adaptées aux (LIs) ont été développées [57-59]. Finalement, la présence de faibles quantités d'eau peut être éliminée par chauffage autour de 100°C sous vide [54,60,61].

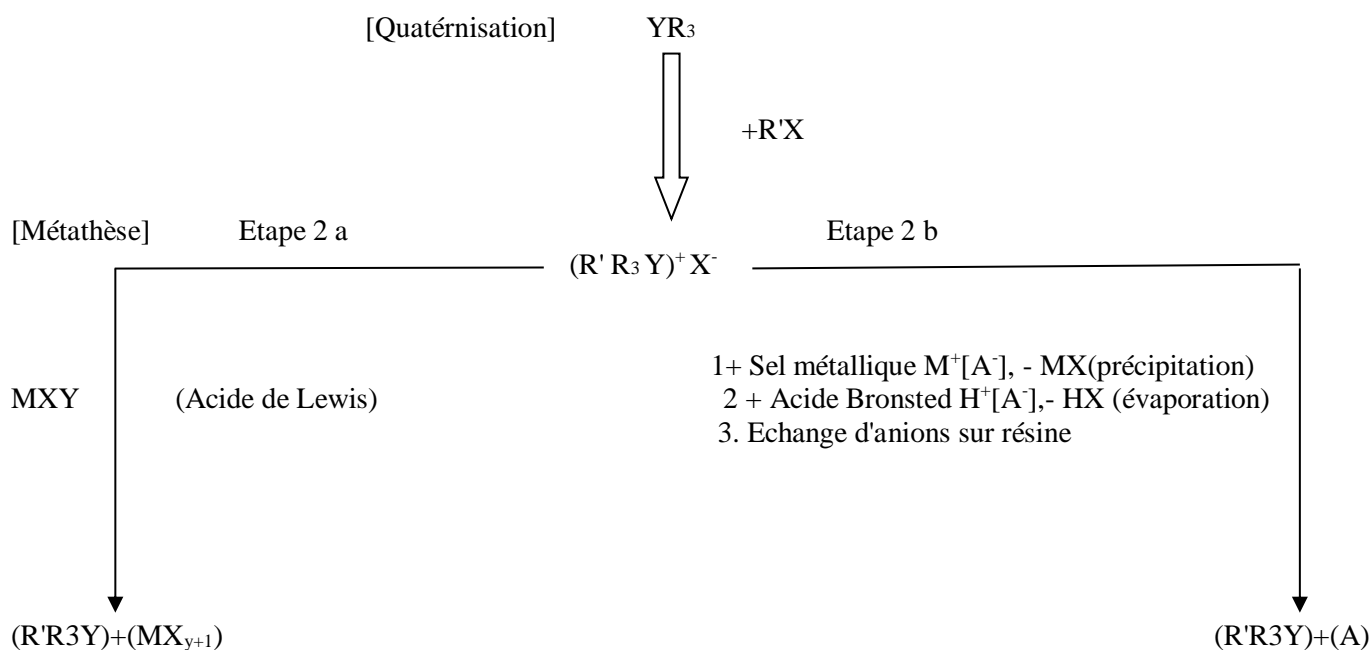


Figure I.9 : Différentes voies de synthèse des sels ioniques [62].

I.4.1. Réaction de quaternisation du noyau imidazole :

On peut créer l'anion de liquide ionique soit :

- Par protonation dans un 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 [63,64].

En prenant :

R_1 et R_2 = alkyl , H

H et X = Cl, NO_3 ,
 BF_4 , PF_6 .

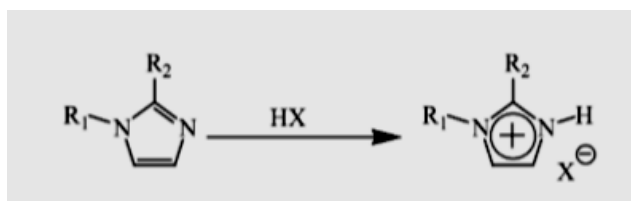


Figure I.10 : Protonation des imidazoles par un acide [65]

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazolium correspondants [66,67] , La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit aux halogénures d'imidazolium correspondants [68-70].

En prenant :

R₁, R₂ et R₃ = alkyl
X = Cl, Br, I, Ots ou Ots.

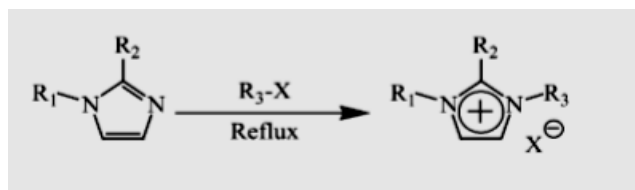


Figure I.11 : Substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles [71].

Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux peu onéreux et a lieu à des températures raisonnables. La température et la durée de réaction sont des paramètres qui dépendent en grande partie du type d'halogénoalcane mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle. La réactivité des halogénoalcane décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et croît suivant l'halogénoalcane, tel que :

" Cl < Br < I " [72].

Cette voie de synthèse peut en effet être mise en œuvre pour d'autres types d'anions comme le tosylate et le triflate [73,74]. Le principal désavantage de cette méthode est le fait que les réactifs d'alkyltosylate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau. Il faut donc travailler sous une atmosphère inerte [75].

I.4.2 Réaction d'échange de l'anion :

Cette réaction peut s'effectuer de deux façons, la formation du (LIs) est réalisée par un acide de Lewis et nécessite de travailler sous atmosphère inerte dans le premier cas. Dans le deuxième cas, les liquides ioniques sont synthétisés par un sel métallique, un métal alcalin, un sel d'ammonium, dont la plupart sont stables à l'humidité et à l'air [75].

I.4.3 Traitement avec un acide de Lewis :

Le principe consiste à mélanger le sel d'halogénure (Br⁺)(X⁻) avec un acide de Lewis MX_n pour former un sel présentant un contre ion métallique [MX_{n+1}]⁻. La proportion relative en sel métallique aura pour conséquence de changer la nature des espèces en solution. En présence d'une fraction molaire de x(MX_n) inférieure à 0,5, le liquide ionique sera basique [75].

En prenant :

R₁, R₂ et R₃ = alkyl
X = Cl, Br, I
M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

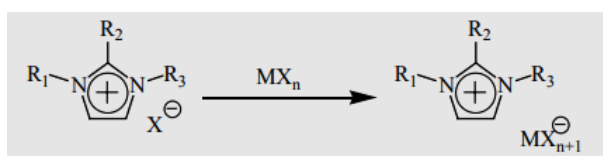


Figure I.12 : Traitement de l'halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis [76].

I.4.4 Métathèse anionique :

La première synthèse de liquides ioniques stables à l'air et à l'humidité à base de cations 1,3dialkylmethylimidazolium a été rapportée par Wilkes et al. en (1992) [77] , Cette réaction conduit aux (LIs) avec de hauts rendements et une très bonne pureté. Mais l'inconvénient de cette technique c'est la forte possibilité de contamination des liquides ioniques causée par l'échange incomplet des halogénures [78].

En prenant :

R_1, R_2 et $R_3 = \text{alkyl}$

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

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

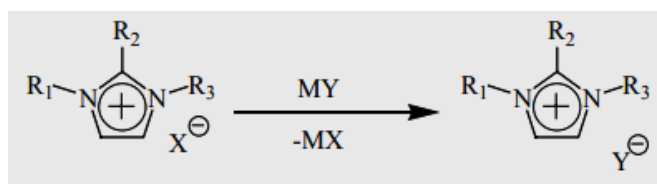


Figure I.13: Echange de l'anion des sels d'imidazolium avec un autre sel inorganique [79].

I.5 Purification des Liquides ioniques:

La pureté des (LIs) est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut grandement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [80], on peut distinguer deux sorts des impuretés : les réactifs organiques de départ (alkylimidazole), l'eau et les ions halogénures [81]. La présence de ces impuretés, à différents niveaux, des effets dramatiques sur les propriétés physicochimiques des liquides ioniques [82].

I.5.1 Les impuretés volatiles:

Les liquides ioniques sont donc volatils même si leurs pressions de vapeurs saturantes sont très faible [83] , Les impuretés volatiles dans les liquides ioniques peuvent avoir plusieurs origines. Elles peuvent résulter des solvants utilisés lors des étapes d'extraction durant la synthèse, du réactif qui n'a pas été consommé par la réaction d'alkylation ou de tout autre composé organique volatil précédemment dissous dans le liquide ionique [84].

Ces impuretés peuvent être éliminées facilement du liquide ionique , pour éliminer toutes les substances volatiles d'un liquide ionique , il y a des facteur qui influent à la durée donnée (température et pression données) sont :

- La quantité de ces substances volatiles .
- Points d'ébullition .
- Interactions avec le liquide ionique .

- La viscosité .
- La surface libre du liquide ionique .

I.5.2 Les impurités non-volatiles :

La non-volatilité des (LIs) peut être avantageuse dans le cas où les autres espèces chimiques présentes dans le milieu sont volatiles, car dans ce cas il est aisément envisageable d'effectuer une distillation pour récupérer le (LIs) [85], la purification par distillation devient inenvisageable. La purification par chromatographie est également difficilement envisageable, car la forte polarité des (LIs) les empêche de migrer correctement [86] .

I.6 Propriétés physico-chimiques des (LIs) :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications [87] . Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physicochimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée telles que leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique [88] .

Les propriétés des (LIs) sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène [89]. Et comme un inconvénient ,Il y a peu de données concernant la pureté des liquides ioniques. Cela est dû au manque de méthodes pour déterminer les impuretés, qui sont encore à l'étude, On verra alors les propriétés physico-chimiques des (LIs).

I.6.1 Point de fusion :

Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur les ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals [90].

la température de fusion diminue conjointement avec l'augmentation du rayon tel que (cation EMIM⁺) " Cl⁻ > Br⁻ = I⁻ ". Cette observation permettant de délocaliser la charge et d'affaiblir les interactions, l'effet de la délocalisation de charge du cation est également à l'origine d'une plus faible température de fusion des composés aromatiques (imidazolium, pyridinium) en comparaison aux composés aliphatiques (ammonium, sulfonium) [91].

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

Figure I.14 : Températures de fusion de quelques liquides ioniques[92].

I.6.2 Stabilité thermique :

La température maximale d'utilisation des (LIs) est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [93] , La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. En ce qui concerne les anions , plus ces derniers sont volumineux et encombré , plus cela réduit leur capacité à s'organiser dans un système cristallin ce qui aura pour conséquence de favoriser un état liquide [94] .

L'influence de la nature du cation sur la stabilité du (LIs) n'est pas non plus à négliger. Il a été notamment observé que la longueur de la chaîne alkyle du cation était inversement proportionnelle à la stabilité thermique du (LIs) [95] .

I.6.3 Densité :

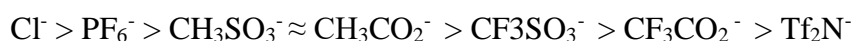
La plupart des liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³ [96]. Dans le cas des (LIs) alkylimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [97] .

L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité [98] . La densité diminue faiblement lorsque la température augmente. Ainsi, sur une plage allant environ de 280 K à 390 K, les valeurs de densité ne sortent pas significativement de ces extrêmes, même si le (LI) [C₁C₈im][BF₄] affiche une densité légèrement inférieure à 1,1 g.cm⁻³ pour T > 350 K [99] .

I.6.4 Viscosité :

Les premières recherches sur les propriétés physico-chimiques des (LIs) ont montré que certains liquides ioniques sont faiblement visqueux. Leur viscosité est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par les forces hydrogènes et par les forces d'interactions de Van der Waals [100]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals plus fortes [101,97]

Bien qu'il soit difficile de déterminer avec précision la viscosité d'un liquide ionique, certaines tendances ont pu être dégagées. Pour le cation dialkyl-imidazolium, il a été observé que la viscosité diminuait avec les anions [102-104]

**I.6.5 Toxicité :**

La toxicité des (LIs) est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [105]. La toxicité des liquides ioniques semble donc fortement contrôlée par l'hydrophobicité du cation (longueur de la chaîne alkyle latérale dans le cas des imidazolium)[106]. Ainsi les liquides ioniques à base de l'anion PF_6^- n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les liquides ioniques étaient ininflammables. Cependant, la structure des liquides ioniques est similaire à celle des surfactants cationiques, composés connus pour accroître la perméabilité de la membrane des cellules [107].

I.6.6 Solubilité organiques dans les liquides ioniques des composés :

En règle générale les LIs sont surtout solubles dans des solvants polaires (alcools à courtes chaînes, cétones, dichlorométhane, THF). Néanmoins ils sont non-miscibles avec d'autres solvants moins polaires (les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther diéthylique). Ces derniers pourront notamment servir à les purifier (par lavage) ou à former des systèmes bi-phasiques [108].

I.7 Domaine d'application des Liquides ioniques :

Les liquides ioniques ont de nombreuses utilisations, après avoir été utilisés uniquement comme électrolyte dans le domaine de l'électrochimie au début du XX^e Siècle.

L'application des (LIs) sera développée dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire, comme solvants dans catalyses, électrolyte dans les batteries, solvants dans les procédés de polymérisation, et ils sont aussi attractifs pour des processus gazeux (capture de gaz CO_2).

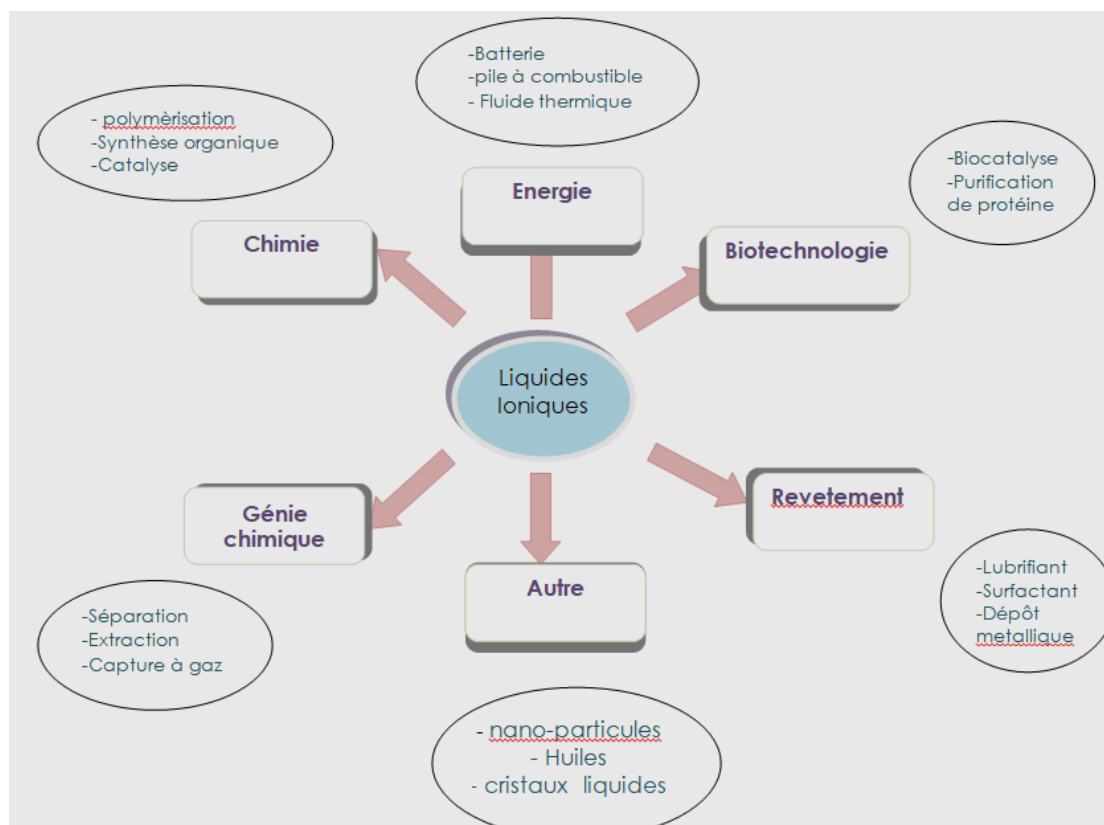


Figure I.15 : Diverses applications des liquides ioniques [109].

Les liquides ioniques (LIs) jouent un rôle de plus en plus important dans la science de séparation comme des solvants alternatifs. Dans ce compte, l'application de LIs dans tous les domaines de séparation comprenant l'extraction liquide-liquide, la distillation extractive, etc... [110].

1.7.1 Liquides ioniques en synthèse organique:

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 [111,112]. Les (LIs) possèdent des propriétés physico-chimiques très particulières, et facilement modulable qui en font d'excellents candidats pour des utilisations en tant que solvants/catalyseurs.

On trouve globalement trois applications majeures des (LIs) en synthèse organique, ceci dépend essentiellement de la nature de ces derniers [113], comme exemple la formation d'hétérocycles à partir de cétones et d'amine dans les réactions de condensation.

Le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction [114], ils permettent aussi d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide.

De plus la séparation du produit et le catalyseur utilisée sera facilement à faire.

I.7.2 les réactions de condensation :

Progrès récents dans les applications de réactions de condensation catalytique des liquides ioniques pris en charge. Les réactions de condensation ont attiré une attention croissante en raison de leurs importantes transformations organiques dans une grande variété de domaines de la chimie organique notamment :

- La réaction de Pechmann [115].
- Knoevenagel [116].
- La synthèse d'indole de Fischer [117].
- La condensation de Baeyer [118].
- La coupure d'éthers [119].
- L'estérification ("Tâche-spécifique" (TSIL)) [120].
- La réaction de Prins [121].

I.7.3. Applications dans le domaine de procédés de séparation :

Les procédés de séparation c'est l'essentiel de l'industrie chimique dans plusieurs domaines tels que :

- La pétrochimie
- L'hydrométallurgie
- Les industries pharmaceutique
- Agroalimentaire [122].

En plus de leur capacité de solvation, 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 [123,124] ,L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée .

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 investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années [125].

I.7.4 Les Liquides ionique comme solvant d'extraction :

Les (LIs) ont trouvé une utilité dans bon nombre de procédés de séparation et d'extraction [126] , les (LIs) peuvent dissoudre une large gamme de composés et de matrices, leurs solutions aqueuses présentent également de meilleures performances de solvation, en atteste leur remarquable nature hydrotropicque [127] .

On retrouve aussi des exemples d'application dans des procédés d'extraction

liquide-liquide [128], systèmes aqueux biphasiques [129], extraction en phase solide [130], extraction solide-liquide sous ultrasons [131]. Des applications dans des procédés chromatographiques tels que la chromatographie à couche mince (CCM) ou encore la chromatographie liquide à haute pression (CLHP) ont également été décrit [132], où les (LIs) sont utilisés en tant que phase stationnaire. Il est noté que des applications en électrophorèse capillaire ont également vu le jour [133].

1.7.5 Chromatographie en phase gazeuse (GC) :

Ont fait de ces composés des candidats de choix dans la recherche de nouvelles phases stationnaires pour la chromatographie en phase gazeuse [134] , La première application des liquides ioniques comme phase stationnaire en GC a été réalisée par Barber et al [135]. . Ils ont observé que ces phases stationnaires possèdent une double nature, c'est-à-dire qu'elles sont capables de séparer les composés non polaires comme une phase apolaire, mais aussi les composés polaires comme une phase polaire [136].

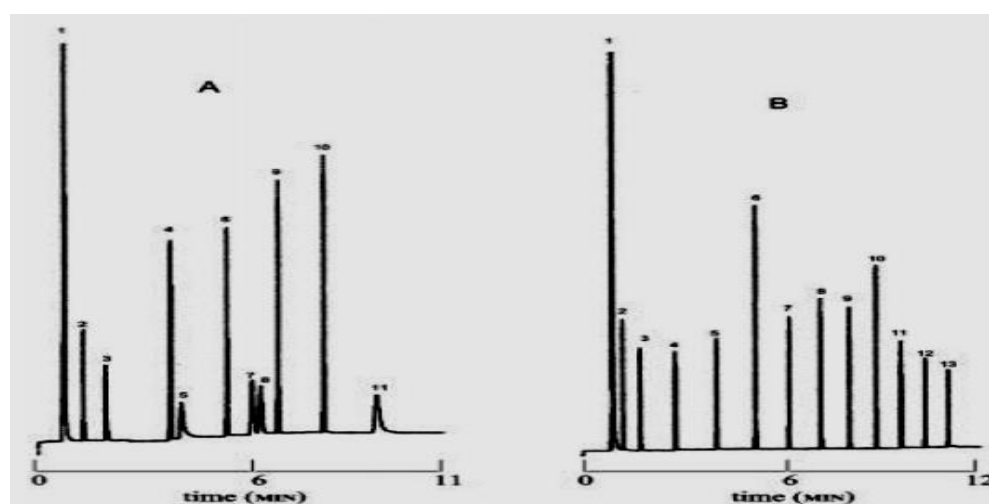


Figure I.16 : Double nature de la sélectivité d'une colonne 10-m [BMIM,Tf] Condition : Température initiale 60°C pour 2 min, rampe de 15°C/min jusqu'à 180°C[137].

Les liquides ioniques ont aussi été utilisés récemment, comme solvants pour une application utilisant la technique (espace de tête) GC. Notons enfin, l'utilisation de la GC pour la détermination de coefficients d'activité à dilution infinie dans les liquides ioniques [138] .

1.7.6 Application en électrochimie :

Il n'est guère surprenant de constater au vu des remarquables propriétés électrochimique que présentent les (LIs) , notamment leur importante conductivité électrique ainsi que leur vaste fenêtre électrochimique ; qu'ils ont ouvert la voie à de nombreuses applications dans le domaine de l'électrochimie [139] .

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...etc.) [140].

Les différentes applications des (LIs) dans le domaine de l'électrochimie :

- Dans un domaine tout à fait différent de la catalyse, celui de l'électrochimie et des batteries, on trouvera une excellente présentation historique de la naissance des liquides ioniques, écrite par un des pères de ces nouveaux matériaux, dans la littérature [141].
- Les liquides ioniques sont initialement dérivés des sels fondus à haute température classiques. La principale limitation à l'utilisation des sels fondus classiques provient des réactions mettant en jeu des molécules organiques pour lesquelles les températures de travail sont incompatibles avec l'existence même de ces espèces [142].
- La fin des années 1970 des recherches sont lancées pour obtenir des sels fondus, liquides à température ambiante et composés d'un cation difficile à réduire
- En 1979, Gilbert et Osteryoung [143], révèlent l'existence d'un système constitué d' AlCl_3 et de chlorure de butylpyridinium : 2 solides qui lorsqu'on les met en contact forment un liquide à température ambiante pour une large gamme de composition.
- Grätzel a développé des sels liquides à faible volatilité pour les applications solaires photoélectrochimiques [144], les batteries lithium et les supercapacités [145].

L'utilisation de la méthode d'électrodéposition pour élaborer des matériaux qui résistent à la corrosion, consiste à déposer par électrolyse un métal à la surface d'un matériau conducteur. L'eau n'est pas un solvant adapté, car il est réduit plus facilement que les ions métalliques. L'utilisation de sels fondus est théoriquement possible, mais leur pouvoir corrosif rend leur emploi difficile [146]

Les liquides ioniques constituent une alternative, car la réduction du cation imidazolium est très difficile, ce qui autorise la réduction de nombreux métaux, à température ambiante [147].

I.8 Conclusion :

On a vu que les (LIs) se sont des solvants très récents, qu'ils possèdent un point de fusion inférieur à 100°C . Les cations composant les (LIs) sont généralement des cations organiques de type « ium », tels que imidazolium, pyridinium, ammonium.

Les (LIs) ont plusieurs avantages tels qu'ils ne sont pas volatiles aux conditions ambiantes, non inflammables, ce qui diminue les risques d'accidents, stables à haute température et mécaniquement stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène.

Les (LIs) ont différents catégories tels que Les (LIs) plus courants , les (LIs) « fonctionnalisés » et les (LIs) biosourcés . lorsque on parle sur la structure des (LIs) on dit juste qu'il est contrôlée, aussi, par les tailles des ions, la distribution de charge sur ces ions et la présence de donneurs et/ou d'accepteur de liaisons hydrogènes .

La synthèse des (LIs) se décompose en quatre étapes, la réaction de quaternisation du noyau imidazole ,réaction d'échange de l'anion ,traitement avec un acide de Lewis, et la métathèse anionique.

Pour qu'on aura un liquide ionique de bonnes propriétés physico-chimique il faut que ce soit pure , et afin de ça on doit purifier le liquide ionique des impuretés volatiles et non-volatiles .

Pour que l'électrolyse soit efficace il est obligé que le liquide ionique doit avoir une bonne conductivité ionique et une faible viscosité . Les liquides ioniques ont de nombreuses utilisations tels que , Energie comme batterie , Biotechnologie comme purification du protéines , chimie comme synthèse organique , génie chimique comme extraction et séparation , revêtement comme dépôt métallique , et autres domaines comme cristaux liquides . et en outre ces nouveaux systèmes sont capables d'être recyclés.

Références bibliographiques:

- [1]. L. Bouchardy, "Elaboration des liquides ioniques (chiraux) réversible et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbène N-hétérocyclique chiraux : synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée", thèse de doctorat, université Paris Saclay, (2016) 23-27.
- [2]. Y. Zhou, J. Qu, "Ionic liquids as Lubricant additives", A Review, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 3209-3222.
- [3]. Thibaut Gutel, « les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », thèse de doctorat, l'université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [4]. P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mroziak, et B. Buszewski, « Usefulness of π ... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations », Anal Bioanal Chem, 385, (2006). 1483-1491.
- [5]. 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, 4, (2002), 165-169.
- [6]. G. Moutiers, I. Billard, « Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie », Techniques de l'Ingénieur, 2007.
- [7]. Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, "Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents" Chemtech. 25, (1995). 25-26.
- [8]. C. L. Hussey, Adv. Molten Salt Chem. (1983), 5, 185.
- [9]. C. L. Hussey, "Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry", article, Pure. Appl. Chem, 60, (1988). 1763-1772.
- [10]. J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson and J. F. Brennecke; J. Chem. Thermo. 37, (2005). 559 - 568.
- [11]. P. Walden, "Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze", article, Bull. Acad. Imper. Sci., (1914) 405-422.
- [12]. Wilkes, "A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents", article, J. S. Green Chem., 4, (2002). 73-80
- [13]. Wilkes, J.; Zaworotko, M., 'Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids'. Chem. Commun., 13, (1992). 965-967.
- [14]. Thibaut Gutel. Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 18. (2007).
- [15]. Mr. NACEUR Amine, "Synthèse et caractérisation d'un liquide ionique à base d'imidazolium pour différentes applications", mémoire de master, (2020). 6
- [16]. 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, 111, (2007). 4742-4749.
- [17]. M. Deetlefs et K. R. Seddon, « Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation », Green Chemistry, 5, (2003). 181-186.
- [18]. V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium

tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves », *Tetrahedron Letters*, 43, (2002). 5381–5383.

[19]. R. Hagiwara, Y. Ito, " Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions ", article, *J. Fluorine Chem.* 105, (2000), 221-227.

[20]. Wasserscheid, P. ; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. (2008).

[21]. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).

[22]. Aicha Adouane, " Modélisation des équilibres entre les phases liquides - Application à la substitution des solvants polluants", mémoire de master , Université Mohamed Khider – Biskra, (2015). 7.

[23]. Anne-Laure Revelli, M. Jean-Noël JAUBERT , M. Fabrice MUTELET , M. Marek ROGALSKI. Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement. . Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010) 14.

[24]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), (2012). 17.

[25]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), (2012), 18.

[26]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), (2012). 18.

[27]. Thibaut Gutel. Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, , (2007). 24.

[28]. Isabelle Billard, Corinne Lagrost. Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie. Techniques de l'Ingénieur. Physique Chimie, (2020). 5.

[29]. Isabelle Billard, Corinne Lagrost. Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie. Techniques de l'Ingénieur. Physique Chimie, (2020), 5.

[30]. Isabelle Billard, Corinne Lagrost. Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie. Techniques de l'Ingénieur. Physique Chimie, (2020). 6.

[31]. FREIRE, M. G., NEVES, C. M. S. S., MARRUCHO, I. M., COUTINHO, J. A. P. et FERNANDES, A. M. - Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* 114, (2010). 3744.

[32]. E. J. Maginn ; " Molecular simulation of ionic liquids: current status and future opportunities" *J. Phys. : Condens. Matter*, (2009), 21.

[33]. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed ; " Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixtures" *Inorg. Chem.* 43, (2004). 3447 – 3452.

[34]. Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito " Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity" *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), 4742 – 4749.

- [35]. C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen and T. G. A. Youngs ;" Structure and Solvation in Ionic Liquids " *Acc* ,40, 11,(2007). 1146–1155.
- [36]. Bachir Aoun. Marie-Louise SABOUNGI, Liquides ioniques : structure et dynamique.. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, (2010),30.
- [37]. Bachir Aoun. Marie-Louise SABOUNGI ,Liquides ioniques : structure et dynamique.. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, (2010). 30 .
- [38]. W. Bao, Z. Wang, Y. Li ; « Synthesis of Chiral Ionic Liquids from Natural Amino Acids » *J. Org. Chem.* 68,(2003), 591- 593.
- [39]. C. Baudequin, D. Bregeon, J. Levillain, F. Guillen, J. C. Plaquevent, A. C," Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis" 16, (2005),3921-3945.
- [40]. P. Walden ; *Bull. Acad.* " Reflections on ionic liquids" article, *Sci. St. Petersburg* 21, (1914). 405 – 422.
- [41]. H. Weingartner ; *Angew. Chem.* "Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies" *Int. Ed.* 47, (2008).654 - 670 .
- [42]. Mr. Mohamed KADARI, M. El-Habib BELARBI, " Électrolyte hybride à base de liquide ionique et de nanoparticules métalliques", thèse de doctorat, Université Ibn Khaldoun (2018) ,7.
- [43]. Isabelle Billard, Corinne Lagrost." Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie". *Techniques de l'Ingénieur. Physique Chimie*, (2020).29.
- [44]. FONTAINE, O., LAGROST, C., GHILANE, J., MARTIN, P., TRIPPÉ, G., FAVE, C., LACROIX, J. C., HAPIOT, P. et RANDRIAMAHAZAKA, H. N. – " Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid". *J. Electroanal. Chem.* 88,(2009). 632.
- [45]. R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, " Structure and Nanostructure in Ionic Liquids", *Chem. Rev.* 115; (2015); 6357-6426.
- [46]. G. Cravotto, E. C. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, et W. Bonrath, « Preparation of second generation ionic liquids by efficient solvent-free alkylation of Nheterocycles with chloroalkanes », *Molecules*, 13,(2008). 149–156.
- [47]. Grégory CHATEL, Pr. Micheline DRAYE, Pr. Bruno ANDRIOLETTI , " Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible". Université de Grenoble, thèse de doctorat, , (2012). 58.
- [48]. J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1992),965–967.
- [49]. P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, 35, (1996). 1168–1178.
- [50]. R. S. Varma, V. V. Namboodiri, "An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves" *Chem. Commun.*, (2001). 643.
- [51]. C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, " Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts" *J. Mater. Chem* , 8, (1998). 2627.

- [52]. P. Wasserscheid, T. Welton, " Ionic Liquids, Synthesis and Utilisation of Protic Imidazolium Salts in Homogeneous Catalysis", *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH : Weinheim ,(2003).
- [53]. Anne-Laure REVELLI, M. Jean-Noël JAUBERT, M. Fabrice MUTELET, M. Marek ROGALSKI, " Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement". Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010). 16.
- [54]. K. R. Seddon, A. Stark, and M. J. Torres ; " Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids" ,*Pure Appl. Chem.* 72, (2000). 2275 – 2287.
- [55]. A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe , "Pulsed-Gradient Spin-Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids"*J. Phys. Chem.* 105,(2001), 4603 – 4610.
- [56]. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren , " The distillation and volatility of ionic liquids", *article , nature* ,439, (2006). 831 – 834.
- [57]. T. A. Zawodzinski and R.A. Osteryoung ; "Oxide and hydroxide species formed on addition of water in ambient-temperature chloroaluminate melts: an oxygen-17 NMR study" *Inorg. Chem.* 29, (1990),2842.
- [58]. A. K. Abdul-Sada, A. G. Avent, M. J. Parkington, T. A. Ryan, K. R. Seddon, and T. Welton ; **Chem. Commun.** (1987). 1643.
- [59]. A. K. Abdul-Sada, A. G. Avent, M. J. Parkington, T. A. Ryan, K. R. Seddon, and T. Welton , "Removal of oxide contamination from ambient-temperature chloroaluminate(III) ionic liquids ", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993). 3283.
- [60]. L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton , " Molecular states of water in room temperature ionic liquids" , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 ,(2001). 5192 – 5200.
- [61]. Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta , " Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water ", *P. In Anal. Bioanal. Chem.* 377,(2003). 159 – 164.
- [62]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : " Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique". THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES , (2012). 23.
- [63]. Wasserscheid, P.; Welton, " Ionic Liquids, 3. Synthesis and Utilisation of Protic Imidazolium Salts in Homogeneous Catalysis" , *article,T. Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim,* 345,(2003). 959-962
- [64]. Welton, " Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis", *article, T. Chem. Rev.* 99, (1999). 2071-2083.
- [65]. Thibaut Gutel. Catherine SANTINI , Yves CHAUVIN, "Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique. Catalyse". Université Claude Bernard - Lyon I, ,(2007). 21.
- [66]. M. Deetlefs et K. R. Seddon, « Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation », *Green Chemistry*, 5. (2003).181–186.
- [67]. J.-M. Lévêque, J.-L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, et W. Bonrath, « An improved preparation of ionic liquids by ultrasound », *Green Chem.* 4, (2002),357-360.

- [68]. P. Wasserscheid et T. Welton, "Ionic liquids in synthesis", livre, John Wiley & Sons, 69, (2008). 7-19.
- [69]. T. Welton, « Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis », *Chemical reviews*, 99, (1999). 2071–2084.
- [70]. T. Gutel, « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, (2007).
- [71]. Thibaut Gutel. Catherine SANTINI, Yves CHAUVIN, " Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique. Catalyse ". Université Claude Bernard - Lyon I, (2007). 21.
- [72]. J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P. Wasserscheid, " Synthesis and Purification Ionic Liquids", *Ionic liquids in synthesis*, (2003). 7-40.
- [73]. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, " Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", *Inorganic Chemistry*, 35, (1996). 1168-1178.
- [74]. N. Karodia, S. Guise, C. Newlands and J. A. Andersen, " Clean catalysis with ionic solvents—phosphonium tosylates for hydroformylation", *Chemical Communications*, (1998), 2341-2342.
- [75]. Emmanuel Billy. Farouk TEDJAR, Eric CHAÎNET, " Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte". Thèse de doctorat. Université de Grenoble, (2012). 23.
- [76]. Thibaut Gutel. Catherine SANTINI, Yves CHAUVIN, " Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique". Catalyse. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2007). 22.
- [77]. I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, " Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate", *article, Inorg. Chem.* 42, (2003). 1726.
- [78]. T. Gutel, « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2007).
- [79]. Thibaut Gutel. Catherine SANTINI, Yves CHAUVIN, " Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique. Catalyse ". Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2007), 22.
- [80]. Seddon, K. ; Stark, A. ; Torres, M.J., "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids". *article, Pure Appl. Chem.*, 72, (2000). 2275–2287.
- [81]. Ane-Laure Revelli, M. Jean-Noël JAUBERT, M. Fabrice MUTELET, M. Marek ROGALSKI. "Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement", thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010), 16.
- [82]. M. Naceur Rabie, M. BELARBI El Habib, " Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", mémoire de master, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, (2013), 47.
- [83]. BASF'S Smart Ionic Liquid, "LIQUIDE INTELLIGENT IONIQUE DE BASF ", *article de journal, Chem. and Eng. News*, 81, (2003). 9.

- [84]. M. Naceur Rabie, M. BELARBI El Habib, " Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", mémoire de master, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, (2013). 47.
- [85]. J. Zhou, H. Sui, Z. Jia, Z. Yang, L. He, X. Li, "Recovery and purification of ionic liquids from solutions", article RSC, 8, (2018). 32832-32864.
- [86]. P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, "Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications", article, Chem. Phys. Lett. 415 , (2005). 131–136.
- [87]. Anne-Laure Revelli, M. Jean-Noël JAUBERT , M. Fabrice MUTELET , M. Marek ROGALSKI. "Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement". thèse de doctorat . Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010). 17.
- [88]. M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Y. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, and R. D. Rogers, " Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth", article , Chemical Communications,(2006). 2554-2556.
- [89]. T. Welton, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chemical Reviews , 99, (1999),2071-2083.
- [90]. Anne-Laure Revelli, M. Jean-Noël JAUBERT , M. Fabrice MUTELET , M. Marek ROGALSKI. "Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement". thèse de doctorat . Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010),17.
- [91]. T. Welton, " Electrodeposition from Ionic Liquids". Angewandte Chemie International Edition, 47,(2008). 4468-4468.
- [92]. M.G. Bogdanov, W. Kantlehner, " Simple prediction of some physical properties of ionic liquids : The residual volume approach", Zeitschrift für Naturforschung. B, A journal of chemical sciences. 64, (2009),215.
- [93]. P. Bonhôte, A.P. Dias, N.Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel , "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts". article , Inorg Chem. 35, (1996),1168–1178.
- [94]. S.Zhang , N. Sun . X. He, X. Lu, XP .Zhang ." physical properties of Ionic Liquids : Data base and evaluation ", article, Journal of physical and chemical reference Data . 35 ,(2006).1475 .
- [95]. C. Maton, N. De Vos, C. V Stevens, "Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools", article , Chem. Soc. Rev. 42,(2013). 5963–5977.
- [96]. Anne-Laure Revelli. M. Jean-Noël JAUBERT , M. Fabrice MUTELET , M. Marek ROGALSKI, Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010),18.
- [97]. Marsh, K. ; Boxall, J. ; Lichtenthaler, R., "Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review". Article ,Fluid Phase Equilib,219, (2004).93–98.
- [98]. Fredlake, C. ; Crosthwaite, J. ; Hert, D. ; Aki, S. ; Brennecke, J., "Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids".article, J. Chem. Eng. Data, 49, (2004),954–964.
- [99]. J. O.VALDERRAMA, et K. ZARRICUETA, " A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquids".article, Fluid Phase Equilib. 275, (2009) ,145-151.
- [100]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. THESE DE

DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), (2012) , 34.

[101]. P. Bonhôte,; A.P. Dias ,N. Papageorgiou , K. Kalyanasundaram ,M.Grätzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts".article, *Inorg. Chem.* 35, (1996) ,1168–1178.

[102]. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts" *Inorganic Chemistry* 35,(1996),1168–1178.

[103]. S. V. Dzyuba and 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 " , article, *Chemical Physics and Physical Chemistry*,3, (2002),161-166.

[104]. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers," Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation",article, *Green Chemistry* ,3, (2001), 156-164.

[105]. S. Stolte, M. Matzke, J.Arning, A. Bösch, W.R. Pitner, U. WelzBiermann, B. Jastorff, J. Ranke, " Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids".article, *Green Chem.* 9, (2007), 1170–1179.

[106]. M. Naceur Rabie, M. BELARBI El Habib, " Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", mémoire de master, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen,(2013),68.

[107]. M. Naceur Rabie, M. BELARBI El Habib, " Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", mémoire de master, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, (2013), 69.

[108]. M. V Quental, M.M. Pereira, A.M. Ferreira, S.N. Pedro, S. Shahriari, A. Mohamadou, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Enhanced separation performance of aqueous biphasic systems formed by carbohydrates and tetraalkylphosphonium- or tetraalkylammonium-based ionic liquids, *Green Chem.* 20, (2018), 2978–2983.

[109]. Emmanuel Billy. Farouk TEDJAR , Eric CHAÎNET Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, (2012),44.

[110]. T. Zaiz, " Etude comparative de l'utilisation des liquides ioniques et solvants organiques pour l'extraction des composés aromatiques", mémoire de master académique,Université d'Oran, Algérie. (2014),

[111]. H. O. Bourbigou, L. Magna, "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, (2002),419-437.

[112]. C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A-C. Gaumont, "Ionic liquids and chirality:opportunities and challenges", *Tetrahedron : Asymmetry*, 14, (2003),3081-3093.

[113]. A.R Hajipour, F . Rafiee, "Recent progress in Ionic Liquids and their applications in Organic synthesis " , article , *Org. Prep. Produced. Int.* 47,(2015),249-308.

[114]. Mr . NACEUR Amine," Synthèse et caractérisation d'un liquide ionique à base d'imidazolium pour différentes applications", mémoire de mater, (2020),19.

[115]. M. K. Potdar, S. S. Mohile, M. M. Salunkhe, , " Coumarin syntheses via Pechman condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid", article, *Tetrahedron Lett*, 42 ,(2001),9285.

- [116]. J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, "Lewis acidic ionic liquids for the synthesis of electrophilic alkenes via the Knoevenagel condensation", article, *Tetrahedron Lett*, 43, (2002), 1127-1130.
- [117]. G. L. Rebeiro, B. M. Khadilkar, "Chloroaluminate Ionic Liquid for Fischer Indole Synthesis", article, *Synthesis*, (2001), 370-372.
- [118]. A. M. Paul, A. C. Khandekar, B. M. Khadilkar, "Baeyer Condensation in Chloroaluminate Ionic Liquid", article, *J. Chem. Res.* 2003, (2003), 168-169.
- [119]. L. Green, I. Hemeon, R. D. Singer, "1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as reaction media for the acylative cleavage of ethers", article, *Tetrahedron Lett*, 41, (2000), 1343-1346.
- [120]. J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J.P. Bazureau, J. Hamelim, "Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media", article *Journal. Catal. Commun*, 3, (2002), 185-190.
- [121]. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, M. S. Reddy, N. Niranjana, A. R. Prasad, *Eur. J. Org. Chem.*, (2003), 1779
- [122]. Anne-Laure Revelli, M. Jean-Noël JAUBERT, M. Fabrice MUTELET, M. Marek ROGALSKI. "Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement". thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010), 21.
- [123]. A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, & J. Dupont, "Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-nbutyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt". Article, *Tetrahedron: Asymmetry*, 8, (1997), 177-179.
- [124]. J. F. Liu, G. B. Jiang, & J. Å. Jönsson, "Application of ionic liquids in analytical chemistry". article, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24, (2005), 20-27.
- [125]. Anne-Laure Revelli, M. Jean-Noël JAUBERT, M. Fabrice MUTELET, M. Marek ROGALSKI. "Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement". thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010), 44.
- [126]. A.F.M. Cláudio, M.C. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, "The magic of aqueous solutions of ionic liquids: ionic liquids as a powerful class of cationic hydrotropes", article, *Green Chem.* 17, (2015), 948-963.
- [127]. J. Flieger, "Ionic Liquids in Separation Techniques", livre, (2011), 15.
- [128]. M.S. Shahrman, M.R. Ramachandran, N.N.M. Zain, S. Mohamad, N.S.A. Manan, S.M. Yaman, "Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples", article, *Talanta*. 178, (2018), 211-221,.
- [129]. X. Cao, C. Zhu, L. Wang, X. Ye, Y. Yu, W. Mo, J. Lu, "Investigating acidic ionic liquid based ultrasonic-assisted extraction of leonurine from *Herba Leonuri*", article, *Sep. Sci. Technol.* 53, (2018), 481-486.
- [130]. L. Brown, M.J. Earle, M.A. Gilea, N. V. Plechkova, K.R. Seddon, "Ionic Liquid-Liquid Chromatography: A New General Purpose Separation Methodology", article, *Top. Curr. Chem.* 74, (2017), 85-125.

- [131]. Q. Zhang, "Ionic liquids in capillary electrophoresis for enantioseparation", article, *TrAC Trends Anal. Chem.* 100, (2018), 145–154.
- [132]. M. V. Qental, M.M. Pereira, A.M. Ferreira, S.N. Pedro, S. Shahriari, A. Mohamadou, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, "Enhanced separation performance of aqueous biphasic systems formed by carbohydrates and tetraalkylphosphonium- or tetraalkylammonium-based ionic liquids", article, *Green Chem.* 20, (2018), 2978–2983.
- [133]. L. Bouchardy, *Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux : synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée*, thèse de doctorat, université Paris Saclay, (2016)
- [134]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, *Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique*. THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), (2012), 45.
- [135]. D.W. Barber, C.L.G. Phillips, G.F. Tusa, A. Verdin, *J. Chem. Soc.*, (1959), 18.
- [136]. 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, (2009).
- [137]. M. Naceur Rabie, M. BELARBI El Habib, "Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", mémoire de master, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, (2013), 14.
- [138]. M. Naceur Rabie, M. BELARBI El Habib, "Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", mémoire de master, Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, (2013), 14.
- [139]. M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, "Application of ionic Liquids to Energy Storage and conversion materials and devices", article, *Chem. Rev.* 117, (2017), 7190-7239.
- [140]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, *Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique*. THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie), (2012), 46.
- [141]. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", article, *Inorg. Chem.* 21, (1982), 1263-1264.
- [142]. Thibaut Gutel, « les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », thèse de doctorat, l'université Claude Bernard, (2007).
- [143]. B. Gilbert, R.A. Osteryoung, "Electrochemical and spectral investigations of nickel(II) ion equilibria in room-temperature chloroaluminate solvents", article, *Inorg. Chem.* 18, (1979), 2723-2725.
- [144]. D. Kuang, C. Klein, Z. Zhang, S. Ito, J.-E. Moser, Shaik. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Stable, High-Efficiency Ionic-Liquid-Based Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells", article, *Nano micro small*, 3, (2007), 2094-2102.

[145]. P. C. Trulove, H. C. De Long, G. R. Stafford, S. Dekai, " the electrochemical society proceedings series",article, pennington, nj ,99,(2000), 150.

[146]. J-P. Belieres, D. Gervasio, C. A. Angell," Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for >100 °C fuel cells ",article, Chem. Commun, (2006),4799-4801.

[147]. Haddad Boumediene. Mr. Belarbi El-Habib, Mr. Didier Villemin, " Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique". THESE DE DOCTORAT. UNIVERSITE DJILLALI LIABES (Algérie) ,(2012),48.

Chapitre II:

Etude des

Liquides Ioniques

dicationiques

II.1 Introduction :

Les liquides ioniques dicationiques (LIDs), un sous-ensemble de la famille des liquides ioniques (LIs), ont suscité un intérêt croissant ces dernières années, et la gamme d'applications dans lesquelles ils sont étudiés est en constante expansion .

Et ainsi, la sélection d'un sel approprié pour relever un défi spécifique peut être problématique. Par rapport aux (LIs) traditionnelles, les propriétés physico-chimiques des (LIDs) peuvent être ajustées en modifiant la longueur et le type d'espaceur qui relie les têtes cationiques ainsi que le type de cation. Cela pourrait à son tour donner lieu à des (LIDs) symétriques ou asymétriques [1].

Les liquides ioniques (LIs) à température ambiante conventionnels ont été largement étudiés depuis le début de ce siècle par plusieurs auteurs en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques, qui ont permis leur utilisation dans de nombreuses applications. [2] , Faible tension de vapeur et stabilité thermique élevée, associées à d'éventuelles actions catalytiques, qui apparaissent notamment lorsque des cations ou des anions correctement fonctionnalisés ont été utilisés [3].

Généralement, ils sont constitués d'un cation organique asymétrique, les LIs à base d'imidazolium sont les plus étudiés, associés à un anion polyatomique inorganique ou organique [4], Néanmoins, plus récemment, une nouvelle branche des (LIs) a été proposée : les liquides ioniques dicationiques (ou géminés) généralement définis (LIDs). Ces (LIDs) semblent différer des monocations traditionnels à bien des égards offrant un portefeuille croissant d'applications possibles, allant de l'utilisation « classique » comme solvants, catalyseurs ou supports catalytiques dans les réactions organiques, à des applications plus spécifiques comme lubrifiants à haute température/transfert de chaleur fluides, y compris une variété de rôles dans les sciences analytiques [5]. à cet égard, les études réalisées jusqu'à présent ont montré des profils de toxicité prometteurs pour les (ILDs) par rapport aux (LIs) monocationiques correspondants [6-8].

Bien qu'un nombre pertinent de LIs dicationiques ait été décrit dans la littérature et que le nombre d'articles sur ce sujet augmente rapidement, la relation entre la structure tridimensionnelle et les caractéristiques physico-chimiques n'est pas encore bien comprise [9].

II.3 Généralités sur les Liquides Ioniques dicationique :

Les liquides ioniques dicationiques (LIDs) sont un groupe de composés constitués uniquement d'ions, ils ont un point de fusion inférieur à 100 °C. Les (LIDs) sont composés de deux cations liés par un linker rigide ou flexible. Dans le cas des liquides ioniques dicationiques, le potentiel de modification est beaucoup plus important que dans le cas des liquides ioniques monocationiques. Il est non seulement possible de sélectionner des cations et des anions, mais aussi le type et la longueur de l'espaceur [10,11].

Actuellement, à côté des (LIDs), contenant deux groupes imidazolium comme cations, un examen des composés avec du phosphonium [12], cholinium [13], piperidinium [14], pyridinium [15], cations ainsi que des (LIDs) asymétriques constitués de deux cations différents ont également été réalisés [16].

II.3.1 Les LIs dicationiques symétrique :

Les LIs symétriques peuvent synthétiser la combinaison des deux Des candidats puissants tels que l'imidazolium, qui pourraient avoir c chaîne [17] , Symétrique ou des LIs dicationiques géminées peuvent être synthétisées en joignant deux mêmes cations candidats tels que l'imidazolium ou le pyrrolidinium, qui peuvent contenir chaîne cyclique ou aliphatique, via une entretoise rigide ou souple Commun l'espaceur est une chaîne alkyle [18], Ils représentent plusieurs avantages par rapport aux LIs monocationiques traditionnelles en terme de stabilité thermique et de volatilité, ainsi que la durabilité des propriétés physiques et chimiques [19]. Par conséquent, ils ont un bon potentiel pour être utilisés comme lubrifiants, solvants pour utilisations à haute température, phases stationnaires de chromatographie en phase gazeuse, séparation milieu et catalyseur pour les réactions d'estérification et de transestérification[20,21].

Prenant :
R:chaîne d'alkyl
A: anion

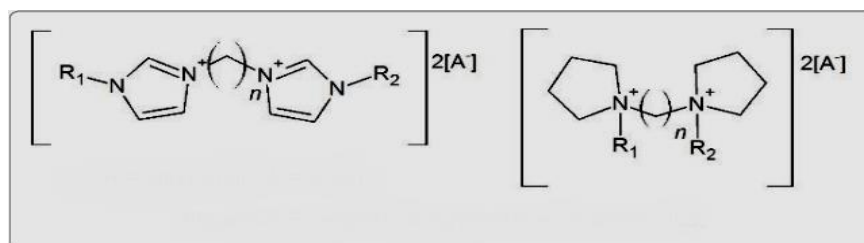


Figure II.1: Exemples des LIs dicationique symétrique [22]

II.3.2 Les LIs dicationiques asymétrique :

Les LIs dicationiques asymétriques sont un autre type de (LIs) dicationiques qui se composent de différents groupes de tête de cations qui sont également attachés via un espaceur tel qu'une chaîne alkyle [22]. Cette asymétrique On peut dire que les LIs ont une double fonctionnalité car ils ont deux groupes de tête. En 2008, Zhang et ses collègues [21], synthétisé deux LIs dicationiques asymétriques à base d'imidazolium et ammonium aliphatique en tant qu'additifs électrolytiques potentiels appliqués à batteries secondaires au lithium[22].

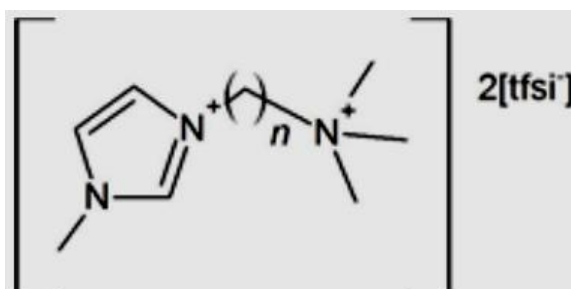


Figure II.2 : Structure d'imidazolium asymétrique [24].

II.5.Type des (LIs) dicationiques :

Selon le cation on peut classer les liquides ioniques comme suit :

Imidazolium	Pyridinium	Bipyridinium
$[C_5(MIM)_2][NTf_2]_2$	$[(C_8ImC_1)_2Py][A]_2$	$[C_1bpy][NTf_2]$
$[C_6(MIM)_2][NTf_2]_2$	$[(C_8ImC_1)_2Py][NTf_2]_2$	$[C_{10}bpy][NTf_2]$

Tableau II.1.Exemples des liquides ioniques dicationiques [26-28].

II.6 Synthèse des (LIs) dicationiques :

II.6.1. Synthèse des (LIs) dicationiques à base d'imidazolium :

Il a généralement utilisé la réaction de Menshutkin entre le 1-alkylimidazole sélectionné et le 1,n-dibromoalcane approprié a été réalisée dans le toluène dans les premières expériences, en suivant les procédures précédemment rapportées [29], Cependant, le toluène a été par la suite substitué par la 4-méthyl-2-Pentanone (MIBK), suivant un protocole déjà testé dans le cas des (LIs) monocationiques [30].

Les espèces carbène formées à partir des LIs dicationiques peuvent trouver une stabilisation malgré le milieu aqueux dans la formation du complexe d'argent chélate. Ainsi, pour éviter la déprotonation du cycle imidazolium, le carbonate d'argent moins basique a été utilisé à la place de l'hydroxyde d'argent [31].

Après la formation du sel d'argent dicarboxylate en faisant réagir du carbonate d'argent avec une quantité stoechiométrique d'acide succinique, la réaction de métathèse a été effectuée en ajoutant le bromure (LIs) dicationiques, et le produit souhaité a été obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif [31].

Enfin, une procédure à base de résine échangeuse d'ions a été essayée. La résine, sous sa forme hydroxy, a été utilisée pour effectuer la substitution complète bromure-hydroxy et le produit souhaité, après addition d'acide succinique, a été obtenu également dans ce cas en rendement quantitatif. [31].

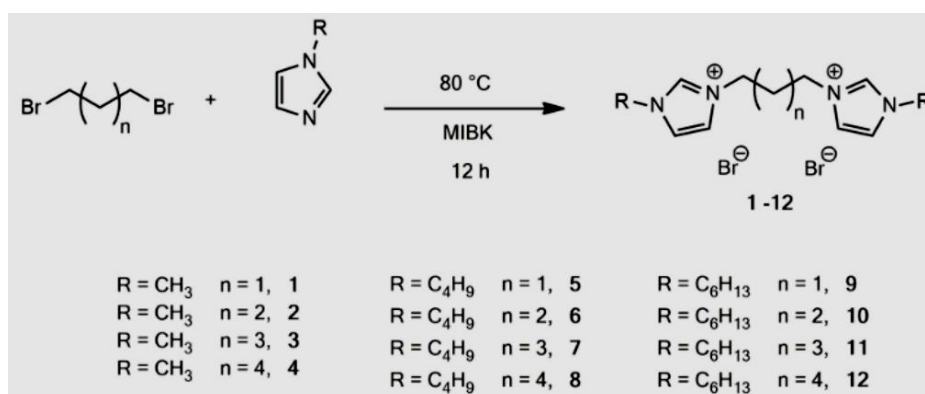


Figure II.3 : Structures des LIs dicationique de dibromure synthétisés [31]

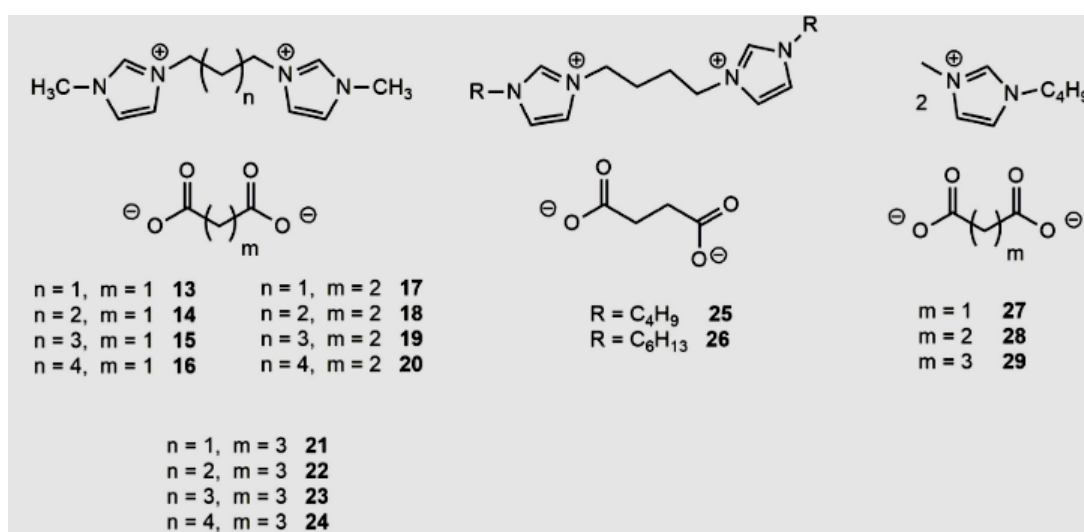


Figure II.4 : Structures des LIs dicationiques et monocationiques dicarboxylées synthétisées [31]

II.6.2. Synthèse des (LIs) dicationiques à base de bipyridinium :

Réactions de la 4,4A-bipyridine (1) avec un excès d'iodures de polyfluoroalkyle (2a-d) à 100–110 °C, dans des conditions pures, conduit à la formation de sels monoquaternaires (3a-d) dans > 90% de rendements [32]. Les sels 3a-d ont été métathésés avec LiN-(SO₂CF₃)₂ soit dans de l'eau, soit dans des mélanges eau/acétone pour former liquides ioniques (4a-d), respectivement, avec des rendements > 88 %. Quand 1a réagi avec 2,5 équivalents de 2a-c dans du DMF à 110 °C, les sels diquaternaires 5a-c se sont formés avec des rendements > 85 % [32].

Alternativement, 5a-c ont également été synthétisés en chauffant un mélange de 3a-c et 2a-c (1,25 équivalent) dans du DMF. Le réaction de métathèse de 5a-c avec LiN(SO₂CF₃)₂ produite liquides ioniques dicationiques (6a-c) en rendement > 86 % [32].

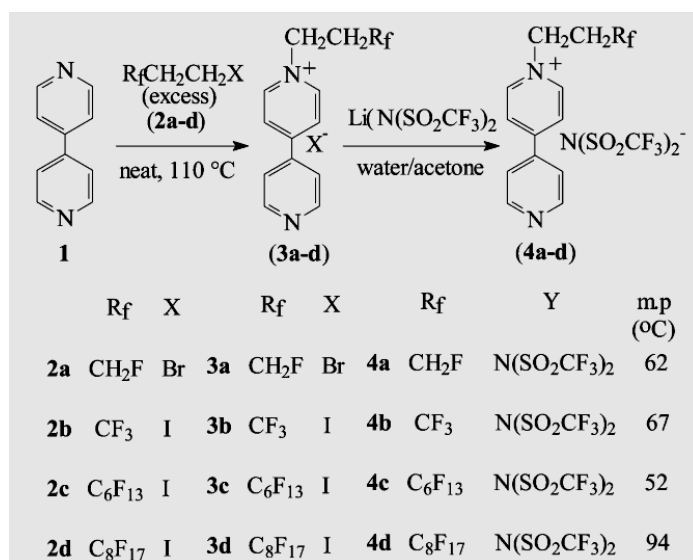


Figure II.5 : Structure de bipyridine synthétiser [32].

II.7. Propriétés physico-chimiques des (LIs) dicationiques:

Les propriétés structurales et électroniques des liquides ioniques dicationiques (LIs) dicationiques peuvent être ajustées pour des applications spécifiques en modifiant leurs cations constitutifs, leurs anions et la chaîne de liaison entre les cations. Dans les travaux en cours, l'influence de divers anions sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium [33].

II.7.1. Densité :

Les densités des liquides ioniques dicationiques géminés du 3-méthylimidazolium se sont avérées dépendantes des anions et diminuaient avec

l'augmentation de la longueur de la chaîne de liaison hydrocarbonée Alors que l'augmentation du lien chaîne diminuer la densité de ces liquides ioniques, la nature de l'anion a une plus grande influence, avec des densités de l'ordre de



La diminution de la densité avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a été rapporté précédemment pour une grande série de liquides ioniques 1-alkyl-3-méthylimidazolium [35,36] , Lorsque le groupe méthyle sur la position trois du cycle imidazolium est remplacé par un groupe butyle, la densité diminue pour tous les liquides ioniques de la série, quel que soit l'anion, Cependant, en remplaçant le hydrogène aux deux positions du cycle avec un groupe méthyle, la densité ne semble pas changer [34].

II.7.2 Viscosité:

Les viscosités des (LIDs) fonctionnalisés diols synthétisés avec l'anion DCA "dicyanamide" ont été mesurés à 313 K. En général, la viscosité est une propriété importante des (LIs). La viscosité est ordinairement influencé par la symétrie des ions [37]. De plus, les viscosités des (LIs) sont également fortement dépendantes de fortes forces interactives telles que les interactions électrostatiques ou de van der Waals et liaison hydrogène; des interactions plus importantes conduisent à des viscosités plus élevées[38]. De plus, une structure plus plane permettrait de un glissement relativement facile entre les molécules [39], résultant en une baisse viscosité. Parmi les (LIs), l'utilisation d'anions riches en électrons tels que le DCA en combinaison avec des cations à base d'imidazolium peut favoriser la formation d'(LIs) légèrement visqueuses [37].

II.7.3 Volatilité :

La volatilité du vide (évaporabilité) a un caractéristique des fluides caloporteurs à appliquer sous conditions de vide namique [40] , Les (LIs) obtenus ont volatilité de 0,3—1,2 mg h⁻¹ cm⁻² à 220 °C et pression de 0,013 Pa , ce qui est plusieurs fois moins que volatilité des LIs disiloxanes monocationiques mais un ordre de magnitude supérieure aux volatilités du disiloxanes dicationique (LIs) [41], La volatilité relativement élevée des (LIs) dicationiques est attribuée à la présence de sous-produits volatils. Les plus probablement, ces produits volatils sont des IL monocationiques formés via quaternisation du 1,2 diméthylimidazole avec α -chloroalkyl- ω -hydroxypolysiloxanes restant dans le masse des α,ω -dichloroalkylpolysiloxanes résultant de la blocage incomplet des produits d'ouverture

de bague en raison de la nature d'équilibre des processus de polycondensation [42] , Ainsi, les (LIs) dicationiques imidazolium polysiloxane ont anions bis (trifluorométhylsulfonyl) imide ont été synthétisés, qui sont liquides dans une large gamme de tempera et ont une stabilité thermique élevée en milieu inerte et faible volatilité sous vide. La volatilité des liquides obtenus est défini par la volatilité des impuretés présentes dans les (LIs) (< 0,7 % en poids) [40].

II.7.4 Stabilité thermique :

Les stabilités thermiques du (LIs) dicationiques se sont avérés significativement plus élevés que celles qui ont été observées pour de nombreux liquides ioniques à base d'imidazolium. Les stabilités thermiques étaient mesuré en immobilisant un film d'environ 0,15-0,20 μm du (LIs) sur la paroi interne d'un capillaire en silice fondue [43]. Le capillaire a ensuite été chauffé lentement dans un four, et un très détecteur sensible à ionisation de flamme (ou spectromètre de masse) a été utilisé pour détecter toute volatilisation ou décomposition de l'ionique liquide. Il y a plusieurs avantages à utiliser cette configuration pour mesurer les stabilités thermiques des liquides ioniques [43]

Le stabilité thermique est mesurée en l'absence d'oxygène en purgeant le capillaire avec un flux continu d'un gaz inerte, tel que l'hélium, l'hydrogène ou l'azote. De plus, la limite de détection du détecteur est très faible (~ 10 ppm à 10 ppb, selon le composé), permettant une détection très sensible de tous produits de décomposition/volatilisation thermiquement induits le liquide ionique [43].

Enfin, cette approche peut utiliser la spectrométrie de masse détection pour déterminer la volatilisation/décomposition probable des produits [43].

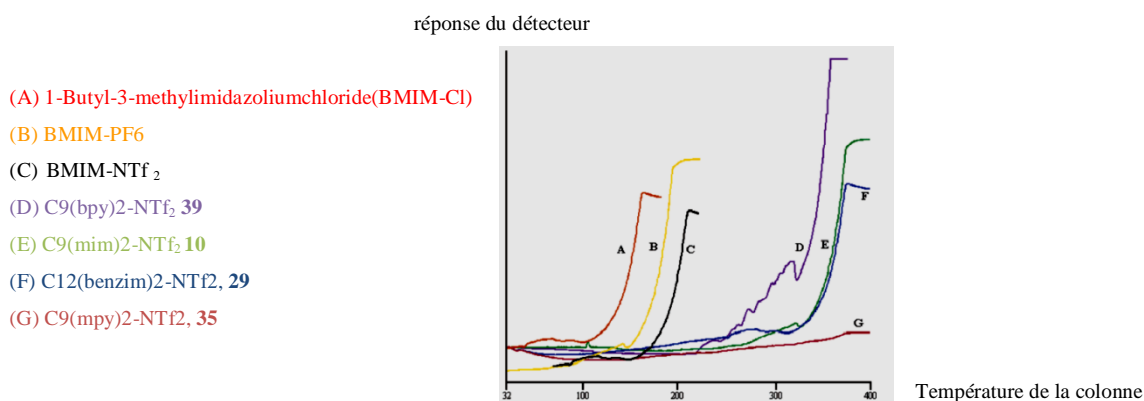


Figure II.6 : Diagramme de stabilité thermique construit en immobilisant un mince film du liquide ionique sur la paroi du capillaire de silice fondue, chauffant sous un flux constant d'hélium, et détecter la volatilisation/la décomposition produits utilisant un détecteur à ionisation de flamme ultrasensible [43] .

II.7.5 Solubilité avec des solvants organiques :

La solubilité des LIs dicationiques avec les solvants organiques courants est résumée dans **Figure 21**. Tous Les (LIs) dicationiques présentaient une bonne solubilité dans le DMSO, ce qui était dû à la force dipolaire de base entre ces composés ioniques et le solvant polaire [44], Aucun des (LIs) n'était soluble dans les solvants organiques y compris l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane, le méthanol, l'éthanol, l'éther, le toluène et l'éther de pétrole.

Plus précisément, les LIs dicationiques présentaient des propriétés de solubilité différentes avec l'acétonitrile et l'acétone. Pour exemple, 1 g de $[C_4(MIM)_2][PF_6]_2$ ou $[C_5(MIM)_2][PF_6]_2$ a été facilement dissous dans moins de 1 ml de acétonitrile, alors que 1 à 10 ml étaient nécessaires pour $[C_6(MIM)_2][PF_6]_2$ et 16 ml étaient nécessaires pour $[C_4(PYR)_2][PF_6]_2$. De plus, 1 g de $[C_5(MIM)_2][PF_6]_2$ était soluble dans 1 ml d'acétone. Cependant, 1 g de $[C_4(PYR)_2][PF_6]_2$ n'a pas été dissous dans 100 ml d'acétone. Les (LIs) à base d'imidazolium étaient très miscibles avec de l'acétone et de l'acétonitrile que les (LIs) à base de pyridinium [45].

	EtoAc	CH ₃ CN	Acetone	CH ₂ Cl ₂	MeOH	EtOH	Et ₂ O	DMSO	Toluene	PET(60-90°C)
LI ₁	-	+++	++	-	-	-	-	+++	-	-
LI ₂	-	+++	+++	-	-	-	-	+++	-	-
LI ₃	-	++	++	-	-	-	-	++	-	-
LI ₄	-	+	-	-	-	-	-	++	-	-

Figure II.7 : Solubilité des IL dicationiques dans les solvants organiques courants [45].

<ul style="list-style-type: none"> • « +++ » : 1 g de liquide ionique a été facilement dissous dans le solvant (moins de 1 ml). • « ++ » : 1 g de liquide ionique a été facilement dissous dans le solvant (1 à 10 ml). • « + » : 1 g de liquides ioniques a été dissous dans le solvant (10 à 100 ml). • « - » : 1 g de liquide ionique n'a pas été dissous dans le solvant (plus de 100 ml). [53] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ LI1 : $[C_4(MIM)_2][PF_6]_2$. ▪ LI2 : $[C_5(MIM)_2][PF_6]_2$. ▪ LI3 : $[C_6(MIM)_2][PF_6]_2$. ▪ LI4 : $[C_4(PYR)_2][PF_6]_2$.
---	--

II.7.6 Miscibilité avec l'eau :

Généralement, les (LIs) avec les anions de PF_6^- et NTf_2^- sont non miscibles à l'eau, tandis que d'autres sont miscibles à l'eau. Fait intéressant, ces LIs dicationiques et monocationiques sont miscibles à l'eau à haute température et non miscibles à l'eau à basse température. Il a été constaté que les LIs dicationiques pouvaient former un système homogène ou hétérogène avec l'eau, en fonction de la température de traitement [46].

Lorsque la température était plus élevée, la miscibilité des (LIs) dicationiques avec l'eau était meilleure avec une quantité d'eau réduite. Par exemple, 1,0 g de $[\text{PF}_6][(\text{PYR})\text{C}_4(\text{MIM})][\text{Cl}]$ était miscible avec 4 ml d'eau à 100 °C. Cependant, 105 ml d'eau étaient nécessaires à température ambiante. De même, 6 ml d'eau ont été utilisés pour dissoudre 1,0 g de $[\text{PF}_6][(\text{PYR})\text{C}_4(\text{PYR})][\text{Cl}]$ à 100 °C, tandis que 232 ml d'eau ont été utilisés à température ambiante [46].

Les LIs monocationiques étaient plus solubles dans l'eau que les (LIs) dicationiques. Pendant ce temps, une bonne miscibilité a été observée avec les IL dicationiques à base d'imidazolium par rapport aux (LIs) dicationiques à base de pyridinium[55]. De plus, les (LIs) monocationiques contenant un groupe carbonyle ($-\text{COOH}$) présentaient une meilleure solubilité que d'autres, par exemple, $[(\text{PYR})\text{C}_2\text{COOH}][\text{PF}_6]$ n'était complètement dissous qu'avec 5 ml d'eau dans les conditions d'essai [47].

II.7.7 Récupérations :

La récupération des (LIs) dicationiques est importante pour leurs applications dans divers domaines de recherche. Dans ce travail, la récupération des (LIs) en modifiant la température de la solution (LIs) / H_2O à 100°C a été déterminée [45]. À 100°C, une solution claire de (LIs) avec une quantité appropriée d'eau s'est formée. Lorsque la température a été refroidie à la température ambiante, le liquide ionique a été régénéré à partir de la solution immédiatement et a été filtré simplement [45]. Comme le montre la **Figure II.8**, des rendements en pourcentage élevés de $[\text{C}_4(\text{MIM})_2][\text{PF}_6]_2$ (97,6%), $[\text{C}_5(\text{MIM})_2][\text{PF}_6]_2$ (97,3%), $[\text{C}_6(\text{MIM})_2][\text{PF}_6]_2$ (98,0%) et $[\text{C}_4(\text{PYR})_2][\text{PF}_6]_2$ (94,2 %) ont été atteints. Il a indiqué que ces (LIs) dicationiques étaient efficaces pour former un système homogène avec de l'eau à une température relativement élevée, puis pour former un système hétérogène lorsque la solution a été refroidie à température ambiante, ce qui pourrait bénéficier certaines réactions particulières impliquant l'eau. Étant donné que les (LIs) monocationiques miscibles à

l'eau sont difficiles à recycler à partir d'une solution aqueuse, les (LIs) dicationiques avec un rendement de récupération élevé et une grande pureté fourniront nouvelles opportunités [45].

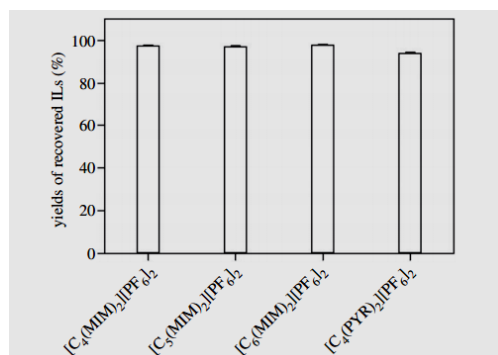


Figure II.8 : La Récupération des LIs dicationiques[54]

II.8 Applications :

Actuellement, les (LIs) dicationiques sont largement étudiées en tant que potentiels candidats dans de nombreuses applications et utilisé comme matériau de séparation et les candidats catalyseurs. Les sections suivantes traitent de leur application [48].

II.8.1 Comme matériau de séparation :

Le dioxyde de carbone, CO_2 , fait partie du gaz naturel et est produit sous forme de combustible fossile et produit de gazéification du charbon. La quantité concentrée de CO_2 conduira à la corrosion des canalisations, le liquide supporté conventionnel méthode membranaire font face à plusieurs inconvénients tels que l'évaporation liquide, sélectivité instable et flux à travers la membrane [48].

Ainsi, les liquides ioniques qui a une volatilité négligeable devient l'objectif principal en tant qu'alternative pour la technologie de membrane liquide prise en charge [49,50]

Étudie l'application d'un liquide ionique supporté à base d'imidazolium monocationiques membrane, (SILM) , et devenu haut CO_2/CH_4 sélectivité de 25-45 et 100-120, respectivement [51] .

Pour cette application de séparation, la viscosité des (LIs) est un facteur dominant comparer au nombre de cations. Ainsi, pour étudier l'effet du nombre de cations, des (LIs) dicationiques à faible viscosité pourraient être utilisées telles que (LIs) dicationiques fonctionnalisées par (PEG) poly(éthylène glycol) [48].

II.8.2 En Catalyse :

Trois types différents de liquides ioniques dicationiques à température ambiante, $[\text{DiEG}(\text{mim})_2][\text{OMs}]_2$, $[\text{TriEG}(\text{mim})_2][\text{OMs}]_2$ et $[\text{TetraEG}(\text{mim})_2][\text{OMs}]_2$ ont été synthétisés en utilisant des précurseurs appropriés et le N-méthylimidazole avec un bon rendement. Ces trois liquides ioniques dicationiques à température ambiante ont une longueur de chaîne de liaison différente d'oligo éthylène glycol et ils ont été étudiés pour la déshydratation du fructose et du saccharose [52].

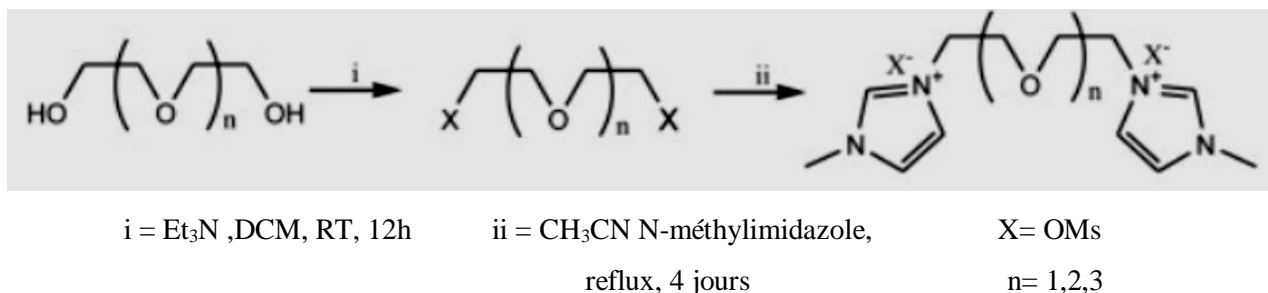


Figure II.9 : La voie réactionnelle pour la synthèse des liquides ioniques dicationiques à l'imidazolium à température ambiante (abréviations $[\text{TetraEG}(\text{mim})_2][\text{OMs}]_2$) [52].

Les chaînes oligo éthylène glycol rendent les liquides ioniques de nature plus hydrophile où les atomes d'oxygène dans les chaînes oligo éthylène glycol du cation pourraient agir comme accepteur de liaison hydrogène et former une liaison hydrogène avec le sucre, favorisant ainsi la dissolution du sucre [52].

II.8.3 En estérification de l'acide carboxylique :

Estérification de l'acide carboxylique avec de l'alcool ou des halogénures d'alkyle est l'un des plus fondamentaux réactions et couramment utilisées en chimie [53]. Les procédés d'estérification sont largement appliqués dans l'industrie pour une variété de produits finaux souhaités tels que les acides gras, les peintures, les arômes, les parfums, les monomères, les polymères, plastifiants et agents médicaux [54]. Classiquement, l'estérification réaction sont généralement catalysées par des acides minéraux, les acides de Bronsted, les acides de Lewis, les résines échangeuses d'ions et les zéolites [53]. Cependant, le traditionnel catalyseur fait face à plusieurs inconvénients tels que les acides minéraux sont extrêmement corrosifs et nécessitent de gros efforts pour les éliminer et les neutraliser avec une énorme quantité de base à la fin [55]. En plus de cela, le traditionnel catalyseur sont également coûteux, toxiques, complexes, difficilement acquis, volatils et difficile à séparer des produits [56].

II.8.4 En électrochimie :

Les LIs dicationiques sont plus flexibles que les (LIs) monocationiques en raison de la variété des différents anions et cations. Par conséquent, il est plus facile de concevoir un type approprié de (LIs) dicationiques pour des applications spécifiques telles que l'électrolyte dans les batteries secondaires au lithium [57], super condensateur [58], et cellules solaires à colorant [59,60]. Les trois assemblages électrochimiques de l'électrode ont été utilisés pour mesurer la courbe de voltamétrie cyclique dans laquelle Ag/AgCl est une référence électrode, le fil de platine est une contre-électrode, et tremper et sécher des nanotubes de carbone multiparois enrobés (MWCNT) sur un substrat en acier inoxydable forment l'électrode de travail [61,62].

II.9 Conclusion :

Les (LIs) dicationiques peuvent en outre être classés comme (LIs) dicationiques symétriques et asymétriques pour les deux LIs dicationiques homoanioniques et hétéro anioniques. Bien que, le premier liquide ionique dicationique a été synthétisé depuis 10 ans avant, une nouvelle classe construite de 39 liquides ioniques qui utilise une chaîne d'alkyl pour la séparation des cations d'imidazolium et pyrrolidinium avec des anions traditionnels (PF_6^- , BF_4^- , Br^- , NTf_2^-). Ces nouveaux liquides ioniques dicationiques possèdent plusieurs propriétés physico-chimiques telles qu'une bonne stabilité thermique que les LIs monocationiques, un point de fusion élevé. La densité diminue lorsque la chaîne d'alkyl augmente. Les LIs dicationiques des anions (NTf_2^- et PF_6^-) sont non miscibles à l'eau.

Les LIs dicationiques ont été utilisés dans plusieurs applications telles que l'utilisation comme matériau de séparation, en catalyse, en estérification de l'acide carboxylique, et en électrochimie.

Référence bibliographique :

- [1]. Luca Guglielmero, Andrea Mezzetta ,Lorenzo Guazzelli, Christian S. Pomelli, Felicia D'Andrea ,Cinzia Chiappe, "Systematic Synthesis and Properties Evaluation of Dicationic Ionic Liquids, and a Glance Into a Potential New Field ",article , Front. Chem,(2018).
- [2]. Welton, T. "Ionic liquid: a brief history".article, *Biophys. Rev.* 10, 691–706, (2018).
- [3]. Chiappe, C., and Pomelli, C. S," Point-functionalization of ionic liquids: an overview of synthesis and applications".article, *Euro. J. Org. Chem.* 28. (2014), 6120–6139.
- [4]. Scalfani, V. F., Al Alshaikh, A., and Bara, J. E. "Analysis of the frequency and diversity of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids appearing in the literature". article , *Ind. Eng. Chem. Res.* 57. (2018), 15971–15981.
- [5]. Patil, R. A., Talebi, M., Xu, C., Bhawal, S. S., and Armstrong, D. W. "Synthesis of thermally stable geminal dicationic ionic liquids and related ionic compounds: an examination of physicochemical properties by structural modification". Article ,*Chem. Mater.* 28, 4315–4323. 2016.
- [6]. Pretti, C., Chiappe, C., Baldetti, I., Brunini, S., Monni, G., and Intorre, L." Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*. Article , *Ecotox. Environ. Safe.* 72,(2009), 1170–1176.
- [7]. Frizzo, C. P., Bender, C. R., Salbego, P. R. S., Farias, C. A. A., da Silva, T. C., Stefanello, S. T., et al " Impact of anions on the partition constant, self-diffusion, thermal stability, and toxicity of dicationic ionic liquids".article, *ACS Omega* 3, (2018), 734–743.
- [8]. Montalbána, M. G. Villoraa, G., and Licence, P. " Ecotoxicity assessment of dicationic versus monocationic ionic liquids as a more environmentally friendly alternative". Article,*Ecotox. Environ. Safe* 150,(2018), 129–135.
- [9]. Luca Guglielmero, Andrea Mezzetta ,Lorenzo Guazzelli, Christian S. Pomelli, Felicia D'Andrea ,Cinzia Chiappe, Systematic Synthesis and Properties Evaluation of Dicationic Ionic Liquids, and a Glance Into a Potential New Field " , article , Department of Pharmacy, University of Pisa, Pisa, Italy ,(2018).
- [10]. Claros M, Graber TA, Brito I, Albanez J, Gavin JA " Synthesis and thermal properties of two new dicationic ionic liquids". article *J Chil Chem Soc*, 55,(2010),396–398.
- [11]. Claros M, Graber TA, Brito I, Albanez J, Gavin JA ,"Synthesis and thermal properties of two new dicationic ionic liquids".article, *J Chil Chem Soc* 55,(2010),396–398.
- [12]. Yonekura R, Grinstaff MW," The effects of counterion composition on the rheological and conductive properties of mono- and diphosphonium ionic liquids". Article,*Phys Chem Chem Phys* ,16,(2014),20608–20617.
- [13]. Silva EFA, Siopa F, Figueiredo BFHT, Gonçalves AMM, Pereira JL, Gonçalves F, Coutinho JAP, Afonso CAM, Ventura SPM , " Sustainable design for environment-friendly mono and dicationic cholinium-based ionic liquids".article, *Ecotoxicol Environ Saf* 108,(2014), 302–310.

- [14]. Haddad B, Villemin D, Belarbi E-H, Bar N, Rahmouni M, "New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric measurements".article, Arabian J Chem 7,(2014):781–787.
- [15]. Mahrova M, Pagano F, Pejakovic V, Valea A, Kalin M, Igartua A, Tojo E, " Pyridinium based dicationic ionic liquids as base lubricants or lubricant additives".article, Tribol Int 82,(2015),245–254.
- [16]. Wang J, Wang M, Yang X, Zou W, Chen X, " Crystal structure and thermal decomposition kinetics of 1-(pyridinium-1-yl)propane-(1-methylpiperidinium) bi[bis(trifluoromethanesulfonyl)imide], [PyC₃Pi][NTf₂]₂". Chin J Chem Eng 23,(2015),816–821.
- [17]. Nockemann P, Thijs B, Parac-Vogt TN, Van Hecke, Van Meervelt L, et al., "Carboxyl-functionalized task-specific ionic liquids for solubilizing metal oxides".article, Inorganic Chemistry 21,(2008), 9987-9999.
- [18]. Masri AN, Abdul Mutalib MI, Leveque JM A, " Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application".article, Ind Eng Manage, 5,(2016),197.
- [19]. Liang JH, Ren XQ, Wang JT, Jinag M, Li ZJ, " Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts".article, Journal of Fuel Chemistry and Technology, 38,(2010), 275-280.
- [20]. Wei-Li D, Bi J, Sheng-Lian L, Xu-Biao L, Xin-Man T, et al. " Polymer grafted with asymmetrical dication ionic liquid as efficient and reusable catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides".article, Catalysis Today 233,(2014), 92-99.
- [21]. Anderson JL, Ding R, Ellern A, Armstrong DW " Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids".article, Journal of the American Chemical Society 127, (2005), 593-604.
- [22]. Masri AN, Abdul Mutalib MI, Leveque JM, " A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application".article, Ind Eng Manage, 5,(2016), 197.
- [23]. Chinnappan A, Kim H, " Nanocatalyst Electrospun nanofibers of PVDFDicationic tetrachloronickelate(II) anion and their effect on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride".article, International Journal of Hydrogen Energy, 37,(2012), 18851-18859.
- [24]. Zhang ZX, Zhou HY, Yang L, Tachibana K, Kamijima K, et al. "Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries" .article, Electrochimica Acta 53,(2008): 4833-4838.
- [25]. Chang JC, Ho WY, Sun IW, Chou YK, Hsieh HH, et al. "Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (II) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions". Polyhedron 30,(2011): 497-507.
- [26]. Yucui Hou, Weize Wu, Shuhang Ren, Congfei Y, Hui Liu, Imidazolium-based dicationic ionic liquids: highly efficient extractants for separating aromatics from aliphatics ,article, Green Chem ,20,(2018), 3101-3111.

- [27]. Coby J. Clarke, Liem Bui-Le, Jason P. Hallett, and Peter Licence, " Thermally-Stable Imidazolium Dicationic Ionic Liquids with Pyridine Functional Groups" ,article ,ACS Sustainable Chem. Eng. 8, 23,(2020), 8762–8772.
- [28]. Noémi Jordao, Luis Cabrita, Fernando Pina, and Lus C. Branco, " Novel Bipyridinium Ionic Liquids as Liquid Electrochromic Devices " , article,Chem. Eur. J. 20,(2014), 3982 – 3988.
- [29]. Kishore, R., and Das, S. K." Diversities of coordination geometry around theCu²⁺center in bis(maleonitriledithiolato)metalate complex anions: geometrycontrolled by varying the alkyl chain length of imidazolium cations".article, Cryst.Growth Des.12, (2012), 3684–3699.
- [30]. Chiappe, C., Mezzetta, A., Pomelli, C. S., Puccini, M., and Seggiani, M "Product as reaction solvent: an unconventional approach for ionicliquid synthesis".article,Org. Proc. Res. Dev. 20,(2016), 2080–2084.
- [31]. Guglielmero L, Mezzetta A,Guazzelli L, Pomelli CS, D’Andrea Fand Chiappe C , "SystematicSynthesis and Properties Evaluation of Dicationic Ionic Liquids, and a GlanceInto a Potential New Field",article.Front. Chem. 6,(2018):612.
- [32]. Rajendra P. Singh and Jean’ne M. Shreeve , "Syntheses of the first N-mono- and N,NA-dipolyfluoroalkyl-4,4Abipyridinium compounds",article journal, University of Idaho, Moscow,CHEM. COMMUN. 1366–1367. (2003).
- [33]. Roohi, H., Gildeh, S.F.G., Ghauri, K. et al. Physicochemical properties of the imidazolium-based dicationic ionic liquids (DILs) composed of ethylene π -spacer by changing the anions: a quantum chemical approach. Ionics 26,(2020), 1963–1988.
- [34]. Jared L. Anderson, Rongfang Ding, Arkady Ellern, and Daniel W. Armstrong. " Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids " , article ,CHEM. SOC. 2127,(2005), 593-604,.
- [35]. Dzyuba, S. V. Bartsch, R. A. " Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids ",article,Chem. Phys. Phys. Chem., 3,(2002), 161-166.
- [36]. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Clean SolVents: AlternatiVe Media for Chemical Reactions and Processing; ACS Symposium Series 819; American Chemical Society: Washington, DC, (2002), 34-49.
- [37]. Reza Fareghi-Alamdari, Razieh Hatefipour, Mehdi Rakhshib, Negar Zekriamm, " Novel diol functionalized dicationic ionic liquids:synthesis, characterization and DFT calculations on H-bonding influence on thermophysical properties",article, journal, 6,(2016), 78636.
- [38]. D. Bejan, N. Ignat’ev and H. Willner, " New ionic liquids with the bis[bis(pentafluoroethyl)phosphinyl]imide anion, [(C2F5)2P(O)]2N-Synthesis and characterization " , article, J. Fluorine Chem. 131,(2010), 325–332.
- [39]. J. Sun, D. R. MacFarlane and M. A. Forsyth," A new family of ionic liquids based on the 1-alkyl-2-methyl pyrrolinium cation " ,article, Electrochim. Acta, 48, (2003), 1707–1711.

- [40]. Krasovskiy et al , " Dicationic polysiloxane ionic liquid", Russian Chemical Bulletin, International Edition, 66, (2017), 1269—1277.
- [41]. E. A. Chernikova, L. M. Glukhov, V. G. Krasovskiy, L. M. Kustov, A. A. Koroteev, Nauchnaya konf. Grantoderzhatelei RNF "Fundamentalnye khimicheskie issledovaniya XXI veka" [Scientific Conference of Owners of Russian Science Foundation Fellowships] , Proceedings, (2016), 601—602.
- [42]. K. A. Andrianov, *Metody elementoorganicheskoi khimii. Kremnii* [Methods of Organoelement Chemistry. Silicon], Nauka, Moscow, (1968).
- [43]. " Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids "Journal. AM. CHEM. SOC. 127, (2005), 593-604 .
- [44]. Chang J-C, Ho W-Y, Sun I-W, Chou Y-K, Hsieh H-H, Wu T-Y, "Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (II) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions".article, Polyhedron 30,(2011), 497– 507.
- [45]. Sun Y-X, Wang Y-Y, Shen B-B, Zhang B-X, Hu X-M, " Synthesis and investigation of physico-chemical properties of dicationic ionic liquids".article, R. Soc. open sci. 5,(2018), 181230.
- [46]. Hui-Ying Han, Xin Geng, Bi-Xian Zhang, Jing Meng, Xin Liu, Xin-Miao He, Zi-Guang Liu, Yun-Fei Gao, Di Liu , Xiao-Mei Hu , "Synthesis of novel functional ionic liquids and their application in biomass",article, RSC Adv, 9,(2019), 29652-29658.
- [47]. Y. Y. Cao, Y. Chen, X. F. Sun, Z. M. Zhang and T. C. Mu, " Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity " ,Phys. Chem. Chem. Phys.14,(2012), 12252–12262.
- [48]. Masri AN, Abdul Mutalib MI, Leveque JM , "A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application".article, Ind Eng Manage, 5,(2016), 197.
- [49]. Chinn D, Vu DQ, Driver MS, " CO2 removal from gas using ionic liquid absorbents". Boudreau LC,12, (2006),4021-4026.
- [50]. Shahkaramipour N, Adibi M, Seifkordi AA, Fazli Y, " Separation of CO2 / CH4 through alumina-supported geminal ionic liquid membranes".artilce, Journal of Membrane Science, 455,(2014), 229-235.
- [51]. Muir SS, Yao X , " Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material Development of hydrolysis catalysts and reaction systems".article, International Journal of Hydrogen Energy ,36,(2011), 5983-5997.
- [52]. MUNIRAH SUFIYAH ABD RAHIM , " SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHENYLENE-BASED DICATIONIC IONIC LIQUIDS", mémoire de master , UNIVERSITY OF MALAYA KUALA LUMPUR ,(2012), 52.
- [53]. Masri AN, Abdul Mutalib MI, Leveque JM , " A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application".article, Ind Eng Manage ,5,(2016), 197.

- [54]. Leng Y, Jiang P, Wang JA , " novel Bronsted acidic heteropolyanionbased polymeric hybrid catalyst for esterification".article, Catalysis Communications,25, (2012), 41-44.
- [55]. Gui J, Cong X, Liu D, Zhang X, Hu Z, et al, "Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification".article, Catalysis Communications 5, (2004), 473-477.
- [56]. Deng Y, Shi F, Beng J, Qiao K, " Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. Journal of Molecular Catalysis" ,article, A: Chemical 165: 33-36,2001.
- [57]. Zhang Z, Zhoua H, Yanga L, Tachibana K, Kamijima K, " Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries".article, J Electrochim Acta 53,(2008):4833–4838.
- [58]. Ehsani A, Kowsari E, Ajdari FB, Safari R, Shiri HM, " Influence of newly synthesized germinal dicationic ionic liquid on electrochemical and pseudocapacitance performance of conductive polymer electroactive film",article Journal of Colloid and Interface Science, 505, (2017):1158–1164.
- [59]. Kim J, Kim TH, Kim DY, Park NG, Ahn KD , " Novel thixotropic gel electrolytes based on dicationicbis-imidazolium salts for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells".article, J Power Sources 175,(2005): 692–697.
- [60]. Zafera C, Ocakoglu K, Ozsoy C, Icli S , " Dicationicbisimidazolium molten salts for efficient dye sensitized solar cells: Synthesis and photovoltaic properties". Article, Electrochim Acta 54,(2009),5709– 5714.
- [61]. Karade, S. S.; Dubal, D. P.; Sankapal, B. R. " Decoration of Ultrathin MoS₂ Nanoflakes over MWCNTs: Enhanced Supercapacitive Performance through Electrode to Symmetric All-Solid-State Device".article, Chemistry Select 2,(2017), 10405–10412.
- [62]. Karade, S. S.; Sankapal, B. R. " Room Temperature PEDOT: PSS Encapsulated MWCNTs Thin Film for Electrochemical Supercapacitor".article, J. Electroana. Chem,771, (2016), 80–86.

Chapitre III :

Techniques et Expérimentale

III.1 Introduction :

L'investigation des liquides ioniques par spectroscopie diélectrique est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces liquides ioniques/charge. L'analyse à basse fréquence permet également d'analyser la conductivité de ces matériaux.

Dans ce chapitre, un liquide ionique dicationique (LIDs) à base méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) a été préparés et caractérisés pour accéder l'influence sur les propriétés diélectriques. La synthèse est basée sur une réaction de dialkylation de la N-alkylimidazolium suivie d'un échange d'anion.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) que nous avons synthétisé. Ces propriétés étudiées à travers des grandeurs mesurées {conductivité, constante diélectrique ou permittivité}. Nous avons étudié l'évolution de ces propriétés en fonction de la fréquence à température ambiante.

Les résultats obtenus sur les changements observés dans le comportement diélectrique dans la gamme de fréquence appliquée et les mécanismes de polarisation seront discutés.

D'autres termes, cette partie est dédiée aux phénomènes de relaxation diélectrique et des mécanismes de conduction dans ce liquide ionique. Nous insistons plus particulièrement sur l'effet des paramètres structuraux (cation, anion et la chaîne alkyle) pour tirer des conclusions portées généralement sur la relation structure/propriété.

III.2. Rappels théorique sur les mesures des grandeurs diélectriques :

III.2.1. Etudes de constante diélectrique :

Le constant diélectrique est une contrainte vitale requise dans la fabrication de dispositifs électroniques et électriques qui dépend des conditions de synthèse, de la taille des particules, de la composition et de la température de réaction [1].

Le constant diélectrique est calculé à partir des valeurs mesurées de la capacité (C) pour différentes Fréquences à température ambiante. Le constant diélectrique (ϵ') est calculé en utilisant la relation [2,3] donnée ci-dessous comme :

$$\epsilon' = \frac{C.d}{\epsilon_0.A} \dots\dots\dots(III.1)$$

$$\epsilon'' = (\omega.R_p.C_0)^{-1} \dots\dots\dots(III.2)$$

$$\text{Ou : } C_0 = \frac{\epsilon_0.A}{d} \dots\dots\dots(III.3)$$

ϵ' : La partie réelle de la permittivité ou constante diélectrique

ϵ'' : La partie imaginaire de la permittivité ou constante de perte diélectrique

ε_0 : La permittivité diélectrique à vide =	d (épaisseur de pastille) : 2,15 mm
$8,854\ 187\ 82 \times 10^{-12}\ \text{F m}^{-1}$	C_0 (Capacité à vide) : $5,351.10^{-11}$
A (diamètre de pastille) : 13 mm	R_p (Résistance parallèle) : 2850.74 Ω

III.2.2. Analyse de conductivité AC

Pour se familiariser avec le mécanisme de transmission et la variété des porteurs de charge qui sont fiables pour ce procédé, la conductivité électrique (AC) à température ambiante des liquides ioniques sont étudiées en fonction de la fréquence. La conductivité électrique (AC) des échantillons est déterminée en utilisant la relation ci-dessous [3] :

$$\sigma_{AC} = \omega \cdot \varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \cdot \tan \delta \dots \dots \dots (III.4)$$

$$\text{Avec } \tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \dots \dots \dots (III.5)$$

Ou : σ_{AC} : La conductivité électrique alternatif
 $\omega = 2\pi \cdot f$: La pulsation de champ $\tan \delta$: Le facteur de la perte.

III.2.3. Mécanismes de relaxation :

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements électriques dans des matériaux diélectriques comme les céramiques, les polymères, les liquides...etc. Elle permet d'observer la relaxation des dipôles des molécules, des macromolécules dans le matériau. Ces processus de relaxation sont complexes et la compréhension de leur origine physique est indispensable. Nous présenterons ci-après les notions les plus importantes. Tout d'abord, nous présenterons certaines notions de physiques fondamentales telles que, la polarisation, la permittivité, la conductivité et les pertes diélectriques.

III.2.4. Type de polarisation

Différents types de polarisation diélectrique peuvent être identifiés suivant la polarisabilité de chaque élément polaire. Sous l'action d'un champ électrique alternatif, il est possible de distinguer quatre types de polarisation en fonction de la fréquence [4,5] : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale [6]. Les deux premières étant des polarisations par déformation. Ces cartes polarisations contribuent à la valeur de la permittivité relative ε_r et à l'indice de pertes. La relaxation de cette dernière se traduit par un pic.

III.3. Réponse diélectrique dans les liquides ioniques

L'analyse des propriétés diélectriques (permittivité effective, ϵ' , pertes, ϵ'' , et facteur de dissipation $\tan(\delta)$) en fonction de la température fournit des informations utiles sur la dynamique moléculaire des chaînes et les différents processus de relaxation mis en jeu dans les matériaux. Cette étude fera l'objet du chapitre III où nous nous intéresserons à la réponse diélectrique des liquides ioniques dans des gammes de fréquences comprises entre [10^2 à 10^6 Hz] à température ambiante. Les résultats seront discutés principalement en termes de type de relaxation et de conductivité à basse fréquence. Nous discuterons en particulier le comportement des pertes suivant l'analyse de la conductivité et de la relaxation obtenues ce liquide ionique.

III.4. Matériels de caractérisations :

Les matériels utilisés dans les caractérisations de notre produit synthétisé sont décrit comme suit :

III.4.1. Diffraction DRX :

Elle est utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (des matériaux présentant des caractéristiques de l'état cristallin), c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Dans le travail présent nous avons utilisé le diffractomètre XRD du laboratoire MiniFlex 600 Rigaku, pour analyser nos échantillons, la puissance maximum utiliser est de 600 W, la tension de tube est de 40 kV, le courant de tube est de 15 mA et la plage de balayage de -3° jusqu'à 145° (θ -2 θ).

III.4.2. Spectroscopie d'impédance

Cette technique se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse. Ce qui permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Avec une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau.

La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux contenant des charges électriques libres et soumise à un champ électrique. C'est sous l'influence de ce champ électrique que les charges électriques localisées ou libres se déplacent sur de petites distances ou bien elles vibrent, donnant ainsi naissance à la polarisation (la densité de dipôles électriques).

Les mesures diélectriques dans notre travail ont été réalisées avec un dispositif permettant de balayer une large gamme de fréquences (1KHz à 10 MHz) et de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique à la température ambiante. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de (permittivité relative réelle), de (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe ϵ^* . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.



Fig.III.1 : Montage de l'appareil des mesures diélectrique à température ambiante

III.5.Synthèse du liquide ionique (Méthylène bis-méthyle imidazolium) ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$)III.5.1 : Produits utilisés :

Produit	Formule chimique	Propriété
1-méthyl-Imidazol	$C_4H_6N_2$	Masse volumique: 1.03 g/cm ³ Masse molaire : 82.1 g/mol Point d'ébullition : 198°C Point de fusion : -6°C
Toluène	C_7H_8	Masse volumique : 0.867 g/cm ³ Masse molaire : 92.14 g/mol Point d'ébullition : 110.6 °C Point de fusion : -95 °C
Diiodométhane	CH_2I_2	Masse volumique : 3.32 g/cm ³ masse molaire : 267.84 g/mol point d'ébullition : 181 °C
L'éther diéthylique	$(C_2H_5)_2O$	Masse volumique : 0.713 g/mol Masse molaire: 74.12 g/mol Point d'ébullition: 34.6 °C Point de fusion: -116.3°C

III.5.2. Matériel utilisés :

- Plaque chauffante
- Agitateur magnétique
- Ballon de 100 ml
- Bécher
- Balance
- Cristalliseur
- Eprouvette
- Support chauffage
- Spatule
- Etuve pour le séchage.

III.5.3. Protocole de synthèse :

Dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et le 1-2- di iodométhane (5.07ml, 50 mmol) ont été dissous dans le toluène (15 ml) et le mélange à été agité à 70°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel à été évaporé sous vide et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). L'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) solide jaunâtre (13.20g, 31.86 mmol) a été obtenu avec un rendement de 73%.

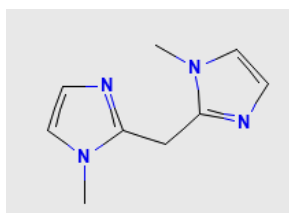
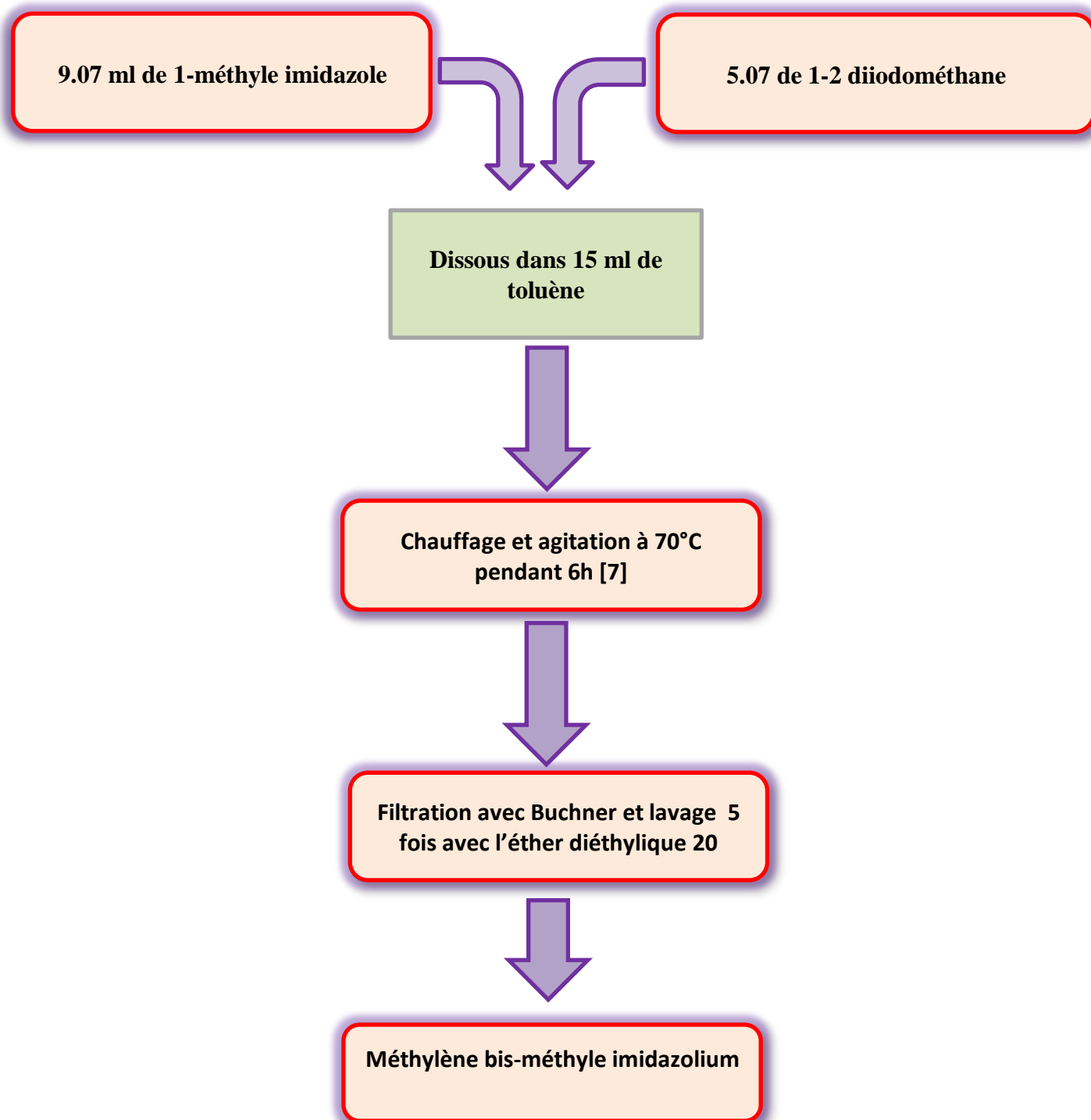




Figure III.2 : montage de la synthèse de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$)

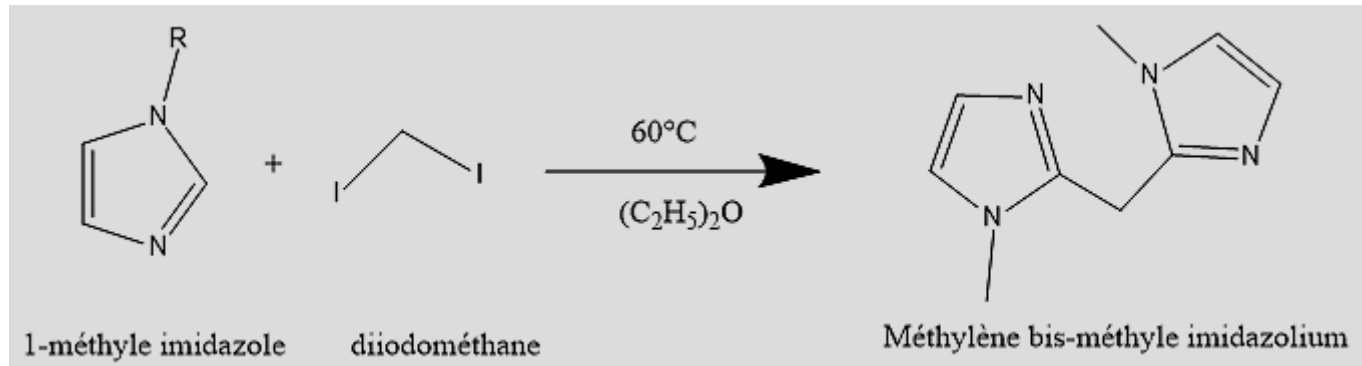


Figure III.3 : Réaction de synthèse de méthylène bis-méthyle imidazolium

III.6. Résultats et discussions :

III.6.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Pour découvrir la cristallinité du liquide ionique dicationique (LIDs) (Méthylène bis-méthyle imidazolium), synthétisé selon le protocole de synthèse mentionné au dessus, une analyse DRX a été entreprise, et le modèle DRX résultant est montré sur la figure III.2.a et III.2.b



Figure III.4 : Appareil DRX

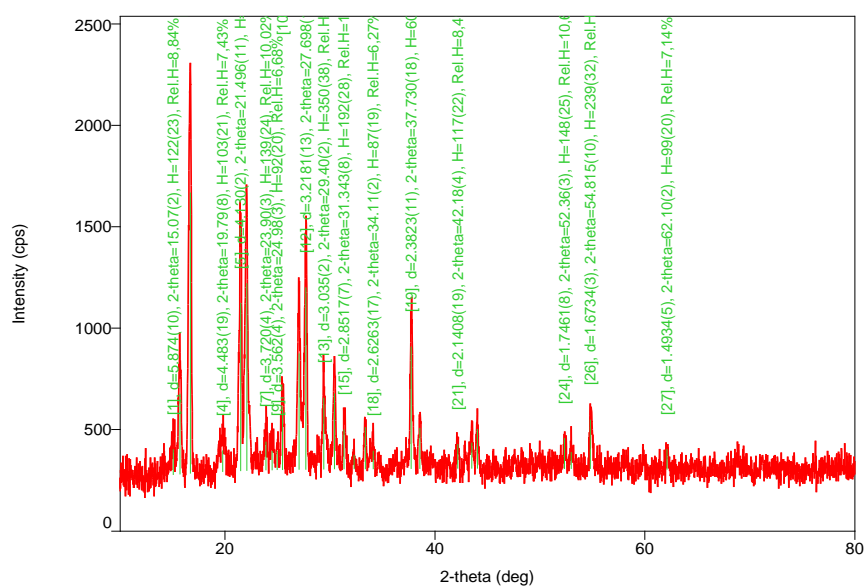


Fig.III.5.a : Le diffractogramme DRX du liquide ionique synthétisé méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$)

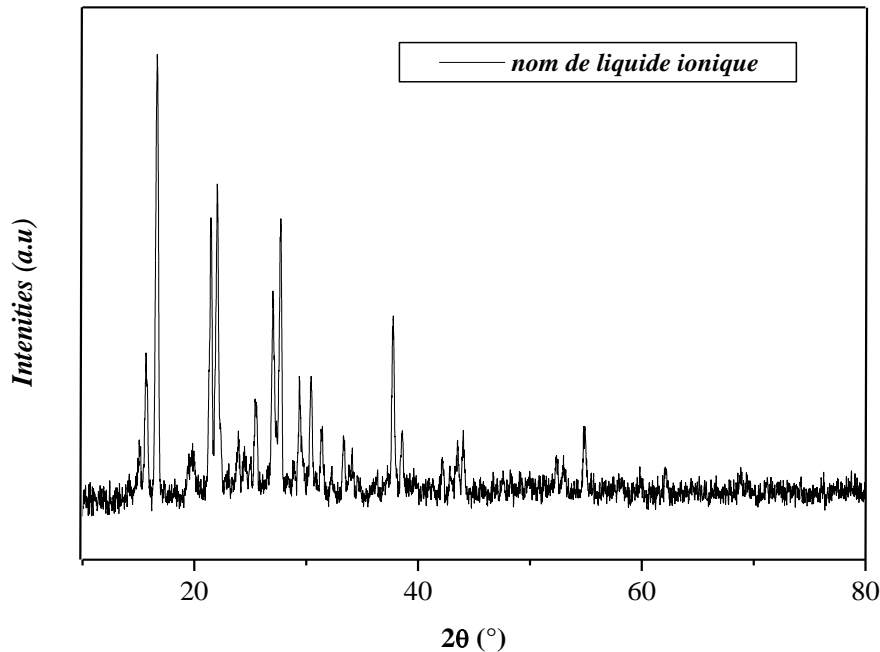


Figure III.5.b : Les spectres du DRX de liquide ionique [méthylène bis-méthyle imidazolium] après filtration des signaux

D'après les diffractogrammes, le modèle DRX du méthylène bis-méthyle imidazolium montre des positions de pics intense à des valeurs situées à $2\theta \approx 15,07, 19,97, 21,49, 23,90, 24,98, 27,69, 29,40, 31,34, 33,11, 37,73, 42,18, 52,36, 54,81, 62,10$.

Les signaux de pic faibles observés dans le diagramme DRX suggèrent que l'échantillon est dans un état peu cristallin avec seulement une forme cristalline à courte portée [8].

La structure cristalline de liquide ionique dicationique (LID) méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) dans le cas de la synthèse, semble être la même avec une température inférieur ou égale $80^\circ C$, la durée de synthèse et la concentration initiale du milieu contenant l'anion utilisé.

Le faible degré de cristallinité du méthylène bis-méthyle imidazolium peut être attribué à la formation des impuretés pendant la réaction et des résidus après filtration.

Comme la vitesse de réaction était élevée, provoquant la formation d'un grand nombre de noyaux en très peu de temps et laissant les cristaux croître de manière inadéquate, le produit obtenu était donc peu cristallin [9]. On peut voir que les quatre pics de diffraction élargis (14-34 et 45-72 comptes de surface) sont une forte indication des nanocristaux dans le méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) [10,11] et la taille moyenne des particules peut être estimée en utilisant l'équation de Scherrer, exprimée par l'équation (2) comme suit :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \times \cos\theta} \dots\dots\dots(III.7)$$

où :

D : est la taille moyenne des particules (nm).

L : est la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm)

θ : est l'angle au maximum du pic.

β : est la largeur du pic à mi-hauteur (pic FWHM).

Les tailles moyennes calculées en fonction des pics de diffraction sont avérées être de 2,8 et 4,4 nm, respectivement.

III.7. Etude des propriétés diélectrique du liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium :

III.7.1. L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence :

Les mesures de la conductivité ont fourni une base pour comprendre la pureté du solvant, la force ionique relative, la cinétique de dissolution et l'équilibre pour les sels partiellement solubles [10]. Les systèmes électrolytiques à base de solvants organiques ayant une faible conductivité (jusqu'à $\sim 10 \text{ mS.cm}^{-1}$) par rapport les liquides ioniques monocationiques [11]. A des températures élevées ($\sim 200^\circ\text{C}$), une conductivité de 100 mS.cm^{-1} peut être atteinte pour quelques systèmes [12-13].

Les liquides ioniques dicationiques possèdent des conductivités meilleures que les liquides ioniques monocationiques [15]. De plus, il a été démontré que la conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités [12,13]. Les ions volumineux constituants des (LIDs) (chaque cation associé par un anion), par exemple $[2\text{I}^+]$, réduisent la mobilité de l'ion, ce qui amène à la diminution des conductivités.

Nous avons reporté l'évolution de la conductivité ($\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$) en fonction de la fréquence à température ambiante. La dépendance en fréquence de la partie réelle $\sigma(f)$ du composé de méthylène bis-méthyle imidazolium est illustrée sur la (Figure III.3).

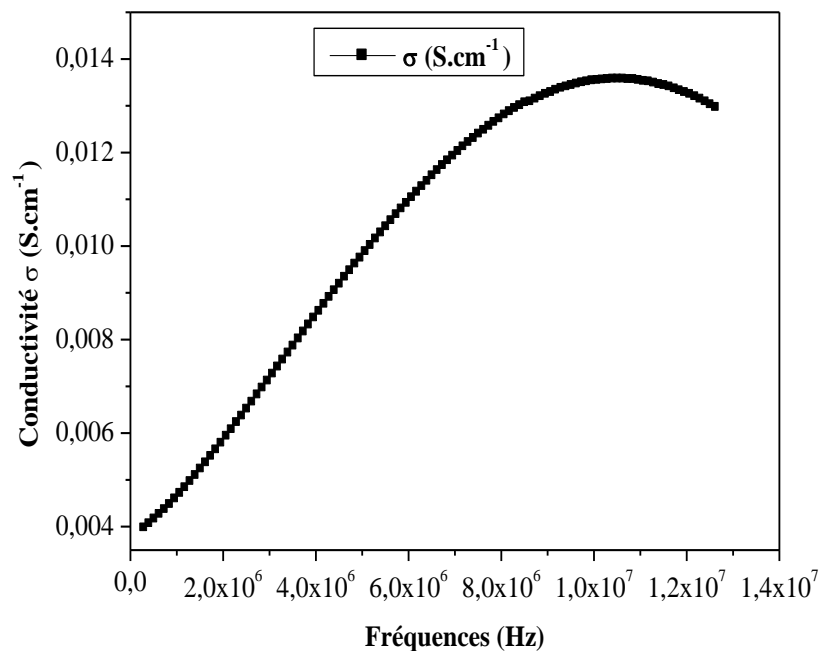


Fig.III.6 : Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence à température Ambiante du de méthylène bis-méthyle imidazolium

On remarque que la conductivité du (LIDs) de méthylène bis-méthyle imidazolium à basse fréquence est faible, Il est évident que la polarisation du charge reste à commencer. Pour des basses fréquences le liquide ionique doit donc montrer une conductivité non négligeable même à l'état solide.

En revanche, la conductivité augmente en fonction de la fréquence jusqu'à une valeur limite de $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ à température ambiante. Lorsqu'on s'approche de la fréquence de transition, la conductivité croît fortement. C'est une propriété unique et importante à l'égard des applications pratiques dans les dispositifs solides. A priori, il est évident de dire que le mécanisme de conduction par saut (hopping) peut jouer un rôle dans les phénomènes de polarisation diélectrique.

Lorsque la fréquence atteint une valeur $\geq 10^{+7} \text{ Hz}$ on remarque qu'il y a une diminution dans la conductivité à cause que toutes les charges (anions) sont transportées vers le circuit de notre dispositif de mesure.

En effet, certains auteurs considèrent que le transport de charges, dans ce type des matériaux, participe uniquement au courant de conduction.

III.7.2. Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la fréquence

Une particule diélectrique lorsqu'elles subissent une polarisation et une force nette, les cellules réagissent en s'éloignant des champs électriques puissants. La conductivité est une mesure de la capacité à conduire un champ électrique tandis que la permittivité est une mesure de la capacité à transmettre un champ électrique.

L'évolution de la partie réelle de permittivité (ϵ') en fonction de la fréquence à la température ambiante donnée sur la figure III.4.

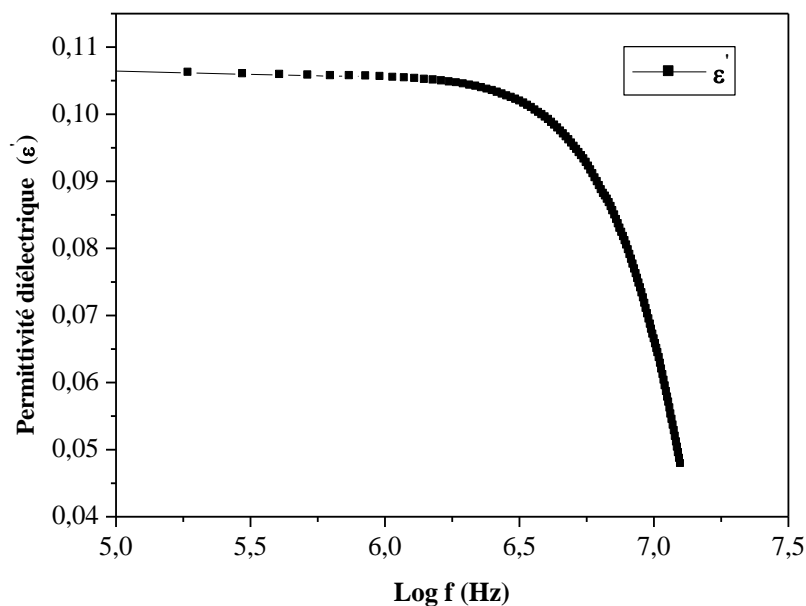


Fig.III.7 : Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') en fonction de la fréquence

Dans le domaine de la basse fréquence $\text{Log } f(\text{Hz}) \leq 6.5$, on observe une légère diminution de la permittivité diélectrique (ϵ') avec l'augmentation de la fréquence, est convergent vers une valeur constante de (ϵ'), quelle que soit la fréquence appliquée. Contrairement aux liquides monocationiques, la valeur (ϵ') est fortement diminués aux basses fréquences. Ce résultat est probablement révélateur de processus de polarisation rapides.

D'autre part, les valeurs élevées de la permittivité (ϵ') de liquides ionique dicationique de méthylène bis-méthyle imidazolium, obtenues dans la gamme des basses fréquences, sont attribuées au phénomène de polarisation des électrodes résultant de l'accumulation d'ions à proximité des électrodes. Ont étudiés l'effet de polarisation des électrodes. Ils ont montré que cette dernière est principalement due à la formation d'une charge d'espace dans le liquide ionique qui ce piège à l'interface entre les électrodes. Krause et al. ou encore Nakamura et al. ont abouti au même résultat [14-17].

Dans l'haute fréquence $\text{Log } f(\text{Hz}) \geq 6,5$, une diminution rapide de la permittivité (ϵ') est observé dans le cas de de méthylène bis-méthyle imidazolium. Les résultats obtenus montrent que dans cette gamme de fréquence, les dipôles sont figés à cause de la contrainte du champ appliqué. Les dipôles ne peuvent pas s'orienter avec le champ électrique et donc ne peuvent pas participer à la polarisation.

III.7.3. Evolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence

La variation de la perte diélectrique (ϵ'') à température ambiante en fonction de la fréquence de liquide ionique de méthylène bis-méthyle imidazolium est observée sur la (Figure III.5).

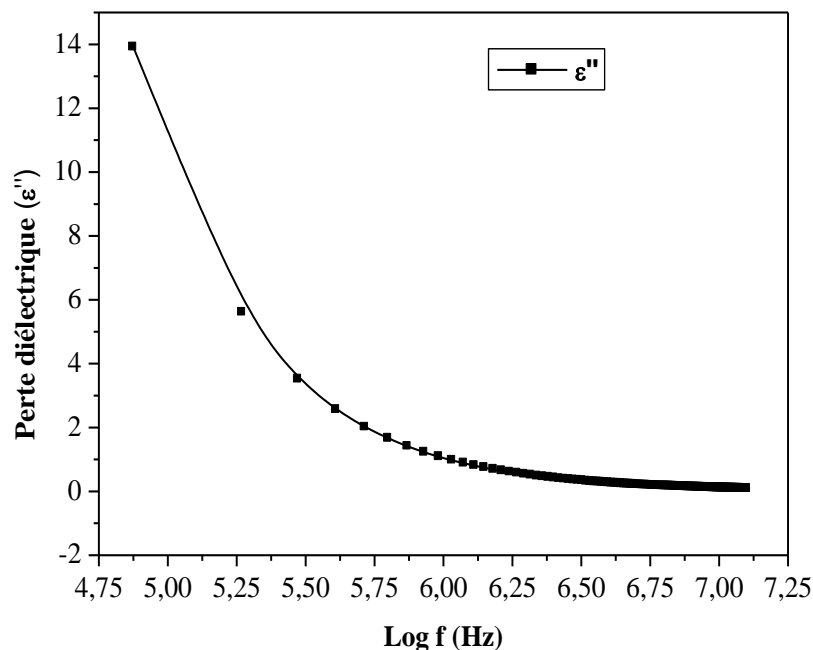


Fig.III.8 : L'évolution de la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence

D'après la courbe, on observe que le maximum de la perte diélectrique (ϵ'') est obtenue à une fréquence plus basse, cette perte diélectrique (ϵ'') décroît avec l'augmentation de la fréquence et atteindre une valeur constante dans une plage de fréquences plus élevée similaire à celle des matériaux polaires [18,19].

La diminution de la valeur de la perte diélectrique (ϵ'') pourrait être dû au fait que les dipôles ne sont pas capables de suivre la variation de champ à des fréquences plus élevées et également à des effets de polarisation [20,21].

Ceci influence à son tour la dynamique des ions de liquide ionique de méthylène bis-méthyle imidazolium et donc le comportement diélectrique. La région de basse fréquence apparaît en raison de la contribution de l'accumulation de charge à l'interface électrode-électrolyte.

À des fréquences plus élevées, l'inversion périodique du champ électrique se produit si rapidement qu'il n'y a pas de diffusion d'ions en excès dans la direction du champ. Il a été observé que la perte diélectrique diminue avec une fréquence croissante dans ce liquide ionique dicationnique à base d'imidazolium. La valeur la plus élevée de la perte diélectrique (ϵ'') indique le stockage des porteurs de charge.

À titre d'exemple prototypique pour les liquides ioniques à l'état solide [22-24], la visualisation dans la perte diélectrique (ϵ'') révèle une divergence de la perte ohmique. Des processus de relaxation distincts ne deviennent visibles que dans le spectre corrigé en conductance. Dans le cas le plus simple, la relaxation diélectrique est exponentielle dans le domaine temporel, comme par exemple prédit par le mode de Debye bien connu de la dynamique de réorientation diffusive. La relaxation exponentielle est communément appelée « processus de Debye » [25,26].

III.7.4. Comparaison entre les parties réelle et imaginaire (ϵ') et (ϵ'') obtenues dans le de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$) :

Les résultats des permittivités (partie réelle et imaginaire) montrent que la décroissance de (ϵ') et dans le signal de perte diélectrique (ϵ'') sont faiblement élargis. Pour les liquides ioniques à l'état solide, un tel élargissement n'est pas typique. Une autre particularité des spectres diélectriques des liquides ioniques concerne l'existence de processus à haute fréquence prononcés.

Pour $f \rightarrow \infty$, la dynamique intermoléculaire cesse, mais la dispersion diélectrique est toujours affectée par des contributions intramoléculaires non relaxantes, principalement dues à la polarisabilité des ions ont montré que les polarisabilités ioniques calculées sont bien corrélées avec l'indice de réfraction optique de l'échantillon (n), de sorte que dans le cas des liquides ioniques dicationnique, la contribution à la polarisabilité ne diffère pas substantiellement de celle du solvant organique à l'état solide [27].

III.8. Conclusion :

Le liquide ionique dicationnique basé sur de méthylène bis-méthyle imidazolium $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$ a été synthétisé avec succès.

Les investigations thermiques ont révélé que les points de fusion étaient légèrement supérieurs à 100 °C, ce qui peut être intéressant pour les applications d'électrolyte solide.

L'étude diélectrique de ce liquide ionique méthylène bis-méthyle imidazolium $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$ montre que les valeurs élevées de la partie réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') de la permittivité diélectrique, obtenues dans le domaine des basses fréquences, sont attribuées au phénomène de polarisation des électrodes se produisant à la suite d'une accumulation d'ions à proximité des électrodes.

La conductivité électrique augmente avec la fréquence appliquée jusqu'à une valeur limite de $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ à température ambiante. Lorsque la fréquence atteint une valeur $\geq 10^7 \text{ Hz}$ on remarque qu'il y a une diminution dans la conductivité à cause que toutes les charges (anions) sont transportées vers le circuit de notre dispositif de mesure.

III.9. Références bibliographiques

- [1]. Deetlefs, M.; Seddon, K. "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation", Article, R., Green Chem., 5(2003), 181-186.
- [2]. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids", article, J., Chem. Commun., (1992), 965-967.
- [3]. Lee, S. G. "Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications", article, Chem. Commun., (2006), 1049-1063.
- [4]. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. "Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts", article, J. Org. Chem., 50, (1986), 480-483.
- [5]. Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K., "RETURN TO ISSUEPREVARTICLENEXT Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution", article, J. Am. Chem. Soc. 126, (2004), 4366-4374.
- [6]. Maton, C.; De Vos, N.; Stevens, C. V. « Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools », article, Chem. Soc. Rev. 42, (2013), 5963-5977.
- [7]. KADARI Mohamed, BELARBI Elhabib, "Électrolyte hybride à base de liquide ionique et de nanoparticules métalliques", thèse de doctorat, université de tiaret, (2018), 100.
- [8]. Carmichael, A. J.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R. "Molecular layering and local order in thin films of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids using X-ray reflectivity", article, Molecular Physics, 99, (2001), 795-800.
- [9]. Noujeim, N.; Leclercq, L.; Schmitzer, A. R., Curr. "Imidazolium cations in organic chemistry: From chemzymes to supramolecular building blocs", article, Org. Chem. 14, (2010), 1500-1516.
- [10]. L. A. Dissado, R. M. Hill, "Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials", article, J. Chem Soc Faraday Transactions II., 80, (1984), 291-319.
- [11]. Mr. NACEUR Amine, "Synthèse et caractérisation d'un liquide ionique à base d'imidazolium pour différentes applications", mémoire de mater, (2020), 63.
- [12]. A. K. Jonscher, «Dielectric Relaxation in Solids », London: Chelsea Dielectric, (1983), 32.
- [13] P. Debye, Polar Molecules, New York: Dover., (1929).
- [14]. K. S. Cole, R. H. Cole, « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics », article, J. Chem. Phy., 9, (1941), 341.

- [15]. Hesse, C. L. "Advances in Molten Salt Chemistry: Room Temperature molten Salts Systems", article, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 5,(1983),185-230.
- [16]. Pattenden, G. « Synthetic studies with natural oxazoles and thiazoles », article J. Heterocycl. Chem.29,(1992),607-618,
- [17]. Bogdal, Pielichowski, J.; Jaskt, K. « Remarkable Fast N-Alkylation of Azaheterocycles Under Microwave Irradiation in Dry Media », article , J Heterocycles, , 45,(1997), 715-722.
- [18]. N. Zouzou, « Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure », Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier., (2002).
- [19] P. Debye , *Polar Molecules*, New York: Dover., (1929).
- [20] Kiyomori, A.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. « An efficient copper-catalyzed coupling of aryl halides with imidazoles »,article ,Tetrahedron Lett. 40. (1999), 2657–2660.
- [21] Ulibarri, G.; Choret, N.; Bigg, D. C. H," Activation of Imidazolides Using Methyl Trifluoromethanesulfonate: A Convenient Method for the Preparation of Hindered Esters and Amides ".article, Synthesis, 11,(1996),1286-1288.
- [22] R. Buchner, G. T. Hefter, P. M. May," Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions ",article,*J. Phys. Chem. A.*, 103,(1999), 1-9.
- [23] R. Buchner, T. Chen, G. T. Hefter," Complexity in "Simple" Electrolyte Solutions: Ion Pairing in MgSO₄(aq) ",article, *J. Phys. Chem. B*, 108,(2004), 2365-2375.
- [24] A. Triolo, O. Russina, J. Bleif, H. Di Cola, E," Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids ".article, *J. Phys. Chem.* , 111,(2007), 4641-4644.
- [25] Y. Segui, «*Diélectriques, Courants de conduction* », article,Techniques de l'Ingénieur , 1,(2000),2301.
- [26] A.R. Von Hippel, « *Les diélectriques et leurs applications* » ,(1961), 439.
- [27] J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina and D. R. MacFarlane , « Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids »,article, Phys-Chem and Chem-Phys , 12 , (2010), 10341-10347

Conclusion générale

Conclusion générale

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

La compréhension des propriétés électrique et diélectriques (transition vitreuse, la mesure de conductivité et l'étude des mécanismes de transport des charges) dans les liquides ioniques est un point important pour optimiser les performances de ces systèmes.

Dans la première partie, on a fait une synthèse d'un liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium à base de dérivé d'imidazolium. La connaissance des réactions chimiques se produisant pendant la synthèse de ce liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$), y compris les procédures de purification, donnent un aperçu des impuretés possibles. La réaction cette synthèse a été réalisée en deux étapes:

- Réaction de quaternisation
- Réaction d'échange d'anion

L'analyse cristallographique montre que le liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^{2+}][2I^-]$) possède une phase plus cristalline que celle du monocationiques. (Jared L. et al. 2005) montrent que la structure cristalline de liquides ionique dicationique indique que le dication peut adopter la conformation différente dans le cristal, résultant en une grande flexibilité du cation et la possibilité de former de nombreux polymorphes.

Les propriétés diélectriques telles que la constante diélectrique (ϵ'), la perte diélectrique (ϵ'') et la conductivité (σ) ont été déterminés pour le liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$) en fonction de la fréquence à température ambiante et fait l'objet de deuxième partie.

Puisque la conductivité est la propriété la plus essentielle pour tout électrolyte ionique, nous avons effectué des mesures diélectriques en fonction de la fréquence, sur notre liquide ionique dicationique. D'après les mesures, pour les fréquences basses, nous avons montré que les phénomènes de relaxation attribués aux effets d'interface et à la polarisation d'orientation sont très présents, cela implique que les molécules constituant les deux cations ont des structures asymétriques, donc ils possèdent des moments dipolaires permanents. On peut dire que la conductivité ionique de ce liquide ionique est bien meilleur puisque le phénomène de la polarisation interfaciale est très présent dans les deux cations.

Conclusion générale

Pour les mesures diélectriques de la partie réelle (ϵ') et la partie imaginaire (ϵ'') des permittivités en fonction de la fréquence à température ambiante de notre liquide ionique dicationique méthylène bis-méthyl imidazolium ($[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^{2+}][2\text{I}^-]$), montrent que les valeurs élevées des permittivités obtenues dans la gamme des basses fréquences, sont attribuées au phénomène de polarisation des électrodes résultant d'une accumulation d'ions à proximité des électrodes est vu l'apparition du phénomène de conduction.

Ionic liquids are compounds mainly used as solvents in many fields of chemistry such as electrochemistry or separation techniques. Dicationic ionic liquids (DILs), a subset of the ionic liquid (ILs) family, have received increasing interest in recent years, and the range of applications in which they are studied is constantly expanding.

One of the crucial properties for solvent solvation adaptation is usually expressed by polarity and can be measured by the value of the dielectric constant (ϵ). For this reason, this work presents a new approach which allows to find a relation between the structural characteristics and the value of the dielectric constant (ϵ). The evolution of dielectric properties by impedance spectroscopy as a function of the frequency at an ambient temperature of (name and symbol of ionic liquid), made it possible to identify the different charge carrier transitions by the dielectric response. This is very important for understanding the behavior of charge carriers in this material. The crystallinity of DILs (name and symbol of ionic liquid) synthesized was characterized by (DRX) allowing to understand the influence of the structure on their property as a crystalline material. For some of these compounds, a possible new application was investigated, namely their use as hydrogen bond acceptors (HBA) of deep eutectic mixtures, again showing significant structural effects.

السوائل الأيونية هي مركبات تستخدم بشكل أساسي كمذيبات في العديد من مجالات الكيمياء مثل الكيمياء الكهربائية أو تقنيات الفصل. لقد حظيت السوائل الأيونية الكاتيونية ، وهي مجموعة فرعية من عائلة السوائل الأيونية ، باهتمام متزايد في السنوات الأخيرة ، ويتوسع نطاق التطبيقات التي تمت دراستها باستمرار. عادة ما يتم التعبير عن إحدى الخصائص الحاسمة للتكيف مع المذيبات عن طريق القطبية ويمكن قياسها بقيمة ثابت العزل. لهذا السبب ، يقدم هذا العمل نهجًا جديدًا يسمح بإيجاد علاقة بين الخصائص الهيكلية وقيمة ثابت العزل إن تطور الخصائص العازلة بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة كدالة للتردد في درجة حرارة الغرفة لميثيلين ثنائي ميثيل إيميدازوليوم ، جعل من الممكن تحديد انتقالات حامل الشحنة المختلفة من خلال استجابة العزل الكهربائي. هذا مهم جدًا لفهم سلوك ناقلات الشحن في هذه المادة . تميزت تبلور الميثيلين ثنائي الميثيل إيميدازوليوم المركب مما يسمح بفهم تأثير الهيكل على خصائصها كمادة بلورية. بالنسبة لبعض هذه المركبات ، تم التحقيق في تطبيق (DRX) بـ لخلائط سهلة الانصهار ، تظهر مرة أخرى تأثيرات هيكلية كبيرة. جديد محتمل ، ألا وهو استخدامها كمقدمات رابطة الهيدروجين

Les liquides ioniques sont des composés principalement utilisés comme solvants dans de nombreux domaines de la chimie tels que l'électrochimie ou les techniques de séparation. Les liquides ioniques dicationiques (LID), un sous-ensemble de la famille des liquides ioniques (LI), ont suscité un intérêt croissant ces dernières années, et la gamme d'applications dans lesquelles ils sont étudiés est en constante expansion.

L'une des propriétés cruciales pour l'adaptation de solvation du solvant est généralement exprimée par la polarité et peut être mesurée par la valeur de la constante diélectrique (ϵ). Pour cette raison, ce travail présente une nouvelle approche qui permet de trouver une relation entre les caractéristiques structurales et la valeur de la constante diélectrique (ϵ). L'évolution des propriétés diélectriques par spectroscopie d'impédance en fonction de la fréquence à une température ambiante de méthylène bis-méthyle imidazolium, ont permis d'identifier les différentes transitions de porteur de charge par la réponse diélectrique. Cela est très important quant à la compréhension du comportement des porteurs de charges dans ce matériau. La cristallinité de LID méthylène bis-méthyle imidazolium synthétisé a été caractérisé par (DRX) permettant de comprendre l'influence de la structure sur leur propriété comme un matériau cristallin. Pour certains de ces composés, une nouvelle application possible a été étudiée, à savoir leur utilisation comme accepteurs de liaisons hydrogène (HBA) de mélanges eutectiques profonds, montrant à nouveau des effets structuraux significatifs.