



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. BENABDALLAH Kheira
M^{elle}. BENABDALLAH Nacira

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Organique

Thème :

**Étude diélectrique des liquides ioniques à base
d'imidazolium**

Soutenu le : 24/09/2020

Devant le jury:

Mr. KADARI Ahmed	Président	Pr	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Mr. BENABDELLAH Abdelkader	Examineur	MCA	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Mr. DEBDAB Mansour	Encadreur	Pr	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu pour nous avoir donné la santé, le courage et patience pour achever ce modeste travail.

*Nous exprimons nos remerciements les plus sincères au Professeur **Mansour Debdab** pour nous avoir offert la chance de travailler sous sa direction.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à monsieur **Kadari Ahmed** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury et à monsieur **Benabdellah Abdelkader** qui a accepté d'examiner notre modeste travail.*

*Nous adressons également nos remerciements les plus vifs à monsieur **Belarbi El- Habib** qui nous a apporté de l'aide tout au long de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à monsieur **Dahou Benabdallah** et à monsieur **Chadli Hadj** pour le temps précieux qu'ils nous ont accordé et pour les conseils qu'ils nous ont prodigués.*

Nous exprimons toute notre reconnaissance à tous les enseignants du département de chimie pour les efforts immenses qu'ils ont fournis durant cette année et à toutes les personnes qui nous ont aidé de près ou loin.

Nacira & Kheira Benabdallah

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à tous ceux qui nous sont chères : nos parents qui n'ont ménagé aucun effort pour nous soutenir et encourager durant nos études « Merci nos chers parents nous n'oublierons jamais vos sacrifices », à notre famille qui a été toujours derrière nous juste pour nous guider, nos frères et sœurs et finalement à tous les amis(es) qui nous aiment :« Merci à vous »

Sommaire

Liste des Tableaux.....	I
Liste des Figures.....	II
Liste des Abréviations et des Symbole.....	III
Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	02

Chapitre I : Étude bibliographique sur les liquides ioniques

I.1.Introduction.....	03
I.2.Définition.....	03
I.3.Historique des liquides ioniques.....	04
I.4. Structure des liquides ioniques	05
I.4.1. Nomenclature et acronymes des LIs.....	07
I.5. Propriétés physico-chimiques des LIs.....	08
I.5.1. La densité.....	08
I.5.2. Le point de fusion.....	09
I.5.3. La viscosité.....	10
I.5.4. Solubilité.....	11
I.5.5. La volatilité.....	12
I.5.6. La Polarité.....	12
I.5.7. Conductivité.....	13
I.5.8. La toxicité et biodégradabilité.....	14
I.5.9. Stabilité thermique.....	14
I.6. Relation structures-propriétés.....	15
Références bibliographiques.....	17

Chapitre II : synthèse et application bibliographique sur les liquides ioniques

II.1. Introduction.....	19
-------------------------	----

II.2. Synthèse des liquides ioniques.....	19
II.2.1. Réaction de quaternisation.....	19
II.2.2. Réaction d'échange d'anion.....	20
II. 3. Les liquides ioniques dicationiques.....	21
II.4. Synthèse des Liquides ioniques dicationiques.....	22
II.5. Purification et impureté des liquides ioniques.....	26
II.6. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dicationiques.....	27
II. 7. Applications des liquides ioniques dicationiques.....	29
II.8. Applications des liquides ioniques.....	30
II.8.1. Application des liquides ioniques en synthèse organique.....	31
II.8.1.a. Réaction de Diels-Alder.....	31
II.8.1.b. Oxydation des aldéhydes.....	32
II.8.1.c. Réaction de Wittig.....	32
II.8.1.d. couplage de Suzuki-Cross.....	33
II.8.1.e. Réaction de Biginelli.....	33
II.8.1.f. Estérification.....	34
II.8.1.g. Préparation des composés hétérocycliques.....	34
II.8.2. Application des liquides ioniques dans les procédés de séparation.....	34
II.8.2.a. la distillation extractive.....	34
II.8.2. b. L'extraction liquide-liquide.....	35
II.8.2.c. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	35
II.8.2.d. Microextraction en phase liquide (LPME).....	35
II.8.3. Application des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre.....	35
II.8.4. Application des liquides ioniques dans le domaine pharmaceutique.....	36

II.8.5. Application des liquides ioniques dans l'électrochimie.....	37
II.8.5.a. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les panneaux solaires.....	37
II.8.5.b. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les batteries.....	37
II.8.5.c. Les liquides ioniques dans les piles à combustible.....	38
II.8.5.d. Exemples des liquides ioniques comme électrolyte.....	38
Références bibliographiques.....	39

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Mesures diélectriques.....	44
III.1.1. Principe.....	44
III.2. La synthèse.....	44
III.2.1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium)	45
III.2.2. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)	45
III.3. Résultats et discussions.....	47
III.3.1. L'évolution conductivité en fonction de température à différentes fréquences pour Dic1.....	47
III.3.2. L'évolution conductivité en fonction de température à différentes fréquences pour mélange.....	48
III.3.3. Étude comparative entre Dic1 et Mélange.....	49
III.3.4. L'énergie d'activation.....	50
Références bibliographiques.....	56
Conclusion générale.....	57
Annexe.....	58

Liste des tableaux

Chapitre I : Étude bibliographique sur les liquides ioniques

Tableau.I.1. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums les anions.....	08
Tableau. I.2. Densité de quelque LIs.....	09
Tableau.I.3. Température de fusion de quelques liquides ioniques.....	10
Tableau.I.4. Viscosité de quelques liquides ioniques.....	10
Tableau.I.5. La Miscibilité dans l'eau et quelques solvant organiques de certains liquides ioniques.....	11
Tableau.I.6. La structure et la formule chimique de chaque liquide ionique qui ont une bonne conductivité ionique.....	13
Tableau. I. 7. La toxicité de quelques liquides ioniques.....	14
Tableau.I.8. Les valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques.....	15

Chapitre II : synthèse et application bibliographique sur les liquides ioniques

Tableau. II. 1. Les propriétés physicochimiques des LIDs synthétisés.....	29
--	----

Chapitre III : Partie expérimentale

Tableau.III.1. Les valeurs de la temperature maximale à différentes fréquences pour Dic1..	48
Tableau.III.2. Les valeurs de la temperature maximale à différentes fréquences pour le mélange.....	49
Tableau.III.3. Les valeurs de la temperature maximale et la conductivité à différentes fréquences pour Dic1 et mélange.....	49
Tableau.III.4. Valeurs des énergies d'activations pour Dic1.....	53
Tableau.III.5. Valeurs des énergies d'activations pour mélange.....	55
Tableau.III.6. Valeurs des énergies d'activations pour Dic1 et mélange.....	55

Liste des Figures

Chapitre I : Étude bibliographique sur les liquides ioniques

Figure I.1 : Cations des liquides ioniques les plus utilisés.....	03
Figure I.2 : Le sel d'heptachloroaluminate.....	04
Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques.....	05
Figure I.4 : Structure chimique des cations des Lis.....	06
Figure I.5 : Quelques exemples d'anions des LIs.....	07
Figure I.6 : Schéma représentatif d'imidazolium.....	07

Chapitre II : Synthèse et application bibliographique sur les liquides ioniques

Figure II.1 : Réaction de protonation de l'imidazole.....	20
Figure II.2 : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole....	20
Figure II.3 : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.....	20
Figure II.4 : Réaction d'échange de l'anion.....	21
Figure II. 5 : Classification et la structure des LIDs.....	22
Figure II. 6 : Synthèse de LIDs à base d'imidazolium (Réaction de quaternisation)	23
Figure II.7 : Réaction d'échange de l'anion.....	23
Figure II. 8 : Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales butyle ou méthyle.....	23
Figure II. 9 : Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales décyle.....	24
Figure II. 10 : Structure de LIDs dissymétriques à base d'imidazolium et d'ammonium.....	24
Figure II. 11 : Procédure générale pour la synthèse de liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques.....	25
Figure II. 12 : Voie de synthèse du sel de dichlorure [m-C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] Cl ₂ , MO micro-ondes.....	26
Figure II. 13 : Réactions de métathèse de [m-C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] X ₂ du LI dichlorure dicationiques.....	26

Figure II. 14 : Série des différentes LIDs synthétisés.....	28
Figure II.15 : Réaction d'Estérification dans LID.....	30
Figure II.16 : Réaction de Diels-Alder dans le LID.....	30
Figure II.17 : Diverses applications des liquides ioniques.....	31
Figure II.18 : Réaction de Diels-Alder.....	32
Figure II.19 : Réaction de Diels-Alder dans LIC.....	32
Figure II.20 : Réaction d'Oxydation des aldéhydes.....	32
Figure II.21 : Réaction de Wittig.....	33
Figure II.22 : Réaction de couplage de Suzuki-Cross.....	33
Figure II.23 : Réaction de Biginelli.....	33
Figure II.24 : Réaction d'Estérification.....	34
Figure II.25 : Réaction de la Préparation des composés hétérocycliques.....	34
Figure II.26 : Cycloaddition de CO ₂ en époxydes.....	36

Chapitre III : Partie expérimentale

Figure III.1 : Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium)	45
Figure III.2 : Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium).....	45
Figure III.3 : la structure chimique de Dic1.....	46
Figure III.4 : la structure chimique de mélange.....	46
Figure III.5 : Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821..	46
Figure III.6 : Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour Dic1	47
Figure III.7 : Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour mélange.....	48
Figure III.8: Représentation graphique de Variation de la conductivité de Dic1 et mélange en fonction de la température pour différentes fréquences ^{a)} 10KHz, ^{b)} 100 ?KHz.....	49

Figure III.9 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 100 ?Hz.....	51
Figure III.10 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 500 Hz.....	51
Figure III.11 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 1 KHz.....	52
Figure III.12 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 10 KHz.....	52
Figure III.13 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence fréquence 100 KHz.....	53
Figure III.14 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de mélange a fréquence 10 KHz.....	54
Figure III.15 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de mélange a fréquence 100 KHz.....	54

Liste des Abréviations

LIs : Liquides Ioniques

Cl/AlCl₃ : Chloroaluminates

NO₃⁻: nitrate

PF₆⁻ : hexafluorophosphate

BF₄⁻ : tétrafluoroborate

Tf⁻ : trifluorométhanesulfonate

(N(CN)₂⁻): dicyanamide

IM: Imidazole

EMIM : 1-éthyl-3-méthylimdazolium

BMIM : 1-butyl-3-méthylimdazolium

HMIM : 1-hexyl-3-méthylimdazolium

OMIM : 1-octyl-3-méthylimdazolium

DMIM : 1-décyl-3-méthylimdazolium

BBIM: 1,3-dibutyimdazolium

BMMIM: 1-butyl-2,3-diméthylimdazolium

[BMIM]⁺[PF₆⁻] : L'hexafluorophosphate de 1-butyl,3- méthylimidazolium

[BMIM]⁺[BF₄⁻] : Tétrafluoroborate de de 1-butyl,3-méthyl imidazolium

PM : partiellement miscible

M : miscible

I : immiscible

ACN : Acétonitrile

Acet : Acétone

THF : Tetrahydrofurane

EtOAc : Acétate d'éthyle

LIDs : liquides ioniques dicationiques

MO : micro-ondes.

LIC : liquide ionique chirale

NO₃⁻ : Nitrate

OTf: Triflate (trifluorométhanesulfonate)

LiNTf₂ : Bis(trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium

DMSO : diméthyle sulfoxyde

CMC : Concentration micellaire critique

(CF₃SO₂)₂N⁻ ou NTf₂⁻ ou Tf SI : Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide
CF₃SO₃⁻ : trifluorométhanesulfonate
DMF : N, N-Diméthylformamide
SILM : membrane liquide ionique supporté
CO₂Me : acétate
Na₂CO₂ : Carbonate de Sodium
GC : Chromatographie en phase gazeuse
LPME : Microextraction en phase liquide
HAP : hydrocarbures poly aromatiques
GES : gaz à effet de serre
[EMIM] [Cl] : Chlorure d'éthylméthylimidazolium
CF₃CO₂⁻ : Trifluoroacétate
HSO₄ : hydrogénosulfate
Pd (Pph₃)₄ : Tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0)

Liste des symboles

K : Kelvin
Hz : Hertz
E_a : Energie d'activation
K_B : Constante de Boltzmann
σ₀ : facteur pré-exponentiel
°C : Degré Celsius
Ω : ohm

*Partie
théorique*

Introduction
Générale

Introduction générale

Les liquides ioniques sont des sels fondus à température ambiante. La recherche sur ces produits a pris son essor ces dernières années à cause de leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes (bonne conductivité, bonne stabilité thermique et chimique, large fenêtre de potentiel et faible pression de vapeur). [1]

Les liquides ioniques sont de deux types : monocationiques et dicationiques, ce dernier type étant le plus important, car le nombre de combinaisons possibles entre cations et anions dans les liquides ioniques dicationiques (LIDs) est plus grand que dans les LIs monocationiques [2], ils ont de nombreuses applications surtout dans les batteries et les piles combustibles.

Le mémoire que nous présentons, comportera trois chapitres essentiels :

Chapitre I : Rappels bibliographiques sur les liquides ioniques et une large présentation sur leurs différentes propriétés (la conductivité, viscosité, toxicité...)

Chapitre II : La synthèse bibliographique des liquides ioniques monocationiques et dicationiques de dérivés imidazolium et leurs applications.

Chapitre III : Regroupe la partie expérimentale qui a été effectuée sur les propriétés diélectriques des LIDs (mesure de conductivité et calcul de l'énergie d'activation)

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés des LIDs dans le domaine de la conductivité.

Références bibliographiques

- [1] *B. Haddad*, these de doctorat : Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique, chimie, **2012**, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès., Algérie.
- [2] *M. Claros, H. R. Galleguillos, I. Brito, and T. A. Graber*, J. Chem. Engin., **2012**, 57, No. 8, 2147–2152.

Chapitre I

Étude

Bibliographique

Sur les liquides

ioniques

I.1. Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les recherches sur les liquides ioniques (LIs) ont été focalisées et augmentées d'une manière considérable. Cependant, on peut se demander pourquoi les liquides ioniques suscitent un tel engouement au sein de la communauté scientifique. La réponse se trouve dans la structure même de ces sels organiques. En effet, les liquides ioniques présentent un large choix de molécules contenant les sels organiques, ils possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques, certains entre eux sont également thermiquement et chimiquement stables, ils ont une pression de vapeur quasiment nulle et ils sont non inflammables. Les LIs peuvent être hydrophiles ou hydrophobes et présentant des points de fusion inférieurs à 100°C. Ils sont connus par leur bonne propriété de transfert thermique et leur haute conductivité. Les LIs ont un domaine d'application plus large, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie et la solvation. [1]

I.2. Définition

Les liquides ioniques sont des sels « sels fondus », « sels liquides organiques » ayant une température de fusion inférieure à 100°C, leurs interactions intermoléculaires se font entre (ion-ion). Les liquides ioniques sont formés par l'association d'un cation organique volumineux et dissymétrique et d'un anion organique ou inorganique. Les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution. [2]

Les chaînes alkyles les plus utilisées couramment sont : méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, et decyle.

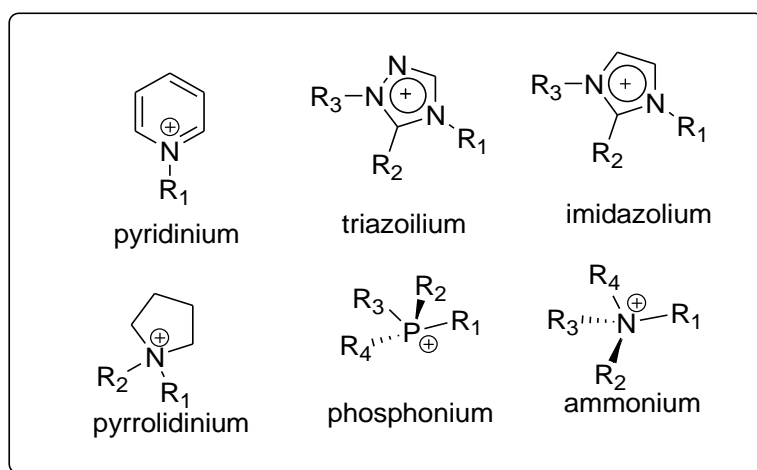


Figure 1.1 : Cations des liquides ioniques les plus utilisés

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été développée notamment des cations portant des groupements amines [3] alcools ou éthers, acides carboxyliques [4] ou

esters, thiols, vinyle et allyle , alcynes ou encore nitriles . Des cations chiraux ont également été synthétisés

I.3. Historique des liquides ioniques

Les liquides ioniques représentent une nouvelle classe de composés qui sont constitués entièrement d'ions appelés aussi sels fondus (molten salts), bien que ce terme soit archaïque et attribué en général aux sels métalliques tels que le chlorure de sodium NaCl.

La description du premier LI date du milieu du 19^{ème} siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ».

La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire [5], jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate.

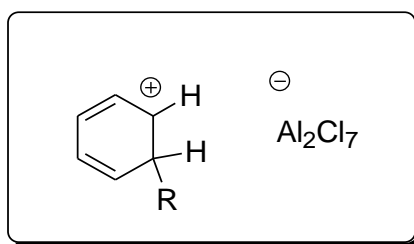


Figure I.2 : Le sel d'heptachloroaluminate

En 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs, un sel liquide de nitrate d'éthylammonium fut synthétisé par Walden et al. dont le point de fusion est de 12°C. En 1951, Hurley et al. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement d'électrodéposition de l'aluminium à basse température.

Durant les années 1970 et 1980, les liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Au milieu des années 1980, ce nouveau type de composés a été mis en œuvre comme solvant pour des synthèses organiques.

Depuis les années 1990 et jusqu'à maintenant, les liquides ioniques (LIs) sont devenus des composés incontournables dans des domaines variés tels que :

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

Pendant la dernière décennie, les liquides ioniques ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique. Actuellement encore, le nombre de publications et de brevets traitant des LI est en forte croissance et augmentent de façon exponentielle.

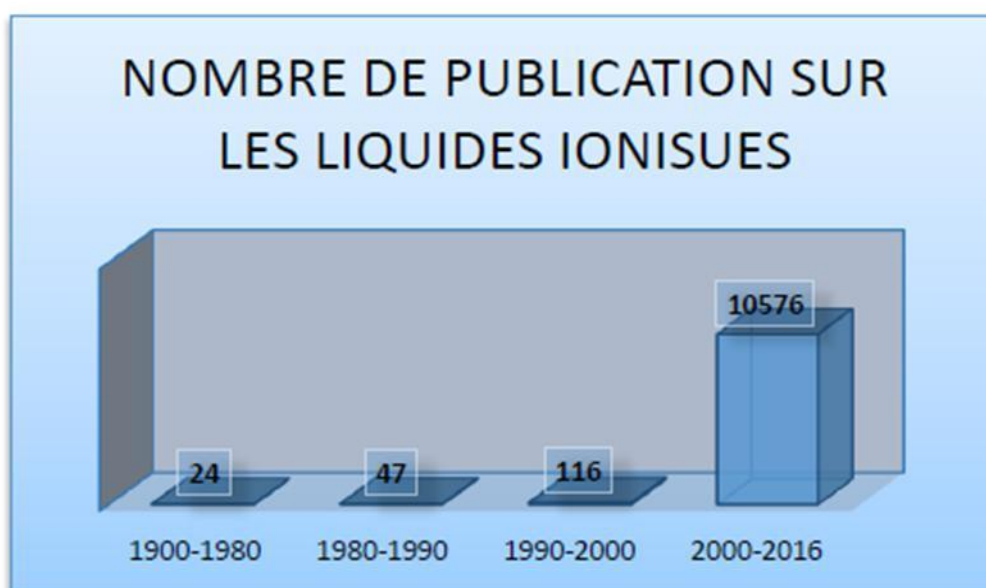


Figure I.3 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

En 2007, Yannis François mentionne dans sa thèse de doctorat qu'il existe à peu près cinq cent liquides ioniques, mais Seddon et al [6], ont estimé que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million.

I.4. Structure des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont formés par l'association de cation et d'anion, avec des variations de structures aussi bien au niveau des anions que des cations.

Les cations sont généralement organiques volumineux ; de faible symétrie. Parmi les cations les plus classiques, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium tandis que les

alkylpyrrolidiniums, alkylpyridiniums; alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

D'une façon générale, les liquides ioniques les plus répandus présentent des cations de type sulfonium, phosphonium, ammonium, pyrrolidinium, pyrazolinium, triazolium, oxazolium, thiazolium, pyridinium, et imidazolium.

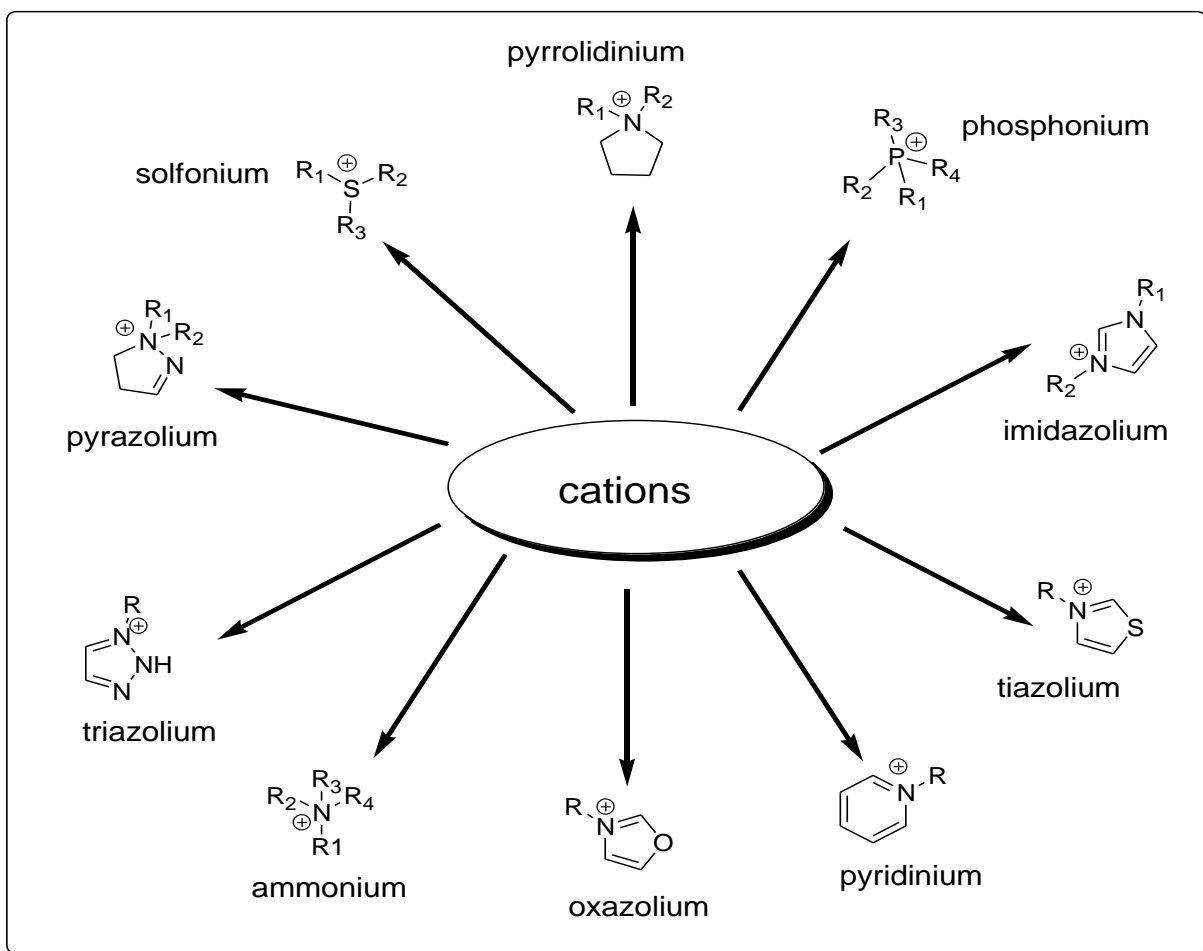


Figure I.4 : Structure chimique des cations des Lis.

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $Cl^-/AlCl_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis 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^-) ; ou enfin, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) (ou triflate), et l'anion dicyanamide ($N(CN)_2^-$). Les anions (BF_4^-) et (PF_6^-) sont très utilisés en chimie

organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides.

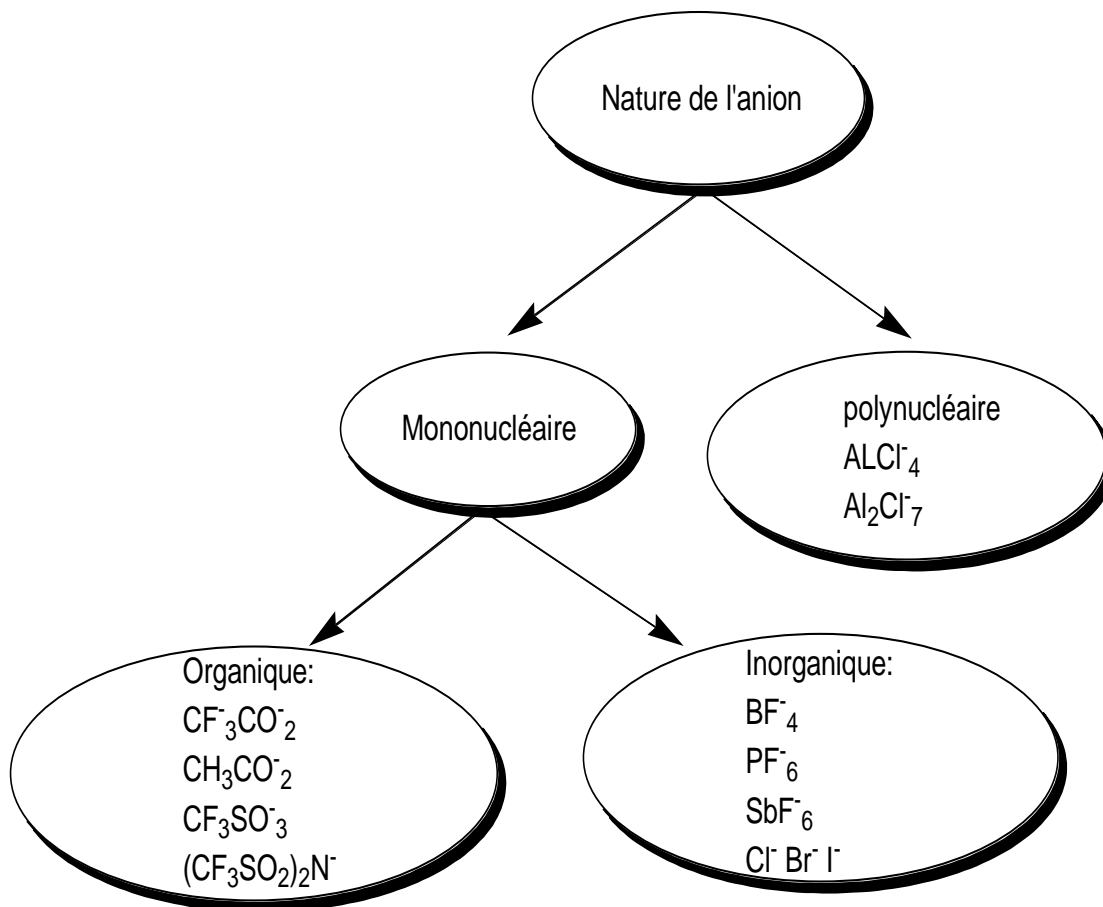


Figure I.5 : Quelques exemples d'anions des LI.

Les liquides ioniques à base d'imidazolium ont de fortes stabilités thermiques (> 400°C) et de faibles points de fusion, qui sont dues principalement à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline.

I.4.1. Nomenclature et acronymes des LI

La dénomination des cations imidazolium (R1, R2, R3, IM) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

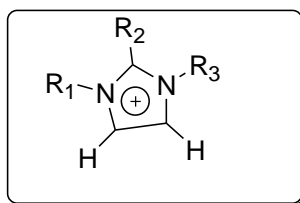


Figure I.6 : Schéma représentatif du cation imidazolium.

Nom du cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-3-méthylimdazolium	EMIM	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimdazolium	BMIM	CH ₃	H	C ₄ H ₉
1-hexyl-3-méthylimdazolium	HMIM	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃
1-octyl-3-méthylimdazolium	OMIM	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇
1-décyl-3-méthylimdazolium	DMIM	CH ₃	H	C ₁₀ H ₂₁
1,3-dibutylimdazolium	BBIM	C ₄ H ₉	H	C ₄ H ₉
1-butyl-2,3-diméthylimdazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

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

I.5. Propriétés physico-chimiques des LIs

Les LIs se sont ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les LIs présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LIs sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) [7].

I.5.1 La densité

Les LIs sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. La densité des LIs diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente [8]. Par contre la densité augmente toujours pour un même cation quand la masse molaire de l'anion associé augmente et cela selon l'ordre : Cl⁻ < CH₃SO₃⁻ ≈ BF₄⁻ < Tf₂N⁻. Tous ces effets semblent être liés à l'encombrement du cation et de l'anion. D'une manière générale, l'augmentation de la température induit une baisse de la densité.

Liquide ionique	Densité (g/ml)
[Bmim] [PF ₆ ⁻]	1.373 (30°C)
[Bmim] [BF ₄ ⁻]	1.24 (30°C)
[Bmim] [CF ₃ CO ₂]	1.209 (25°C)
[Bmim] [CF ₃ SO ₃]	1.290 (25°C)
[Bmim] [NTf ₂]	1.429 (20°C)
[Bmim] [Cl]	1.08 (25°C)
[Emim] [NTf ₂]	1.52 (25°C)
[Emim] [CF ₃ SO ₃]	1.39 (25°C)
[Emim] [CF ₃ CO ₂]	1.285 (25°C)
[Emim] [BF ₄]	1.24 (20°C)
[Hmim] [PF ₆]	1.29
[Hmim][NTf ₂]	1.37
[Omim][BF ₄]	1.08
[Omim][PF ₆]	1.37
[Omim][NTf ₂]	1.32

Tableau. I.2. Densité de quelque LIs.

I.5.2 Le point de fusion

Un sel fondu est défini comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. Parmi les principaux facteurs intervenant dans la température de fusion est la taille des ions (l'augmentation de la taille des ions entraîne une diminution de l'attraction coulombienne dans le sel donc diminution du point de fusion).

Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs influençant le point de fusion des LIs sont : la distribution de charges sur les ions, la possibilité de liaison hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Vander-Waals.

[9]

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

que certains résultats peuvent être critiqués du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

Les propriétés thermiques d'une série de liquides ioniques à base d'imidazolium, ont montré que les phénomènes de surfusion n'étaient pas rares, ce qui rend délicate la mesure exacte de la température de fusion. D'une façon générale, la température de fusion décroît quand l'asymétrie du cation imidazolium augmente. Le tableau.I.3 présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour des liquides ioniques à base d'imidazolium.

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 ₂	-3
1-hexyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-6
1-éthyl-3-méthylimidazolium PF ₆	62
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆	40
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆	11

Tableau.I.3. Température de fusion de quelques liquides ioniques [10],[11]

I.5.3. La viscosité

Les liquides ioniques ont des viscosités plus élevées que celles des solvants moléculaires les plus courants. En général, la viscosité des liquides ioniques dépend de leur interactions inter ioniques, telles que les forces coulombiennes, la liaison d'hydrogène et les interactions de van der Waals qui provoquent l'augmentation de la viscosité à cause de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. [12]

Liquide ionique	Viscosité (cP)
[Emim] [Tf ₂ N]	25
[Emim] [BF ₄]	66.5 (20 °C)
	37.7 (22 °C)
[Emim] [CH ₃ CO ₂]	160 (20 °C)

[Emim] [CF ₃ CO ₂]	35 (20 °C)
[Emim] [CF ₃ SO ₃]	45 (20 °C)
[Bmim] [I]	1110 (sec) (25 °C)
[Bmim] [BF ₄]	219 (sec) (25 °C)
[Bmim] [PF ₆]	207 (sec) (25 °C) 450 (sec) (25 °C) 275 (25 °C)
[Bmim] [Tf ₂ N]	52 (20 °C) 69 (sec) (25 °C) 42 (25 °C)
[Bmim] [CF ₃ CO ₂]	73 (20°C)
[Bmim] [CF ₃ SO ₃]	90 (20°C)
[Hmim] [Tf ₂ N]	≈ 60 (25 °C)
[Hmim] [PF ₆]	≈ 410 (25 °C) 585 (sec) (25 °C)

Tableau.I.4. Viscosité de quelques liquides ioniques

I.5.4. Solubilité

La solubilité des LIs dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium. [13]

Le tableau (I.5) représente la miscibilité dans l'eau et quelques solvant organiques de certaines liquides ioniques PM (partiellement miscible) M (miscible) ; I (immiscible) ; solvants : MeOH (Méthanol) ; ACN (Acétonitrile); Acet (Acétone) ; THF (Tetrahydrofurane) ; EtOAC (Acétate d'éthyle)

Liquide ionique		Solvant					
Cation (Imidazolium)	Anion	EAU	HMOH	ACN	THF	EtOAC	Acet
[C ₂ mim ⁺]	[PF ₆ ⁻]	M	M				M
	[CH ₃ SO ₃ ⁻]	M		M			M
	[CF ₃ CO ₂ ⁻]				M	PM	
	[TF ⁻]					M	M
	[NTf ₂ ⁻]	I	M	M			
[C ₄ mim ⁺]	[Cl ⁻]	M					

	[I ⁻]	M					
	[BF ₄ ⁻]	M	M			M	I
	[PF ₆ ⁻]	M	M				M
	[CH ₃ SO ₃ ⁻]	M		M			M
	[CF ₃ CO ₂ ⁻]				M	M	
	[Tf ⁻]	I	M	M			
	[NTf ₂ ⁻]	I	M	M			
Ammonium							
	NH ₃ (C ₂)NO ₃ ⁻	M	M	M	M	M	
	NH ₃ (N-C ₃)NO ₃ ⁻	M	M	M	M		
	N(N-C ₄) ₃ NO ₃ ⁻	PM	M	M	M		
	NH ₂ (N-C ₃) ₂ SCN ⁻	M	M	M	M		
	NH ₂ (N-C ₄)SCN ⁻	M	M	M	M		

Tableau.I.5. La miscibilité dans l'eau et quelques solvant organiques de certains liquides ioniques

I.5.5. La volatilité

Les liquides ioniques sont des solvants dont la pression de vapeur saturante est négligeable à température ambiante. Cela permet de les recycler facilement en distillant les autres produits directement à partir du mélange. Cependant cette pression de vapeur saturante est négligeable, et non nulle. Ainsi, dans certains cas précis, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très faible pression et très haute température. Ces cas sont extrêmement rares et la majorité des liquides ioniques se dégradent au chauffage avant de pouvoir être distillé. [14]

I.5.6. La Polarité

Les propriétés solvatantes des liquides ioniques ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse.

En général, ces sels ioniques peuvent être considérés comme des phases polaires et leurs propriétés de solvatation sont déterminées par la labilité du sel à agir comme un donneur ou un accepteur de liaison hydrogène, ainsi que par le degré de localisation de la charge dans les anions. Cependant, l'augmentation de la longueur de la chaîne des alkyles sur les cations et les anions accentue la lipophilie des liquides ioniques. [15] [16]

I.5.7. Conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique (généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m⁻¹), qui est liée à la variation de la taille des anions et les cations ; lorsque la taille de l'anion augmente la conductivité augmente par contre elle diminue par l'augmentation de la taille de cation.

Une nouvelle étude a permis de constater que parmi 500 liquides ioniques en trouvent 8 liquides de bonne conductivité ionique (**Tableau.I.6**). La structure et la formule chimique pour chaque liquide ionique de telle façon que la valeur de la conductivité des trois premiers liquides ioniques sont des valeurs prédites. [17]

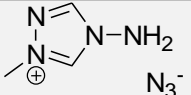
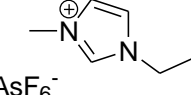
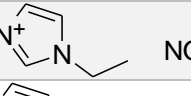
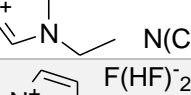
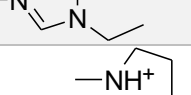
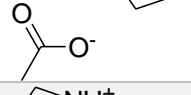
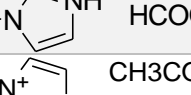
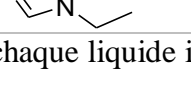
Liquide ionique	Abréviation	Structure chimique	Conductivité (S/m)
1-méthyl-4-amino-1,2,4 triazolium azide	[MeNH ₂ Taz] N ₃		1.482
1-ethyl-3-méthylimidazolium Hexafluoroarsenate	[EMIM][AsF ₆]		1.26
1-ethyl-3-méthylimidazolium Nitrate	[EMIM][NO ₃]		1.459
1-ethyl-3-méthylimidazolium Dicyanoamide	[EMIM][dca]		2.7
1-ethyl-3-méthylimidazolium Hydrofluoride	[EMIM][F(HF) _{2,3}]		12
N-méthyl pyrrolidinium formate	[HMPY][HCOO]		2
1-méthylimidazolium formate	[MIM][HCOO]		2
1-ethyl-3-méthylimidazolium Acétate	[EMIM][OAc]		1.62

Tableau.I.6. La structure et la formule chimique de chaque liquide ionique ayant une bonne conductivité ionique

I.5.8. La toxicité et biodégradabilité

La toxicité des LIs est l'un des paramètres les plus importants comptes tenus de leurs applications pratiques à l'échelle industrielle [18][19]. La toxicité des LIs constitués du cation alkyimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [20]. Le caractère toxique des LIs est relié à leur hydrophobicité [21]. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium [20]. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion NTf_2^- ont un impact toxicologique sur l'environnement [20].

	BMIM Cl	EMIM EtOSO ₃	MTEOA MeOSO ₃
Toxicité orale aiguë	Toxique	Pas dangereux	Pas dangereux
Irritation de la peau	Irritant	Non irritant	Non irritant
Irritant oculaire	Irritant	Non irritant	Non irritant
Sensibilisation	Non sensibilisant	Non sensibilisant	Non sensibilisant
Mutagenicité	Non mutagénitique	Non mutagénitique	Non mutagénitique
Dégradabilité biologique	Pas facilement dégradable	Pas facilement dégradable	Facilement biodégradable
Toxicité pour les daphnies	Auto-toxique	Vraiment pas nocif	Vraiment pas nocif
Toxicité pour le poisson	Vraiment pas nocif	-----	Vraiment pas nocif

Tableau. I. 7. La toxicité de quelques liquides ioniques

I.5.9. Stabilité thermique

La stabilité thermique des liquides ioniques est déterminée par l'analyse Thermogravimétrique (ATG). [22] 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 [23]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles

interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [11].

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
[Emim] [Cl]	285 (sec)
[Emim] [BF ₄]	391
Emim] [Tf ₂ N]	417
	455(sec)
[Bmim] [Cl]	254(sec)
[Bmim] [BF ₄]	403 (sec)
[Bmim] [PF ₆]	349
[Bmim] [Tf ₂ N]	400/439(sec)
[Hmim] [Cl]	253(sec)

Tableau.I.8. Les valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques

I.6. Relation structures-propriétés

La grande variabilité de nombreux paramètres physico-chimiques des liquides ioniques (polarité, miscibilité aux solvants usuels, viscosité...etc.) est à l'évidence liée à la structure chimique particulière de chacun d'entre eux. De nombreux auteurs partent d'ailleurs de ce constat pour justifier leurs travaux expérimentaux.

Au sein d'un liquide ionique, les molécules constitutives ont une organisation peu symétrique comparativement à un sel inorganique. Ainsi, la distribution des charges du cation et de l'anion est telle qu'un très large espace est occupé par résonance des molécules. Ceci explique la solidification à faible température de ces milieux et est à l'origine de leur viscosité. Dans certains cas et particulièrement lorsque les cations présentent de longues chaînes alkyles constitutives, plutôt un état de transition vitreuse plutôt que de point de fusion.

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont modulables en fonction du choix du cation et de l'anion constitutifs. Le cation est généralement à l'origine de la stabilité et des propriétés physiques du liquide ionique alors que l'anion définit plutôt ses propriétés chimiques et sa fonctionnalité.

L'effet des structures ioniques sur les propriétés physico-chimiques d'une série de liquides ioniques a été étudié pour un cation fixe, le 1-butyl,3-méthylimidazolium [BMIM⁺]. L'anion est seulement modifié ainsi que la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation

imidazolium [RMIM⁺]. En effet, la différence des forces électrostatiques provenant des variations des structures cationiques, produit des différences dans les propriétés physico-chimiques telles que les propriétés thermiques, de polarité, de viscosité, et de diffusion ionique de chaque liquide ionique. Cependant, les effets des structures, tels qu'aromatique ou aliphatique, linéaire ou cyclique, sur ces propriétés ne sont pas totalement clairs [24].

Références bibliographiques

- [1] Francois, Yannis. *Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC*. Diss. **2006**.
- [2] Wasserscheid, Peter, and Thomas Welton, eds. *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons, **2008**.
- [3] Zhang, Z., Yang, L., Luo, S., Tian, M., Tachibana, K., & Kamijima, K. (2007). Ionic liquids based on aliphatic tetraalkylammonium dications and TFSI anion as potential electrolytes. *Journal of Power sources*, 167(1), 217-222.
- [4] Xu, Wu, Emanuel I. Cooper, and C. Austen Angell. "Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.25 (2003): 6170-6178.
- [5] Wasserscheid, P., and T. Welton. "Ionic liquids in synthesis. Willey." (2003).
- [6] Rogers, Robin D., and Kenneth R. Seddon, eds. "Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry." (2002).
- [7] Berthier, Delphine, et al. "Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids." *Analyst* 129.12 (2004): 1257-1261.
- [8] Marsh, Kenneth N., John A. Boxall, and Ruediger Lichtenthaler. "Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review." *Fluid phase equilibria* 219.1 (2004): 93-98
- [9] A.R.Katriky, R.Jain,J.R.Lomaka, R.Petrukhim, M.Karelson,A.E.Viser, R.D.Roger,Chem.Inf.Comput. Sci, 42, **2002**, 225-231
- [10] Tokuda, Hiroyuki, et al. "Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.13 (2005): 6103-6110.
- [11] Ngo, Helen L., et al. "Thermal properties of imidazolium ionic liquids." *Thermochimica Acta* 357 (2000): 97-102.
- [12] Wu, Long, Seung-Hwan Lee, and Takashi Endo. "Effect of dimethyl sulfoxide on ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate pretreatment of eucalyptus wood for enzymatic hydrolysis." *Bioresource technology* 140 (2013): 90-96.
- [13] Pandey, Aditi, et al. "Teratogenic, cardiotoxic and hepatotoxic properties of related ionic liquids reveal the biological importance of anionic components." *RSC advances* 7.37 (2017): 22927-22935.

- [14] Dunod. Poux, Martine, Patrick Cognet, and Christophe Gourdon. *Génie des procédés durables: Du concept à la concrétisation industrielle*. Dunod, **2010**.
- [15] M. Earle, A. Forestier, H. Olivier-Bourbigou, P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Verlag, **2003**.
- [16] P. Wasserscheid, T. Welton, Eds., *Ionic Liquids In Synthesis*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [17] Yamina, MOHAMED CHERIF, et al. "Application de l'ACP à une base de données de liquides ioniques." (**2016**).
- [18] Tadesse, Haregewine, and Rafael Luque. "Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: an overview." *Energy & Environmental Science* 4.10 (**2011**): 3913-3929.
- [19] Stolte, Stefan, et al. "Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids." *Green Chemistry* 9.11 (**2007**): 1170-1179.
- [20] Revelli, Anne-Laure. *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement*. Diss. Institut National Polytechnique de Lorraine, **2010**.
- [21] Quijano, Guillermo, Annabelle Couvert, and Abdeltif Amrane. "Ionic liquids: applications and future trends in bioreactor technology." *Bioresource Technology* 101.23 (**2010**): 8923-8930.
- [22] Yang, Haijun, et al. "Synthesis, structure and properties of imidazolium-based energetic ionic liquids." *RSC advances* 7.53 (**2017**): 33231-33240.
- [23] Bonhote, Pierre, et al. "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts." *Inorganic chemistry* 35.5 (**1996**): 1168-1178.
- [24] Boumediene, Haddad. *Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique*. Diss. **2012**.

Chapitre II

*Synthèse et
application
bibliographique
sur les liquides
ioniques*

II.1. Introduction

L'un des principaux objectifs de la chimie moderne est de concevoir des solvants efficaces qui remplaceront les solvants organiques, et qui n'auront pas les mêmes inconvénients (par exemple : haute toxicité, inflammabilité élevée et pression de vapeur élevée) [1].

Les chercheurs scientifiques, travaillant dans ce domaine, ont proposé plusieurs volets afin de découvrir une nouvelle gamme de solvants, moins nocifs et moins volatiles. L'un d'eux concerne les "liquides ioniques", appelés aussi les sels fondus, qui ont été développés au cours de la dernière décennie en tant que nouveaux solvants verts, plus écologiques avec d'excellentes propriétés physiques et chimiques par rapport aux solvants organiques classiques [2]. Les premiers résultats publiés sur la synthèse des liquides ioniques sont apparus au début des années 1960 par *Varma, Atkins et al* [3].

Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques représentent un domaine en pleine progression due à leurs propriétés afin de les utiliser dans de diverses applications telle qu'en synthèse organique, en catalyse, comme phase stationnaire ou encore électrolyte. ...etc.

II.2. Synthèse des liquides ioniques

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

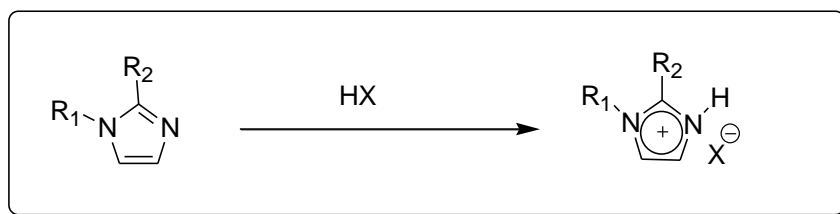
La synthèse de ces LIs s'effectue en deux étapes :

- ✓ La quaternisation
- ✓ La métathèse anionique (échange d'anion)

II.2.1. Réaction de quaternisation

La formation du cation du liquide ionique peut être menée soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternisation d'une amine ou d'une phosphine, le plus communément par un halogénoalcane [4].

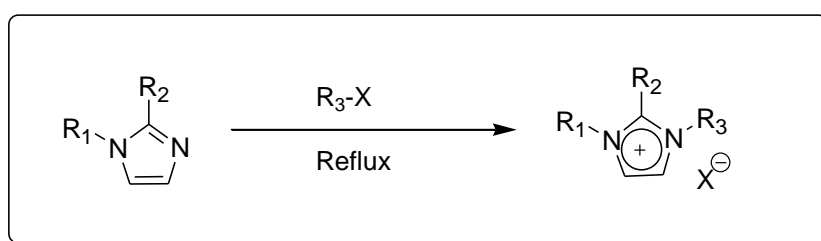
- ✓ La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 [5].



R₁ et R₂ = alkyl, H
X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

Figure II.1 : Réaction de protonation de l'imidazole.

✓ La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoliums permet d'obtenir des sels d'halogénures d'imidazoliums avec de bons rendements [5].



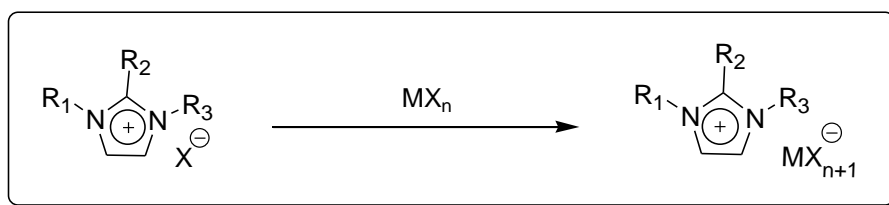
R₁, R₂ et R₃ = alkyl
X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

Figure II.2 : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.

II.2.2. Réaction d'échange d'anion

Les réactions d'échange d'anions des LIs peuvent être divisées en deux voies de synthèses différentes : le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis, et la formation d'anion par métathèse anionique.

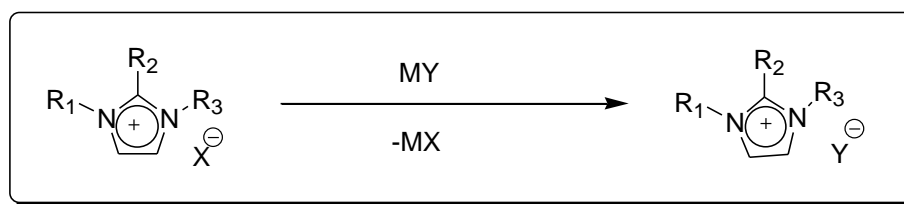
✓ Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [6,7].



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

Figure II.3 : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

✓ Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique [8].



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = LiNTf₂, NaOTf, NaPF₆, NaBF₄

Figure II.4 : Réaction d'échange de l'anion.

Cette réaction conduit à des LIs qui ont des rendements élevés avec une très bonne pureté.

L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI [9,10].

Par conséquent, l'un des principaux objectifs de la recherche actuelle est de mettre à jour les relations structures -propriétés qui peuvent être utilisées pour de diverses études, autrement dit, les couples (cations/anions) sélectionnés peuvent être adaptés et ajustés pour obtenir des sels fondus ayant les propriétés physico-chimiques désirées pour des applications spécifiques. Dans ces dernières années une nouvelle famille des LIs a été découverte, par des chercheurs, suscitant, ainsi, un intérêt croissant connue sous le nom de liquides ioniques dicationiques (LIDs) [2].

II. 3. Les liquides ioniques dicationiques

Les liquides ioniques dicationiques (LIDs) ont suscité une grande inquiétude car ils représentent une variation intéressante du partenaire cationique. Les LIDs se composent de deux groupes de têtes (cations) reliés par une entretoise rigide ou flexible et de deux anions [11].

Les LIDs ont un point de fusion plus élevé que ceux des LIs monocationiques avec une meilleure stabilité thermique dont la plupart d'entre eux sont sous forme de sels solides obtenus après un séchage soigné [12].

Les LIDs peuvent être répertoriés en tant que LIDs homoanioniques et LIDs hétéroanioniques [13].

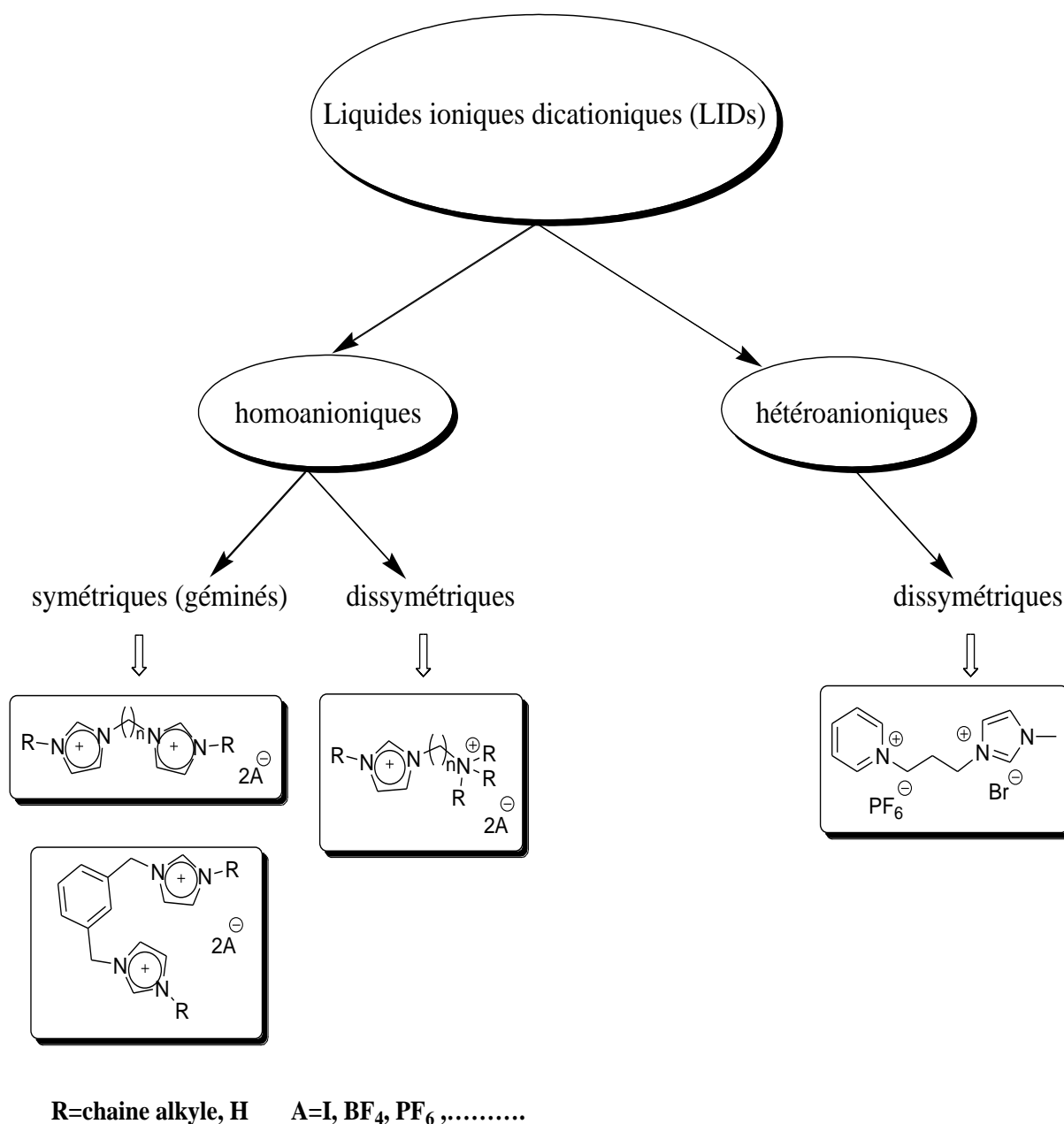
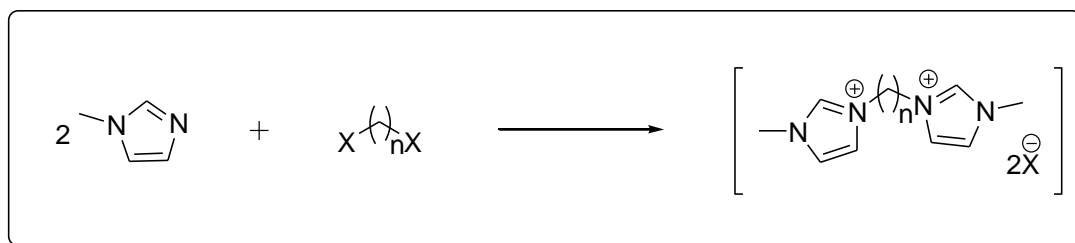


Figure II. 5 : Classification et structures des LIDs.

II.4. Synthèse des Liquides ioniques dicationiques

De nombreux chercheurs ont signalé la synthèse de LIDs à base d'imidazolium par diverses méthodes présentant leurs avantages et leurs inconvénients. Après avoir observé diverses méthodes, la principale limite est le temps consacré à la synthèse et à la fastidieuse procédure [14].

En 2006, *Liu et al.* ont synthétisé des LIDs constitués de deux anneaux de méthylimidazolium reliés par un espaceur 1 à 12 atomes de carbone. Les bis(triflic)imides avec espaceur $\leq C4$ étaient solides ; les autres étaient liquides à température ambiante [15].



n : 1-12 X : Cl, I

Figure II. 6 : Synthèse de LIDs à base d'imidazolium (Réaction de quaternisation).

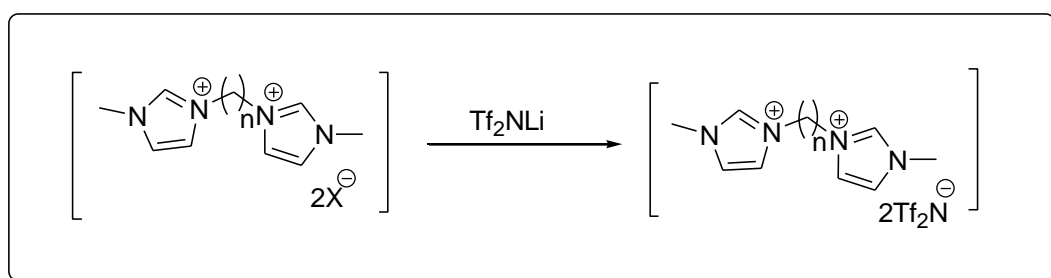
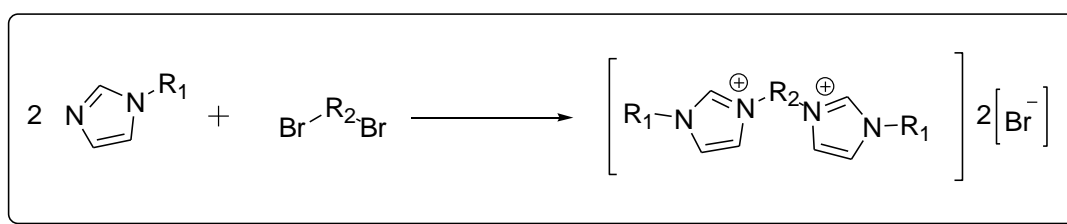


Figure II.7 : Réaction d'échange de l'anion.

En 2007, *Baltazar et al.* ont synthétisé des LIDs avec des chaînes latérales butyle ou méthyle et LIDs à chaînes latérales décyles [16].

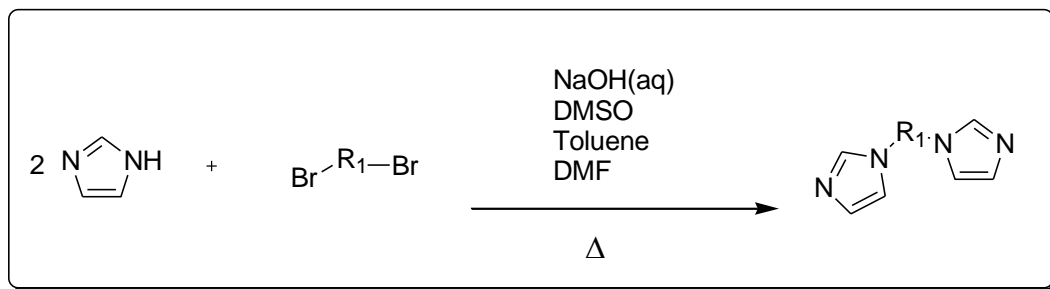


R_1 : Butyle, Méthyle

R_2 : Octyle, Décyle, Dodécyle

Figure II. 8 : Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales butyle ou méthyle.

La synthèse de LIDs à chaînes latérales décyles (c'est-à-dire des LI possédant des chaînes de liaison butyle et dodécyle séparant les dications avec des groupes décyle sur la position trois du cation imidazolium) était un processus en deux étapes [16].

1^{ère} étape**2^{ème} étape**

R₁ : Butyle, Dodécyle

R₂ : décyle

Figure II. 9 : Schéma de synthèse de LIDs contenant des chaînes latérales décyle.

En 2008, Zhang et ses collaborateurs ont synthétisé des LIDs dissymétriques.

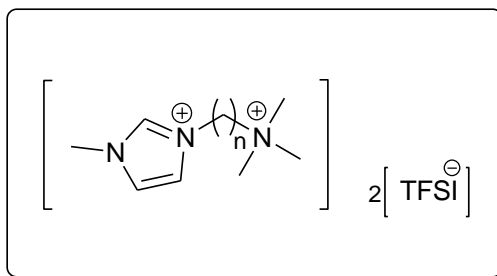


Figure II. 10 : Structure de LIDs dissymétriques à base d'imidazolium et d'ammonium [17].

En 2010, Chang et ses collaborateurs ont synthétisé une série LIDs dissymétriques hétéroanioniques [18].

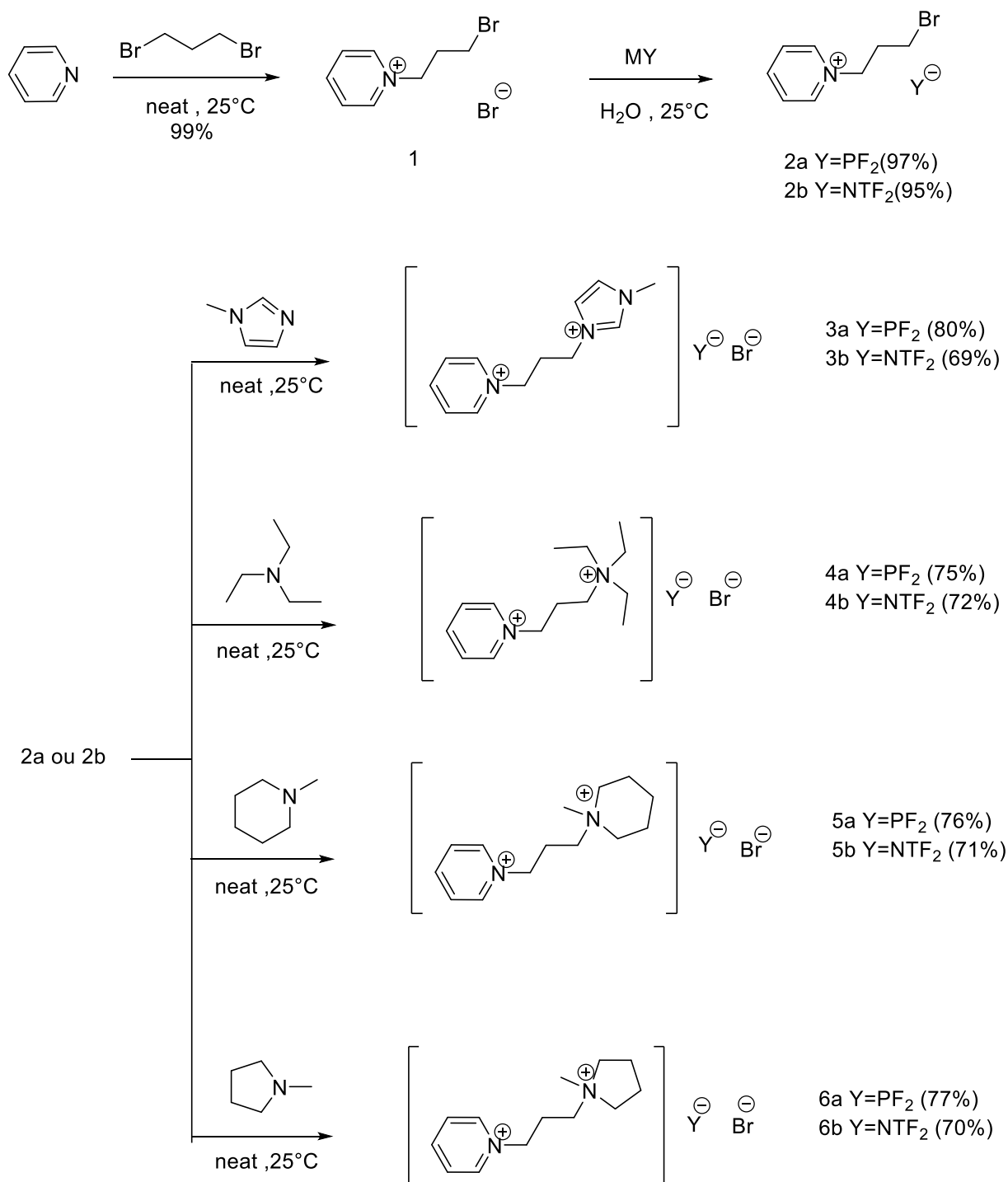


Figure II. 11 : Procédure générale pour la synthèse de liquides ioniques dicationiques hétéroanioniques.

En 2019 *Haddad et al.* ont synthétisés une nouvelle classe de LIDs pour comprendre la relation entre la structure et les propriétés. La synthèse générale des LIs étudiés est illustrée dans la figure 12 et 13 [2].

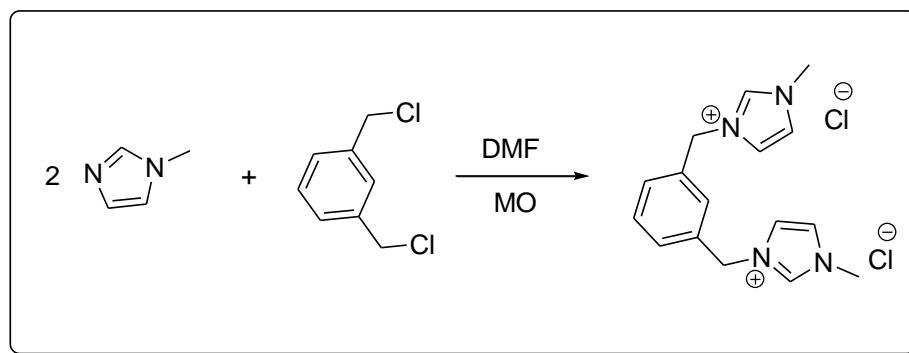
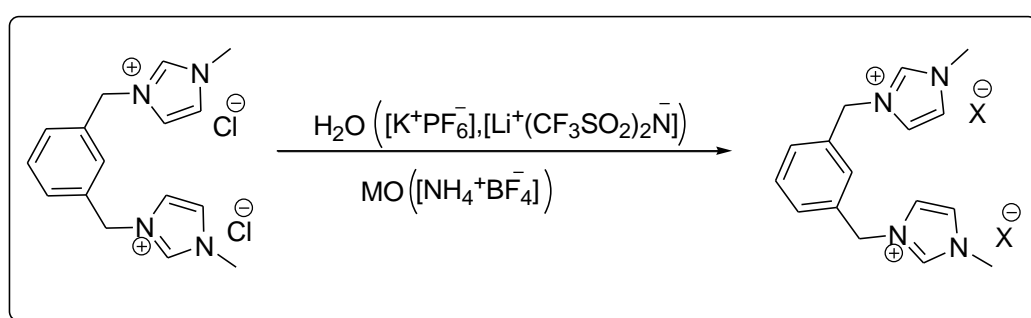


Figure II. 12 : Voie de synthèse du sel de dichlorure [m-C₆H₄ (CH₂ImMe)₂] Cl₂, MO micro-ondes.



X: [PF₆], [(CF₃SO₂)₂N], [BF₄]

Figure II. 13 : Réactions de métathèse de [m-C₆H₄ (CH₂ImMe)₂] X₂ du LI dichlorure dicationiques.

II.5. Purification et impureté des liquides ioniques

La présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI [19,20], et la réactivité des systèmes catalytiques [21,22]. Donc la pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications.

La purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères parce que les LIs sont très peu volatils [23], et même par chromatographie la purification est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [24]. Donc pour limiter autant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI.

Il existe plusieurs possibilités pour mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer [25], par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au

nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique ou par électrophorèse capillaire.

La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [26].

II.6. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dicationiques [27]

Tharanga Payagala et al. Démontrent que les liquides dicationiques geminaux possèdent des propriétés physiques supérieures en termes de stabilité thermique et la volatilité par rapport aux liquides ioniques traditionnels.

Par conséquent, ils ont été proposés comme nouveaux lubrifiants à haute température, solvants dans des réactions à haute température avec une séparation ultrastable dans les phases et même ils ont un potentiel dans les extractions similaires aux liquides monocationiques.

Ils ont les mêmes propriétés désirables de solvation comme les LIs monocationiques.

Ils sont capables de dissoudre toutes sortes de molécules polaires et non polaires, dont certaines protéines, des peptides, des polymères et des molécules organiques simples.

Les LIs géminaux ont un point de fusion élevé par rapport à leur analogue monocationique.

Chaque structure contient deux fractions cationiques et deux anioniques qui peuvent d'être variées les unes par rapport aux autres. Pour comprendre le changement structurel qui correspond à une des propriétés physiques particulières, *Tharanga, P. et al* ont synthétisé et étudié une série de composés apparentés ayant une variation systématique de structure (figure14).

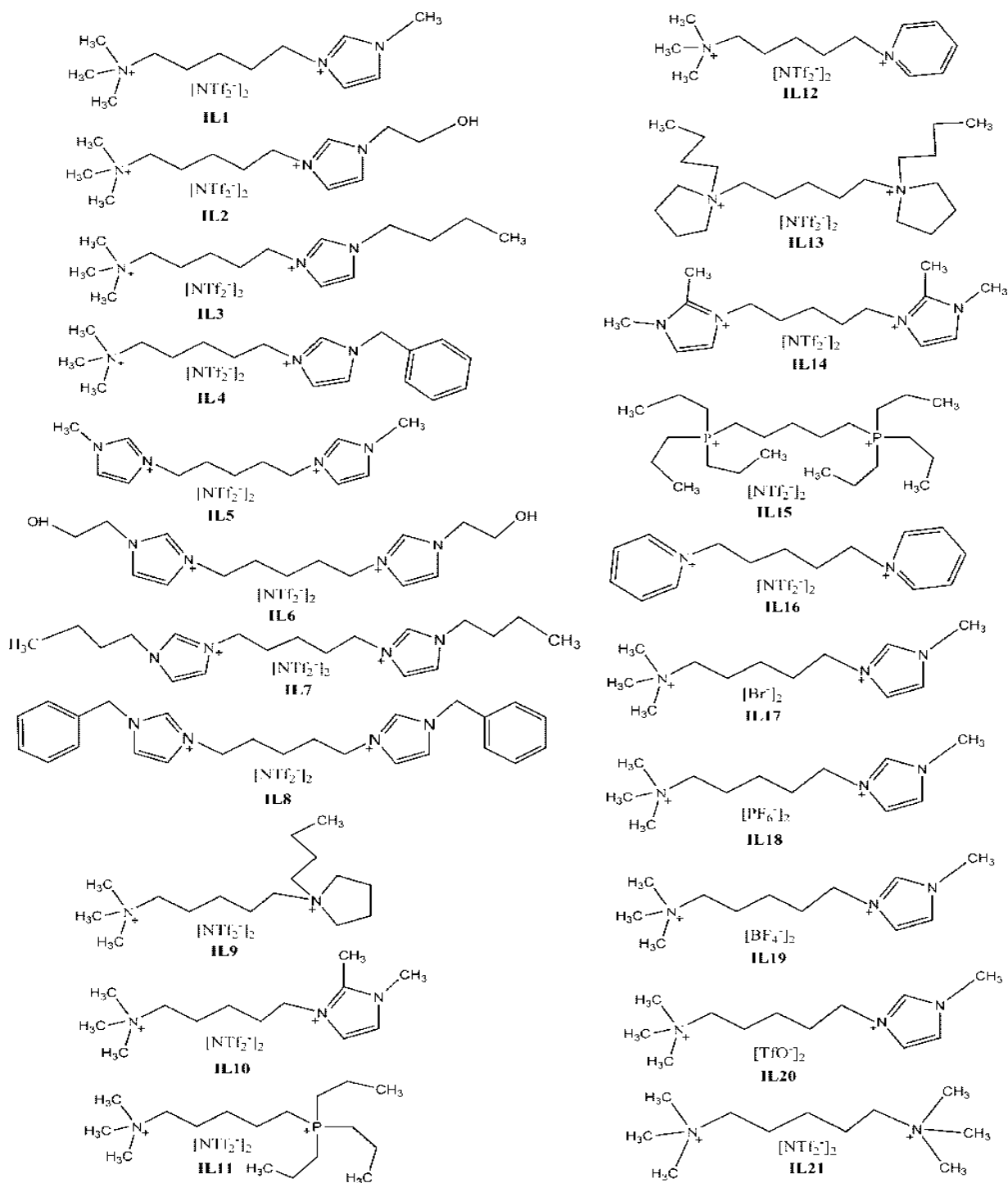


Figure II. 14 : Série des différentes LIDs synthétisés.

Les variations structurales étudiées comprennent l'effet de la symétrie du fragment cationique (C'est-à-dire ayant des fractions cationiques identiques ou dissemblables), la longueur de la chaîne alkyle substituée à la troisième position de l'anneau d'imidazole, et le type d'anions qui l'accompagne.

Liquid ionique	MW (g/mol)	Point de fusion		viscosité (cSt)		Stabilité (°C) thermique		Miscibilité Avec heptane	Miscibilité Avec l'eau
		(°C)	D ^c (g/cm ³)	30°C	50°C	99% w	95% w		
IL1	771.2	-51.5 ^a	1.54	357	190	301.5	407.6	I	I
IL2	801.2	-54.2 ^a	1.54	398	225	132.9	398.6	I	I
IL3	813.2	-53.0 ^a	1.47	527	192	389.0	409.8	I	I
IL4	847.3	-36.2 ^a	1.50	1217	352	328.0	385.5	I	I
IL5	794.2	-61.0 ^a	1.57	251	119	365.2	431.1	I	I
IL6	854.2	-65.0 ^a	1.58	241	106	257.4	322.2	I	I
IL7	878.3	-62.0 ^a	1.44	355	101	375.8	421.3	I	I
IL8	946.3	-34.5 ^a	1.55	1209	372	291.1	379.2	I	I
IL9	816.3	30-32	1.46		357	356.8	396.7	I	I
IL10	785.2	42-45	1.53		236	297.9	389.8	I	I
IL11	849.3	33-35	1.02 ^d	373 ^d	144	177.0	380.0	I	I
IL12	768.2	39-40	1.56		218	335.0	384.0	I	I
IL13	884.4	36-38	1.47		337	309.5	379.5	I	I
IL14	822.2	62-63	1.60			392.1	440.4	I	I
IL15	950.4	71-72	1.30			391.4	421.7	I	I
IL16	788.2	53-54	1.62			332.7	374.8	I	I
IL17	371.1	115-116	1.37			90.5	190.7	I	M
IL18	501.3	86-88	1.57			312.4	345.2	I	I
IL19	385.0	>50, < 80 ^b				336.9	355.0	I	M
IL20	509.5	153-156	1.50			315.9	358.2	I	M
IL21	743.2	86-88	1.33			363.7	399.6	I	I

Tableau. II. 1. Les propriétés physicochimiques des LIDs synthétisés

II. 7. Applications des liquides ioniques dicationiques

Les LIDs ont été attirés par beaucoup de concentrations et de domaines industriels.

De nombreux travaux ont été réalisés pour faciliter leur application dans les extractions de processus, départ de gaz, hydrogénation électronique, la fabrication, ...etc.

Les lubrifiants sont importants dans une sélection des systèmes mécaniques et permettent de diminuer la résistance entre les corps et de développer la compétence des forces. Comme les LIs ont pressions de brouillard enfermé, leur consommation comme lubrifiant dans l'espace est en cours d'exploration [28].

La diminution de la valeur calorifique des flux de gaz naturel contribue au réchauffement de la planète et au changement climatique. Plusieurs méthodes de séparation du CO₂ ont été explorées.

Shahkaramipour a appliqué le SILM dicationique à base d'imidazolium pour la séparation CO₂ / CH₄ et il l'a comparé au SILM monocationique à base d'imidazolium comme référence. Les résultats montrent que les SILM à base de dicationique présentent des valeurs de perméabilité et de sélectivité au CO₂ / CH₄ plus faibles que les SILM à base monocationique en raison de leur viscosité plus élevée [29].

Les LIDs pouvaient catalyser la réaction d'estérification à basse température (30 à 80 °C) en un temps plus court (18 min à 2,5 h) avec un rendement satisfaisant (91 à 93%) par rapport aux LI monocationiques (température 80 à 90 °, temps 2 h, rendement 87-96%) [30].

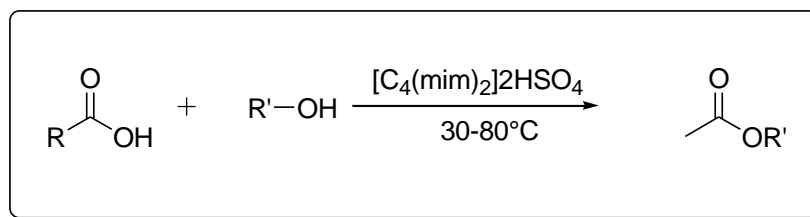


Figure II.15 : Réaction d'Estérification dans LID.

Les LIDs sont très importants et largement employés dans la synthèse organique en tant que solvants.

Les liquides ioniques traditionnels présentent certains désavantages quand ils sont utilisés comme solvant dans des réactions intramoléculaires, surtout dans le cas où le réactif est apolaire. La faible solubilité de ce dernier dans le milieu ionique conduit à la formation des produits intermoléculaires. Comme le milieu réactionnel pour la réaction de Diels-Alder intramoléculaire [31].

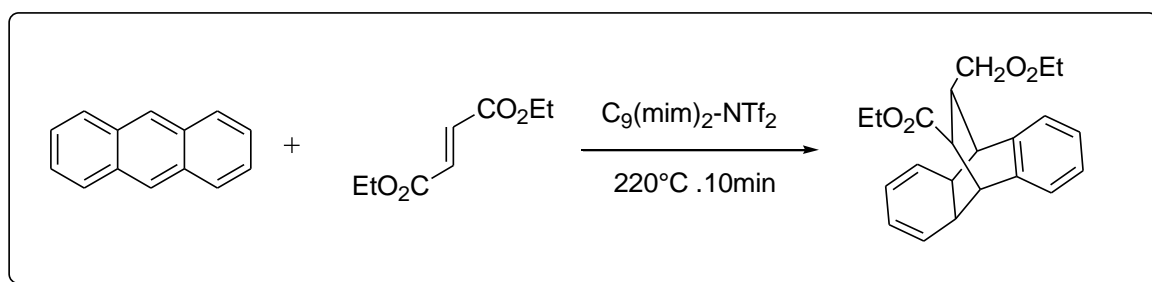


Figure II.16 : Réaction de Diels-Alder dans le LID [32].

Les LID sont utilisés dans la chimie médicinale moderne en tant qu'agents anticancéreux grâce à leur grande stabilité thermique et leur faible concentration micellaire critique (CMC) [33].

II.8. Applications générales des liquides ioniques

Les LIs ne constituent pas une simple curiosité universitaire, ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour un bon nombre d'applications (Fig.II.17).

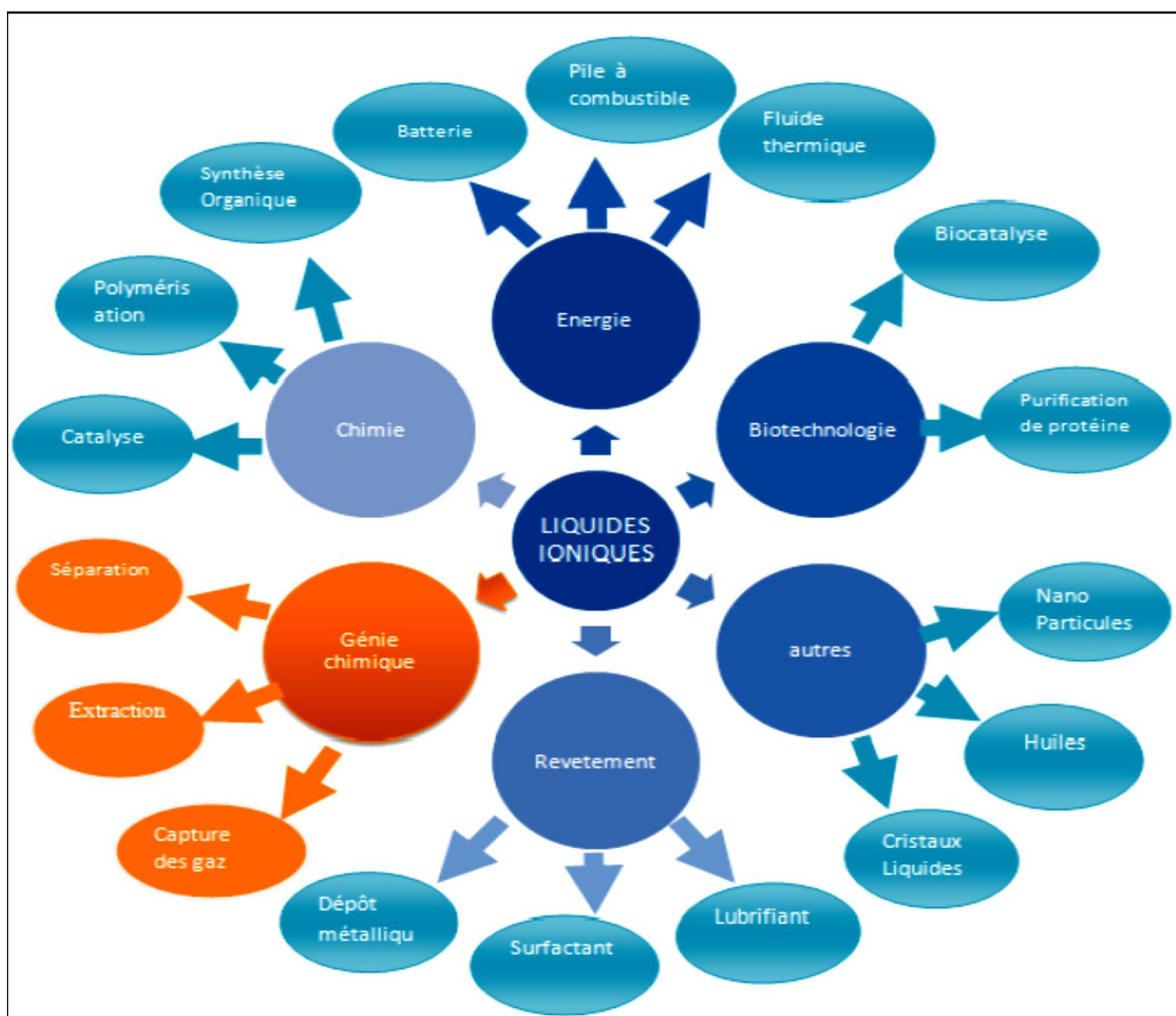


Figure II.17 : Diverses applications des liquides ioniques.

II.8.1. Application des liquides ioniques en synthèse organique

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des LI. Il existe de nombreuses applications des LI dans ces domaines [34,35].

II.8.1.a. Réaction de Diels-Alder

La richesse et le potentiel de la réaction de Diels-Alder ont incité les chimistes à rechercher, devant certaines difficultés expérimentales, des méthodes susceptibles d'augmenter la vitesse et le rendement. Les liquides ioniques ont été évalués en tant que nouveaux solvants pour ce type de réaction.

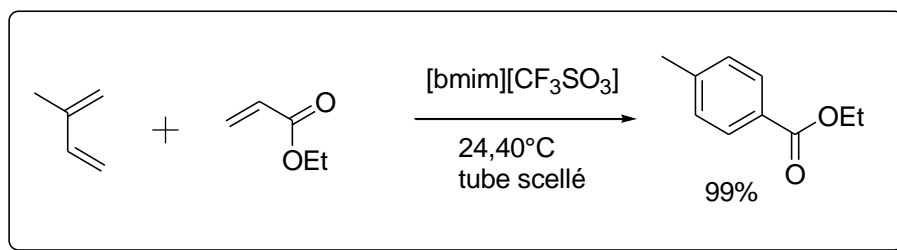


Figure II.18 : Réaction de Diels-Alder [36].

On 2007, *K. Bica et al.* ont utilisé le liquide ionique chirale (LIC) comme solvant dans la réaction de Diels-Alder de l'acide acrylique et du cyclopentadiène et ont montré de bons rendements [37].

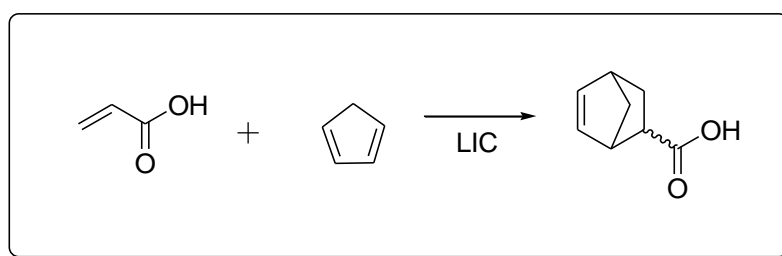


Figure II.19 : Réaction de Diels-Alder dans LIC.

II.8.1.b. Oxydation des aldéhydes

L'oxydation des aldéhydes a été décrite par Howarth (en 2000) en présence de LI, catalysée par $(\text{Ni}(\text{Acac})_2)$ et O_2 sous pression atmosphérique. Le LI et le catalyseur peuvent être recyclés après l'extraction du produit [38].

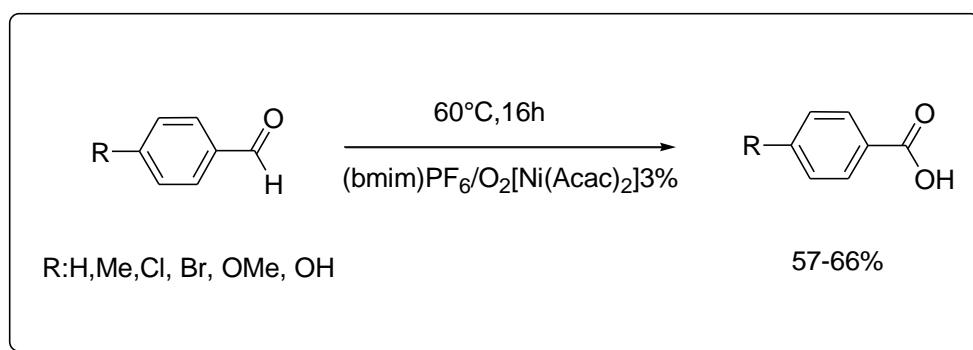


Figure II.20 : Réaction d'Oxydation des aldéhydes.

II.8.1.c. Réaction de Wittig

La réaction de Wittig, en présence des LIs comme solvants, conduit à l'alcène avec de bons rendements. Après l'extraction sélective de l'alcène et Ph_3PO , le LI peut être recyclé [39].

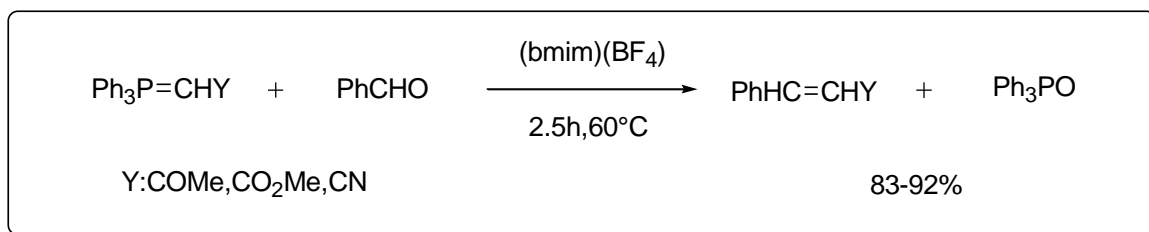


Figure II.21 : Réaction de Wittig.

II.8.1.d. couplage de Suzuki-Cross

Le couplage des halogénures d'aryle avec le phényl acide boronique, catalysé par le palladium, conduit aux biaryles avec une grande réactivité. Le produit est facilement récupéré et le catalyseur peut être recyclé.

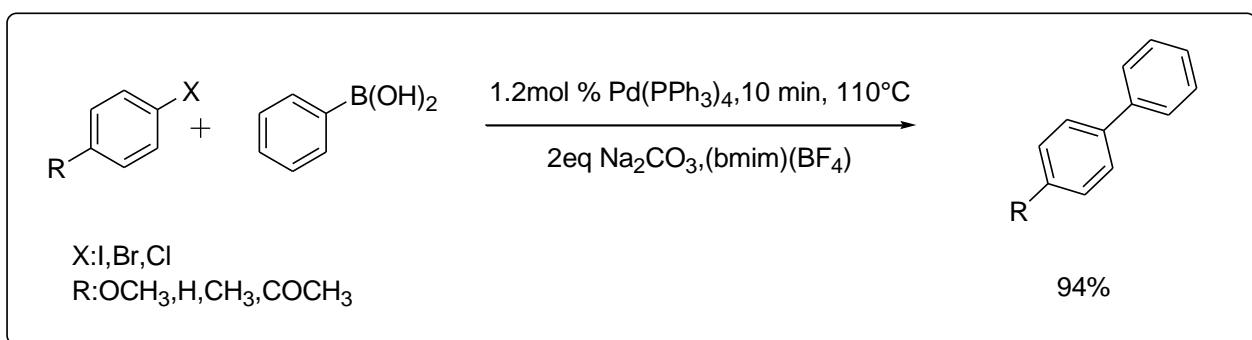


Figure II.22 : Réaction de couplage de Suzuki-Cross [40].

II.8.1.e. Réaction de Biginelli

Le LI joue un rôle important dans la réaction (catalyseurs). Cette nouvelle méthode représente un système catalytique relativement simple, conduisant au produit avec des temps de réaction très courts et des rendements élevés [41].

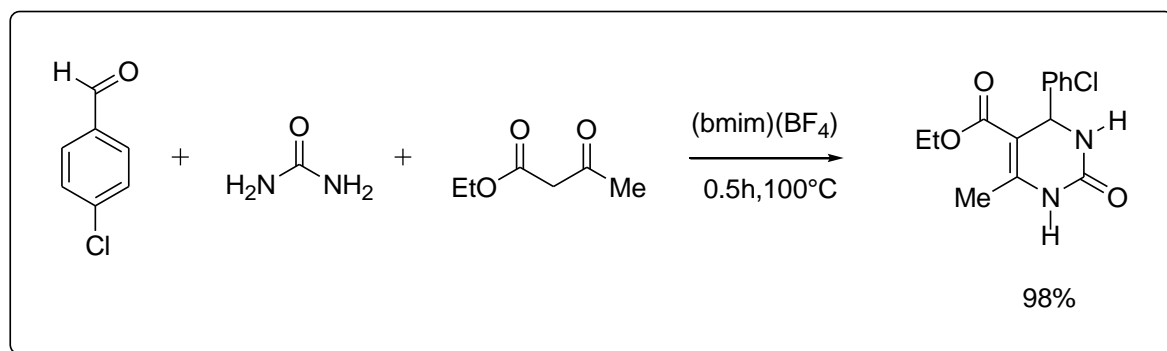


Figure II.23 : Réaction de Biginelli.

II.8.1.f. Estérification

Les esters organiques ont une grande importance industrielle. La présence des LIs dans les réactions d'estérification comme catalyseur qui conduit un système biphasique qui permet la récupération facile de l'ester formé et ainsi le LI peut être recyclé à nouveau. L'ester est obtenu avec un bon rendement (98%) en fin de réaction (45 h) [42].

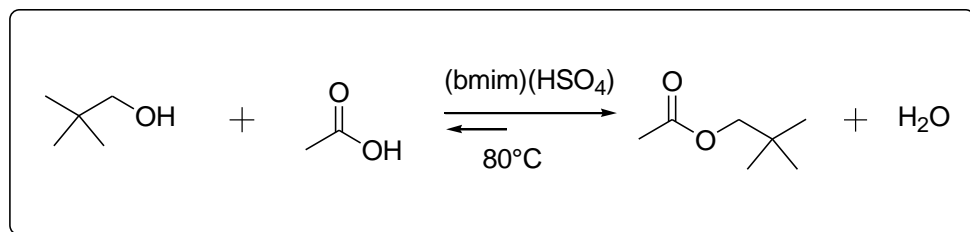


Figure II.24 : Réaction d'Estérification.

II.8.1.g. Préparation des composés hétérocycliques

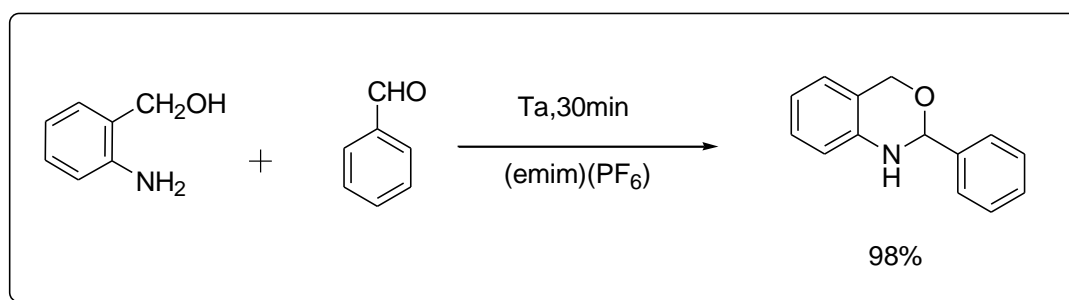


Figure II.25 : Réaction de la Préparation des composés hétérocycliques [43].

II.8.2. Application des liquides ioniques dans les procédés de séparation

Les différentes propriétés originales des LIs, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [44].

II.8.2.a. la distillation extractive

Est un procédé de distillation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullitions voisins. En effet, les LIs présentent de nombreux avantages pour la distillation extractive : ils ne sont pas volatils, ils sont capables de dissoudre une large gamme de composés organiques, ils sont peu visqueux aux températures d'opération et ils sont peu corrosifs par rapport aux autres solvants [45].

II.8.2. b. L'extraction liquide-liquide

Les LIs sont également considérés pour l'extraction liquide-liquide de solutés d'intérêt dans diverses applications. Celles-ci se divisent essentiellement en trois catégories :

- ✓ Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants.
- ✓ Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage.
- ✓ Désulfuration des carburants.

II.8.2.c. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les propriétés des LIs telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité, leur polarité, leur grande viscosité et le fait qu'ils soient ininflammables, ont fait de ces composés, des candidats uniques dans la recherche de nouvelles phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse. La première application des LIs comme phase stationnaire en GC a été réalisée par Barber et al [46].

Enfin, de nombreuses recherches actuelles s'intéressent à leur utilité pour la séparation des métaux radioactifs et leur possibilité d'aboutir à des solutions particulièrement écologiques pour le retraitement des déchets nucléaires [47].

II.8.2.d. Microextraction en phase liquide (LPME)

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

Liu et al. Ont fait une étude de trois LIs [C_nMIM, PF₆] (avec n = 4,6,8) comparés à l'octanol en LPME sur des hydrocarbures poly aromatiques (HAP) [48].

Les résultats montrent une amélioration de l'extraction avec les LIs comparés à l'octanol, et une augmentation de l'efficacité de l'extraction avec les LIs aux chaînes alkyles plus grandes.

Cette technique a été, aussi, mise en œuvre pour la quantification de formaldéhyde dans les champignons shiitake [49] et dans l'extraction de 45 polluants environnementaux (benzène, toluène, HAP, phénols...) [50].

II.8.3. Application des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre

Une attention particulière a été dédiée, ces dernières années, aux réductions des émissions de dioxyde de carbone. Pour cela, il existe deux types de solutions :

- ✓ Réduire la consommation de combustibles fossiles et s'orienter vers des technologies non émettrices de GES.
- ✓ Capturer et stocker le CO₂ produit [51].

Les LI sont attractifs pour des processus gazeux (capture de gaz CO₂) et des agents à la cycloaddition de CO₂ en époxydes (**Figure II.26**) [52].

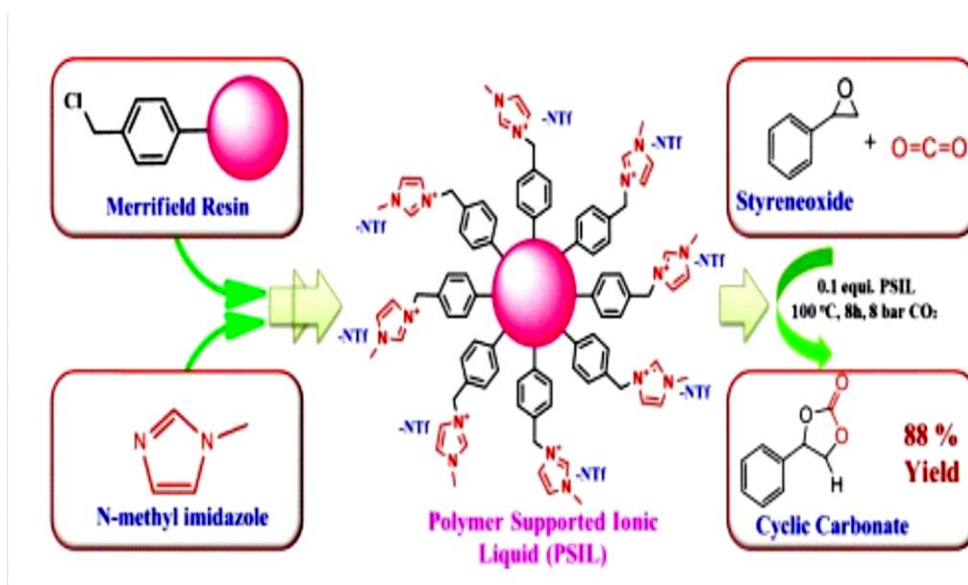


Figure II.26 : Cycloaddition de CO₂ en époxydes.

II.8.4. Application des liquides ioniques dans le domaine pharmaceutique

Au-delà de la fabrication des molécules, les LI changent les perspectives de conception des principes actifs et donc la galénique. En 2007, *Hough et al.* ont remarqué que les ions utilisés dans les LI de l'époque sont assez similaires aux principes actifs ou à leurs précurseurs (Les hétérocycles azotés par exemple). D'autre part, les principes actifs sont toujours synthétisés sous forme cristalline. Or leurs polymorphismes sont souvent peu solubles et causeraient l'échec de certains principes lors des essais de Phase II.

Partant de ces deux observations, les scientifiques ont postulé que :

- ✓ Les liquides ioniques peuvent être synthétisés à partir de principes actifs.
- ✓ Leur état physique et leur solubilité pourraient améliorer l'assimilation des principes actifs par l'organisme. Sur un test probant, ils concluent que la démarche « Liquide ionique » doit être intégrée à la pharmaceutique [53].

II.8.5. Application des liquides ioniques dans l'électrochimie

Les propriétés des LIs telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité (ces liquides ioniques ont des conductivités ioniques de jusqu'à $0.1(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$ ainsi que des fenêtres électrochimiques larges de plus de 6 volts [54]), et leur grande stabilité thermique (De nombreuses études sur les liquides ioniques à base de cations imidazolium ont montré une excellente stabilité thermique et électrochimique de ces composés) ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...) [55,56].

II.8.5.a. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les panneaux solaires

Grätzel a développé des sels liquides à faible volatilité pour les applications solaires photoélectrochimiques [57].

Les LIs peuvent être utilisés comme électrolytes dans les cellules photovoltaïques [58]. Ces cellules traditionnelles, à base de silicium, présentent quelques inconvénients :

- ✓ Leurs rendements diminuent avec la température (perte de 0,5% de rendement par degré Celsius).
- ✓ Le coût de fabrication reste très élevé puisque les cellules ont besoin de silicium très pur pour fonctionner.

Il était donc indispensable de développer des cellules à bas prix. Or, depuis quelques années, des cellules photovoltaïques colorées permettent de réduire le coût de fabrication de près de dix fois par rapport aux cellules en silicium. Elles fonctionnent avec le même principe que la photosynthèse [59] : un colorant absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en électrons.

L'électron cédé par le colorant est restitué par l'intermédiaire d'un couple oxydo-réducteur (médiateur) en solution dans un solvant organique.

II.8.5.b. Les liquides ioniques comme électrolytes dans les batteries

L'utilisation des LIs comme électrolyte de batterie est une autre application potentielle.

C'est en 1982 que *Wilkes* publia ses résultats sur la synthèse d'un sel fondu constitué d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [EMIM Cl] [60] et démontra la faisabilité de la fabrication de batteries à partir de ce type d'électrolyte. Grâce à ces nouveaux électrolytes, les études convergèrent alors vers des chloroaluminate associés à des cations imidazolium et les premières réactions de synthèse organique (réactions de type Friedel et Craft) furent testées avec succès et montrèrent l'intérêt de ces milieux

en tant que solvant et catalyseur Pour les applications dans les batteries [61,62], il est souvent nécessaire d'utiliser des additifs avec le LI pour former une interface d'électrolyte solide recouvrant l'électrode, protégeant ainsi le LI. Une fois que l'électrode a été entièrement couvert, aucune amélioration supplémentaire est réalisée par ajouter plus de l'additif [63].

Caja et al [64]. Ont montré, dans la recherche des batteries aux ions Li^+ qui constituent un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel.

II.8.5.c. Les liquides ioniques dans les piles à combustible

Xu et Angell [65] ont étudié les liquides ioniques comme milieu de conduction protonique dans les piles à combustible surtout à températures supérieures à 100°C .

Les piles à combustibles peuvent convertir une grande variété de combustible en électricité, la conversion de l'énergie chimique en une énergie électrique est atteinte en exploitant de nombreux modèles différents.

Les LIs ont été étudiés en tant qu'électrolytes pour les piles à combustibles [66]. En particulier, les LIs protiques présentent un intérêt pour les membranes des piles à combustibles telles que les membranes échangeuses de protons [67].

II.8.5.d. Exemples des liquides ioniques comme électrolyte

- ✓ pyrrolidinium ($\text{N,N}'\text{-P21}$) a été préparée par *Nemoto et Akuto* [68].
- ✓ $\text{N, N}'\text{-dialkyle imidazolium}$ en présence des anions BF_4^- , PF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{2-}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)^{2-}$, CF_3CO^- , a été préparé par *Caja et Dunstan* [69].

Dans toutes les applications, les IL dicationiques doivent être comparées aux IL monocationiques ayant la même tête ou la même structure afin d'évaluer et de prouver l'amélioration apportée par les IL dicationiques. En outre, comme de nombreux des procédés de réaction chimique et de séparation utilisés dans l'industrie nécessitent l'utilisation d'une grande quantité de liquides ioniques, l'étude de la toxicité de ces IL dicationiques doit être prise en compte. Le nombre de recyclables devrait également être réduit au maximum afin de diminuer le coût dès la production dans son ensemble [70].

Références bibliographiques

- [1] C. Reichardt, T. Welton: Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, **2011**.
- [2] M. Boumediene, B. Haddad, A. Paolone, M. Draï, D. Villemain, M. Rahmouni, S. Bresson, O. Abas: Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids. Journal of Molecular Structure, 1186, 68e79, March **2019**.
- [3] R. S. Varma, V. Namboodiri, Chem. Commun. ,**2001**, 643.
- [4] B. Haddad, these de doctorat : Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique, chimie,**2012**, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès., Algérie.
- [5] J.-M. Lévêque, J.-L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, et W. Bonrath: An improved preparation of ionic liquids by ultrasound, *Green Chem.*, août **2002**, vol. 4, no 4, p. 357- 360.
- [6] V. Lecocq, A. Graille, C.C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J. M. Basset, & B. Fenet : Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. New journal of chemistry, **2005**, 29(5), 700-706.
- [7] P. Wasserscheid & Welton, T. (Eds): Ionic liquids in synthesis, John Wiley & Sons ,**2008**.
- [8] T. Welton, **1999**, Chem. Rev., 99, 2071-2083.
- [9] C. Daguinet, P. Dyson: Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents. *Organometallics*, **2004** ,23(26), 6080-6083.
- [10] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, & J.M. Basset: The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*,**2003**, 22(22), 4418-4425.
- [11] N. Rezki, S.A. Al-Sodies, H.E.A. Ahmed, et al: A novel dicationic ionic liquids encompassing pyridinium hydrazone-phenoxy conjugates as antimicrobial agents targeting diverse high resistant microbial strains, Journal of Molecular Liquid, **2019**.
- [12] L. Guglielmero, A. Mezzetta, L. Guazzelli, C.S. Pomelli, F. D'Andrea et C. Chiappe : Synthèse systématique et évaluation des propriétés des liquides ioniques dicationiques, et un regard sur un nouveau domaine potentiel, De face. Chem., 12 décembre **2018**.
- [13] A.N Masri, Abdul Mutalib MI, J-M. Leveque: A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application. Ind Eng Manage 5: 19, **2016**.

- [14] M. Lee, Z. Niu, C. Slebodnick, H.W.J. Gibson: Structure and Properties of *N, N*-Alkylene Bis(*N'*-Alkylimidazolium) Salts. *J. Phys. Chem.* **2010**, B 114, 7312.
- [15] Q. Liu, F. Rantwijk and R. A Sheldon: Synthesis and application of dicationic ionic liquids. *J Chem Technol Biotechnol.* **2006**, 81:401–405.
- [16] Q.Q. Baltazar, J. Chandawalla, K. Sawyer, et J. L. Anderson: Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* **2007**, Aspects 302, 150–156
- [17] Z. Zhang, H. Zhou, L. Yang, K. Tachibana, K. Kamijima, et al: Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries. **2008**, *Electrochimica Acta* 53: 4833-4838.
- [18] J-C Chang, W-Y Ho, I-W Sun, Y-L Tung, M-C Tsui, T-Y Wu, S-S Liang: Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions *Tetrahedron* 66, 2 June **2010**, 6150-6155.
- [19] P. Joan Brennecke. P. Kenneth Seddon. P. Kenneth Marsh. Dr. Joe Magee: Workshop on Ionic Liquids: Properties of Ionic Liquids and their Application in Chemical Engineering. IACT/IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Rostock, Germany, 27 July to 2 August **2002**.
- [20] P.J. Dyson: Metal catalysed reactions in ionic liquids, Kluwer Academic Pub, 2005.
- [21] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton: Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, vol. 3, no 23, p. 5192–5200.
- [22] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, et K. Lützenkirchen: Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, *Inorganic chemistry*, **2003**, vol. 42, no 5, p. 1726–1.
- [23] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna, et H. Olivier-Bourbigou: Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids, *Analyst*, **2004**, vol. 129, no 12, p. 1257–1261.
- [24] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, et R. Wareing: A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chemistry*, **2001**, vol. 3, no 1, p. 33–36.
- [25] P. A. Hunt: Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, vol. 111, no 18, p. 4844–4853.

- [26] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, et R. D. Rogers: Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth, *Chemical Communications*, **2006**, no 24, p. 2554.
- [27] T. Payagala, J. Huang, Z. S. Breitbach, P. S. Sharma, and D. W. Armstrong: Unsymmetrical Dicationic Ionic Liquids: Manipulation of Physicochemical Properties Using Specific Structural Architectures *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5848–5850.
- [28] R. Singh, A. Rasool and E. Ahmed Bhat: Dicationic Ionic Liquids and their Applications, **2018**, Vol.6, 2394–3718.
- [29] N. Shahkaramipour, M. Adibi, A. Seifkordi, Y. Fazli: Separation of CO₂/CH₄ through alumina-supported geminal ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science* **455**, **2014**, 229-235.
- [30] D. Zhao, M. Liu, J. Zhang, J. Li, P. Ren: Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification. *Chemical Engineering Journal* **221**, **2013**, 99-104.
- [31] A-R. Schmitzer, these de doctorat : Développement de nouveaux sels d'imidazolium : application du milieu cristallin liquide ionique pour la réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à la préparation des nanoparticules d'Or Anisotropes, chimie, 2017-03 (octroi du grade : 2017-09-27), université de Montréal.
- [32] X. Han and D. W. Armstrong: Using Geminal Dicationic Ionic Liquids as Solvents for High-Temperature Organic Reactions, *Org. Lett.*, **2005**, Vol. 7, No. 19, 4205-4208.
- [33] N. Rezki, S.A. Al-Sodies, H.E.A. Ahmed, et al: A novel dicationic ionic liquids encompassing pyridinium hydrazone-phenoxy conjugates as antimicrobial agents targeting diverse high resistant microbial strains, *Journal of Molecular Liquids* **284**, **2019**, 431–444.
- [34] S. Liu, J. Xiao, *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, **2007**, 2701-43.
- [35] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catalysis A.*, **2002**, 182, 419.
- [36] H. Zhao, S.M. Malhorta: Application of ionic liquids in organic synthesis, *Aldrichimica Acta* Vol.35, No.3. **2002**, 75-83
- [37] K. Bica, G. Gmeiner, C. Reichel, B. Lendl, P. Gaertner: Microwave-Assisted Synthesis of Camphor-Derived Chiral Imidazolium Ionic Liquids and Their Application in Diastereoselective Diels–Alder Reaction, *SYNTHESIS* **2007**, No. 9, pp 1333–1338
- [38] J. Howarth; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6627-6629.
- [39] V. Le Boulaire, R. Grée; *Chem. Commun.* **2000**, 2195-2196

- [40] C. M. Gordon: New developments in catalysis using ionic liquids, *Applied Catalysis A: General* 222 ,**2001**, 101–117.
- [41] J. Peng, Y. Deng; *Tetrahedron Lett.* **2001**,42.
- [42] K. Bourahla, these de magister : préparation des liquides ioniques et leur application en synthèse organique -réaction d'estérification-, chimie organique, **2002**, université d'Oran Es-Senia., Algérie
- [43] T. Kitazume, F. Zulfiqar, G. Tanaka; *Green Chem.***2002**, 2, 133-136.
- [44] J.F. Liu, G.B. Jiang, & J.A. Jönsson: Application of ionic liquids in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*,**2005**, 24(1), 20-27.
- [45] T. Yasuda and M. Watanabe, *MRS Bull*, **2013**, 38, 560-566.
- [46] D.W. Barber, C.L.G. Phillips, G.F. Tusa, A. Verdin, *J. Chem. Soc.* **1959**, 18
- [47] A. Berthod, S. Carda-Broch, *l'actualité chimique* **2004**, 24.
- [48] J. Liu, G. Jiang, Y. Chi, Y. Cai, Q. Zhou, et J.-T. Hu: Use of ionic liquids for liquid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Analytical Chemistry*,**2003**, vol. 75, no 21, p. 5870–5876.
- [49] J. Liu, J. Peng, Y. Chi, et G. Jiang: Determination of formaldehyde in shiitake mushroom by ionic liquid-based liquid-phase microextraction coupled with liquid chromatography, *Talanta*,**2005**, vol. 65, no 3, p. 705–709.
- [50] J. Liu, Y. Chi, et G. Jiang: Screening the extractability of some typical environmental
- [51] H.Bouafia, mémoire de Magister : Etude Thermodynamique des Solvants type Liquides Ioniques : Application à la substitution des solvants polluants, **2013**, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie.
- [52] H. Pennline, D. Luebke, K. Jones, C. Myers, B. Morsi, Y. Heintz, J. Ilconich: Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. *Fuel Process. Technol.* **2008**, 89, 9, 897–907.
- [53] C. Hachemi, L. Lazizi, Mémoire de Master : Influence des liquides ioniques sur la polymérisation de l'aniline, **2017**, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie.
- [54] C. A. Angell, I. M. Hodge, P. A. Cheeseman, In *Molten Salts, Proceedings of the I T. Welton*, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.
- [55] N.V.Plechkova and K.R.Seddon, *Chem. Soc. Rev*, **2008**, 37, 123.
- [56] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers: Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res*, 39, **2000**, 3596-3604.

- [57] *D. Kuang, C. Klein, Z. Zhang, S. Ito, J-E. Moser, Shaik. M. Zakeeruddin, M. Grätzel*, **2007**, 12, 2094.
- [58] *S.Chun, S.V.Dzyuba, R.A.Bartsch*: Influence of structural variations in roomtemperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by crown ether, *Anal. Chem.*, 73, **2001**, 3737-3741.
- [59] *P. C. Marr and A. C. Marr*: Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry, *Green Chem.*, **2016**, 18, 105–128.
- [60] *J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey*, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263.
- [61] *J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes*, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480.
- [62] *S. J. Nara, J. R. Harjani, M. M. Salunkhe*, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8616-8620.
- [63] *M. Graetzel* : Des vitres électrogènes alimentées par les nouvelles cellules solaires nanocristallines. [En ligne]. Disponible sur : <http://solar-club.web.cern.ch> (consulté le **10.05.2008**).
- [64] *J. Caja, T. D. J. Dunstan, V. Katovic, D. M. Ryan*, in proceedings of the 39 the power Sources conference, **2000**, 124.
- [65] *C. A. Angell, X-G. Sun, J-P. Belieres, D. F. Gervasio*, Brevet, US0122375A, **2007**.
- [66] (a)*H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda and Y. Aihara*, *J. Electrochem.Soc.*, **2003**, 150, A695, (b) *G.H. Lane, A.S. Best, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp and M. Forsyth*, *J.Electrochem.Soc*, **2010**, 157, A876, (c) *A. S. Best, A.I.Bhatt and A.F. Hollenkamp*, *J. Electrochem.Soc*, **2010**, 157, A903.
- [67] *M. Diaz, A. Ortiz and I. Ortiz*, *J. Membr. sci*, **2014**, 469, 379-396.
- [68] *K. Hayashi, Y. Nemoto, K. Akuto, Y. Sakurai*, *Electrochemical Society, 202nd meeting, abstracts*, **2002**, 2, 205.
- [69] *J. Caja, T. D. J. Dunstan, D. M. Ryan, V. Katovic*, *In Proceedings of the 12th international symposium on Molten Salts*, **2000**.
- [70] *A. N. Masri, A. Mutalib MI and J-M. Leveque*: A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application, *Industrial Engineering & Management*, **2016**, Vol. 5. I. 4, an open access journal ISSN: 2169-0316.

*Partie
expérimentale*

Ce chapitre est destiné pour l'étude diélectrique de deux différents LIDs (symétriques et dissymétrique) par la mesure de la conductivité en fonction de la température à différentes fréquences.

III.1. Mesures diélectriques

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour déterminer les comportements électriques des matériaux comme les céramiques, les polymères, les liquides...etc.

III.1.1. Principe [1]

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 soumissent 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.

Cette polarisation vient donc de différents effets physiques :

- Polarisation électronique ; toujours présente, due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,
- Polarisation atomique ; due aux déplacements des atomes
- Polarisation d'orientation ; existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux.
- Polarisation macroscopique ; due à des déplacements de charges dans l'ensemble du matériau.

III.2. La synthèse

La synthèse de diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium) et diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium) s'est fait en 2019 par *N. MEDJAHED*, *H. MAHDANE* [2], dans le laboratoire de synthèse et catalyse, université Ibn Khaldoun - Tiaret.

III.2.1. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium)

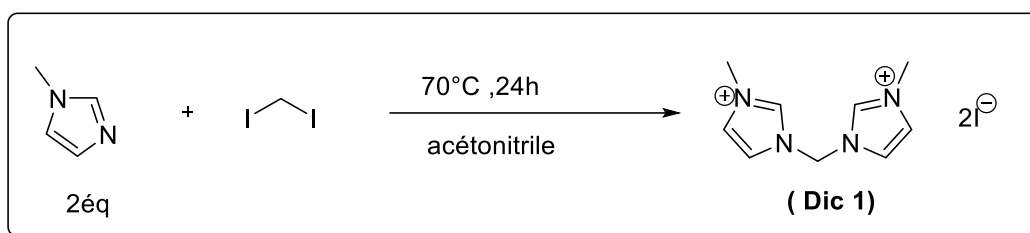


Figure III.1 : Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium)

Pour cette réaction de quaternisation, un mélange de 37mmol de méthylimidazole ($m=3,09\text{g}$, $v=3\text{ml}$) et 18,6mmol de diiodométhane ($m=4,995\text{g}$, $v=1,5\text{ml}$) et 15ml d'acétonitrile est porté à 70°C pendant 24h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), ensuite séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant.

III.2.2. Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

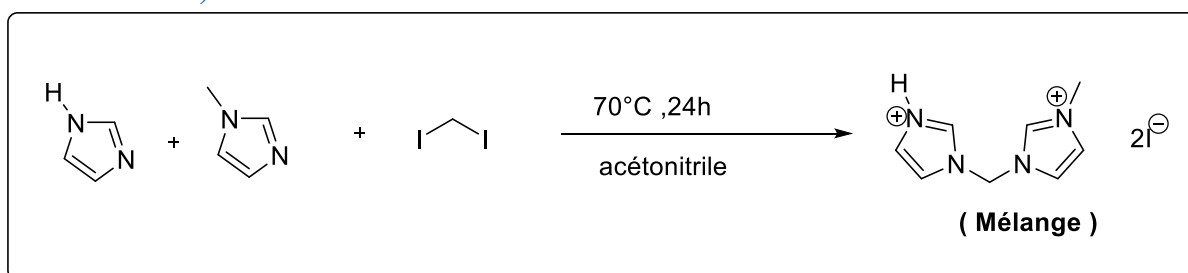


Figure III.2 : Synthèse de diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

Un mélange de 25mmol d'imidazole ($m=1,7082\text{g}$), 25mmol de méthylimidazole ($m=2,06\text{g}$, $v=2\text{ml}$), 24mmol de diiodométhane ($m=6,66\text{g}$, $v=2\text{ml}$) et 15 d'acétonitrile est porté à 70°C pendant 24h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction est terminée, le brut réactionnel est lavé avec l'acétonitrile (15ml), ensuite séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant.

Les mesures diélectriques ont été réalisées au sein du laboratoire de Synthèse et Catalyse (LSCT) – Faculté des Sciences de la Matière - Université Ibn Khladoun de Tiaret à l'aide d'une impédance mètre de type GWINSTEK, LCR-821 sur les deux échantillons :

- Dic1 : Diiodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium)
- Mélange : Diiodure de 1-méthylène bis-(3-méthyl imidazolium, imidazolium)

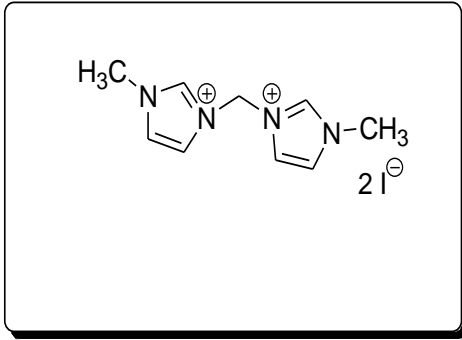


Fig.III.3 : Structure chimique de Dic1

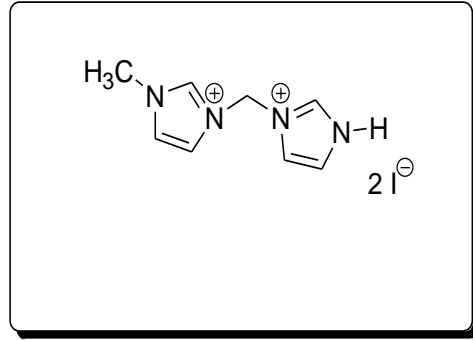


Fig.III.4 : Structure chimique du mélange.

Dans le but de réaliser les mesures diélectriques nous avons préparé les deux échantillons de Lis, notés précédemment, sous forme des pastilles dont l'épaisseur de chacune est de 1mm, cette pastille doit être mise entre deux électrodes. En variant la température entre 295K et 415 K pour des fréquences de 100 HZ, 500HZ, 1KHZ, 10KHZ, 100KHZ



Figure III.5 : Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.

III.3. Résultats et discussions

Dans cette partie de ce travail nous présentons les résultats expérimentaux de la dépendance des propriétés diélectriques ou en mesurant la variation de la conductivité en fonction de la température pour des fréquences de 100HZ à 100KHZ.

Le modèle d'Arrhenius utilisé pour expliquer la relation conductivité-température pour un système majoritairement cristallin. Dans ce cas, la conductivité ($\text{Log}\sigma$) varie en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/k_B \cdot T}$$

$$K_B = 8,620 \cdot 10^{-5} \text{ ev. K}^{-1}$$

E_a : l'énergie d'activation (ev)

σ_0 : facteur pré-exponentiel

III.3.1. L'évolution conductivité en fonction de température à différentes fréquences pour Dic1

La figure.III.6 représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ($1000/T(\text{K})$) pour l'échantillon Dic1, et cela pour une fréquence de 100Hz à 100KHZ.

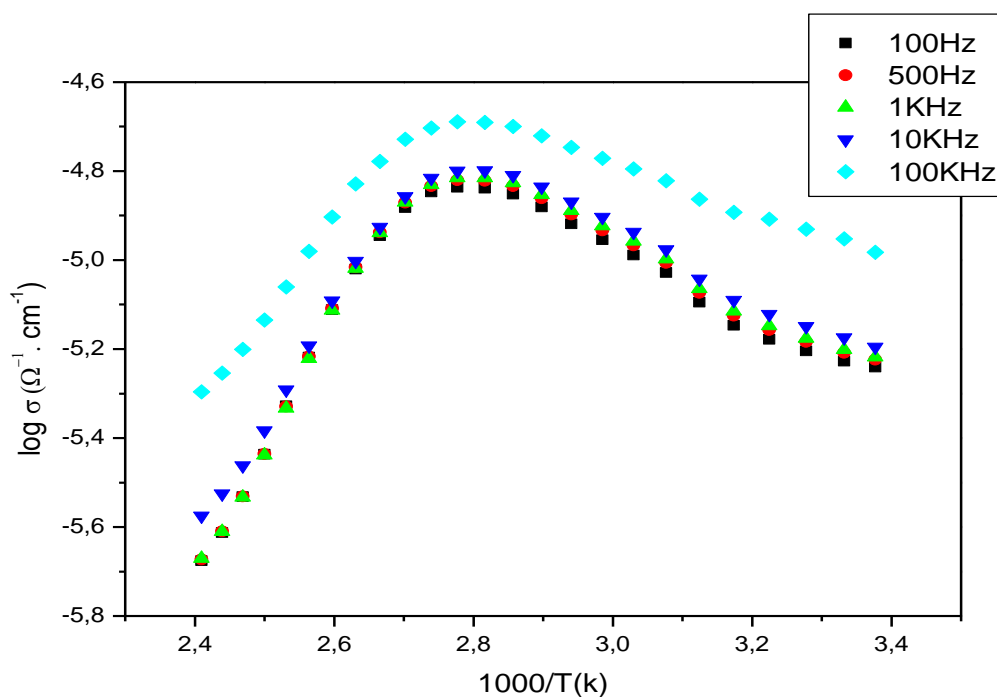


Figure III.6 : Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour Dic1.

D'après la figure.III.6, Il s'avère que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum ($1/T_{\max}$ (K)), puis diminue même si nous avons augmenté la température.

T_{\max} est une température de transition ou le comportement de notre produit est changé.

Les valeurs de la conductivité augmentent avec l'augmentation de la fréquence. On remarque pour la dernière valeur de fréquence (100KHZ) une conductivité très importante par rapport aux autres fréquences.

Fréquences	100 HZ	500HZ	1KHZ	10KHZ	100KHZ
$T_{\max}^{\circ}\text{C}$	87,35	87,01	87,35	86,64	84,90

Tableau.III.1. Les valeurs de la temperature maximale à différentes fréquences pour Dic1.

III.3.2. L'évolution conductivité en fonction de température à différentes fréquences pour le mélange

La **figure.III.7** représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ($1000/T(\text{K})$) pour l'échantillon de mélange, et cela pour les fréquences de 10KHz à 100KHz

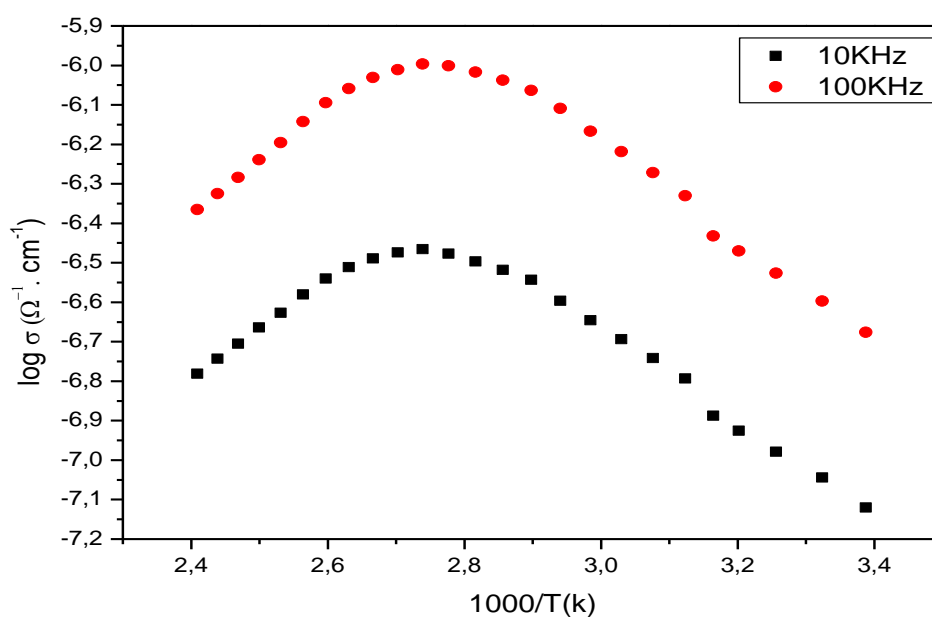


Figure III.7 : Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour mélange.

La fréquence KHz	10	100
T_{\max} °C	92,37	92,41

Tableau.III.2. Les valeurs de la température maximale à différentes fréquences pour le mélange.

III.3.3. Étude comparative entre Dic1 et le Mélange

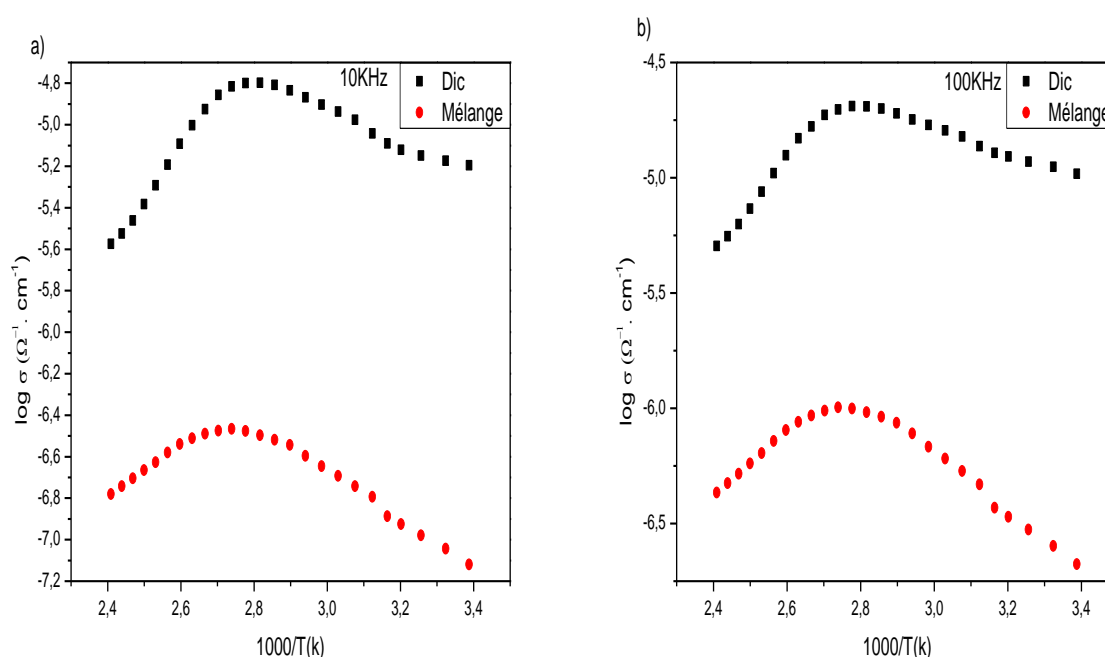


Figure III.8: Représentation graphique de Variation de la conductivité de Dic1 et mélange en fonction de la température pour différentes fréquences ^{a)}10KHz, ^{b)}100KHz.

La fréquence (KHZ)	Les échantillons	T_{\max} (°C)	La conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
10	Dic1	86,64	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	Mélange	92,37	$3,4 \cdot 10^{-7}$
100	Dic1	84,90	$2,07 \cdot 10^{-5}$
	Mélange	92,41	$1,01 \cdot 10^{-6}$

Tableau.III.3. Les valeurs de la température maximale et la conductivité à différentes fréquences pour Dic1 et mélange.

À travers le tableau dans les deux cas des tensions 10 et 100 KHZ nous notant que la température maximale T_{\max} (K) de Dic1 est inférieure de celle du mélange, ce qu'explique que le LI est besoin de moins chaleur à fin de transformé sa structure de conducteur en semi-conducteur.

La conductivité de Dic1 est supérieure à celle de Mélange, et nous concluons donc que la conductivité est affectée par la structure chimique des substances et change en fonction de celle-ci, donc une relation conductivité-structure.

La présence de groupement méthyle dans la structure de Dic1 permis d'augmenter sa conductivité.

III.3.4. L'énergie d'activation

La loi d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation :

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 e^{-E_a/k_B \cdot T} \\ \ln \sigma &= -\frac{E_a}{k_B T} + \ln \sigma_0 \\ &= -\frac{E_a}{1000k_B} \frac{1000}{T} + \ln \sigma_0\end{aligned}$$

Cette équation est de type

$$y = ax + b$$

$$a = -\frac{E_a}{1000k_B}$$

Où : $a = \text{pente}$

$$\boxed{E_a = -a \cdot 1000k_B}$$

Afin de calculer l'énergie d'activation dans le domaine où le Dic1 est un semi-conducteur, nous avons déterminé la pente pour chaque valeur de fréquence :

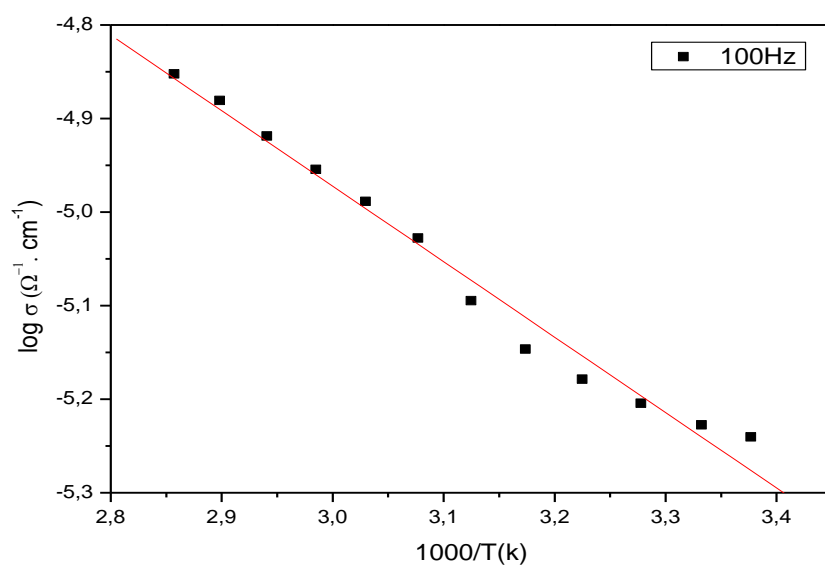


Figure III.9 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 100Hz.

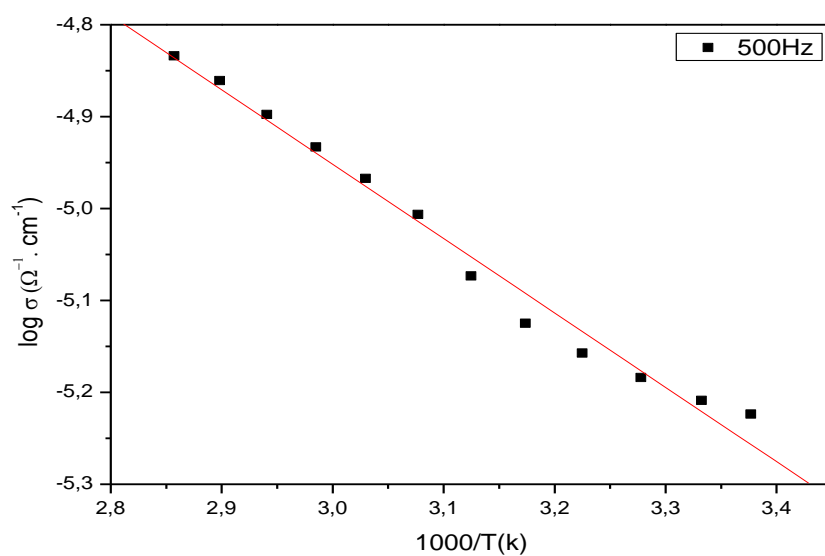


Figure III.10 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 500Hz.

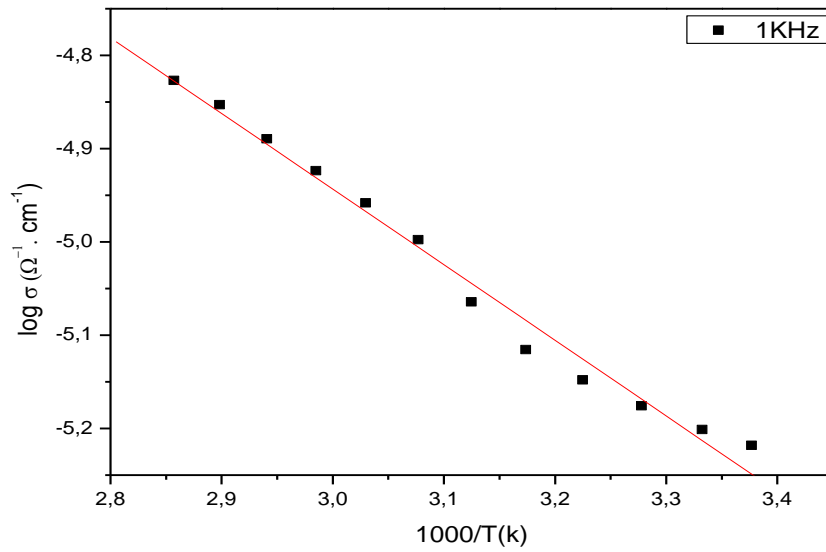


Figure III.11 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 1KHz.

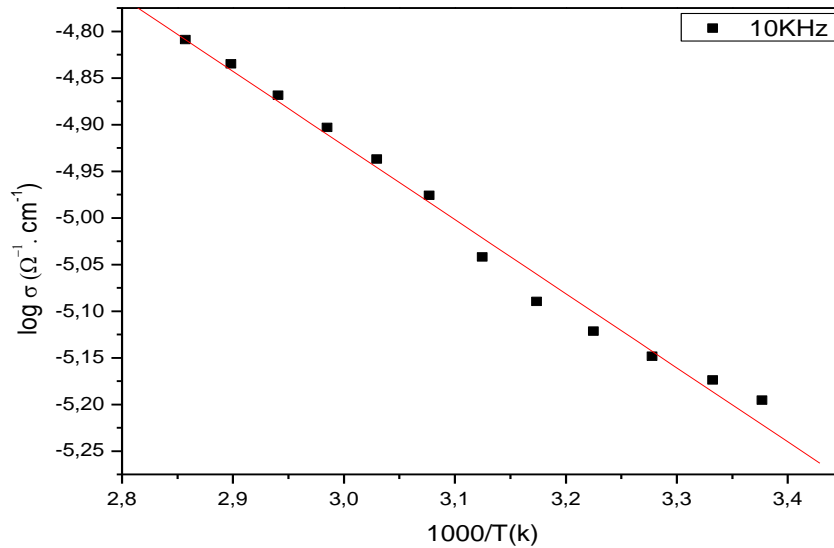


Figure III.12 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 10KHz.

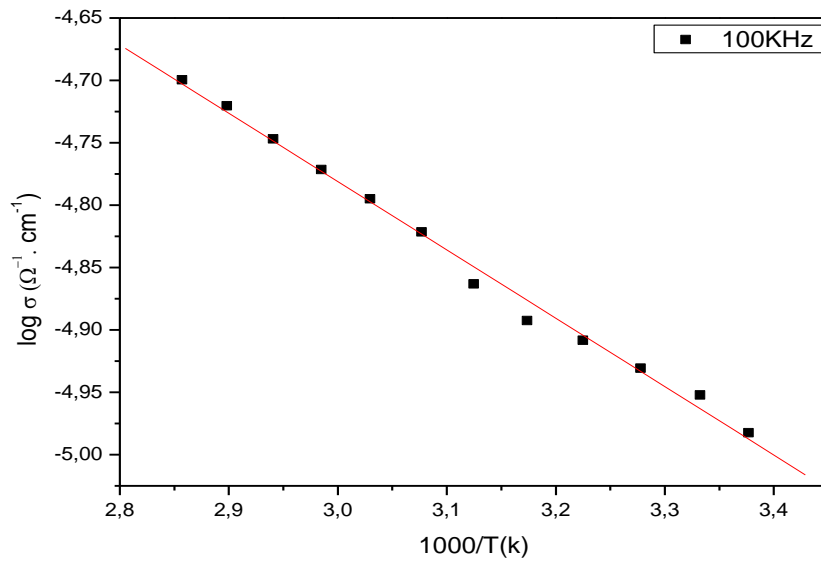


Figure III.13 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de Dic1 a fréquence 100KHz.

Fréquence (kHz)	Énergie d'activation (eV/mol.K)
0,1	$69,53 \cdot 10^{-3}$
0,5	$69,76 \cdot 10^{-3}$
1	$69,89 \cdot 10^{-3}$
10	$68,46 \cdot 10^{-3}$
100	$47,23 \cdot 10^{-3}$

Tableau.III.4. Valeurs des énergies d'activations pour Dic1.

Afin de calculer l'énergie d'activation dans le domaine où le mélange est un semi-conducteur, nous avons déterminé la pente pour les deux valeurs de fréquence : 10 KHZ et 100 KHZ.

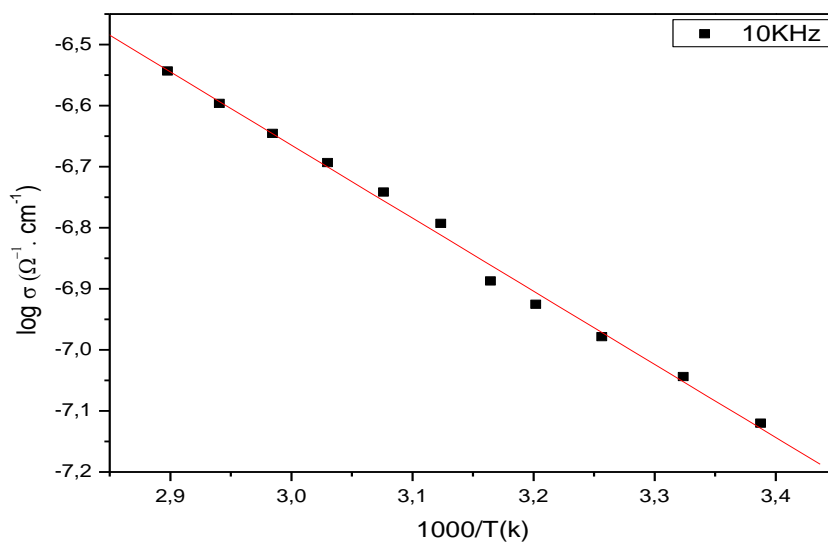


Figure III.14 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de mélange a fréquence 10KHz.

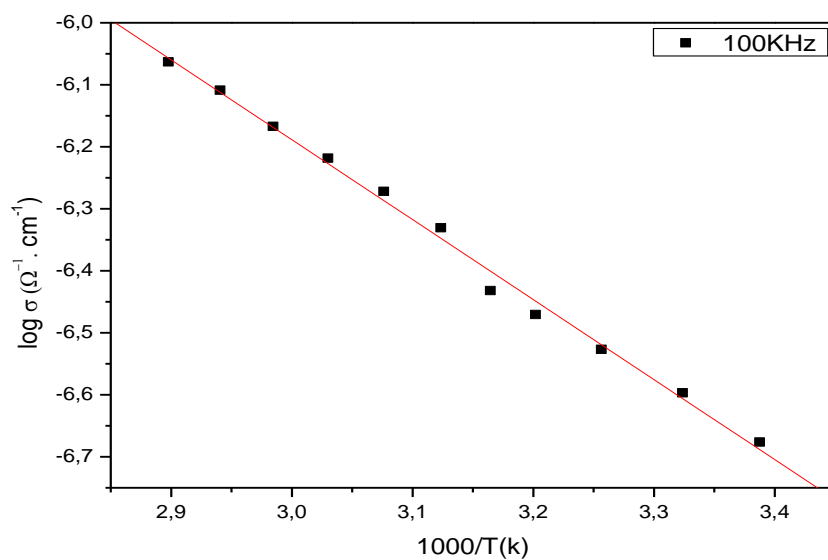


Figure III.15 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de pente de mélange a fréquence 100 KHz.

Fréquence (kHz)	Énergie d'activation (eV/mol .K)
10	$103,22.10^{-3}$
100	$111,13.10^{-3}$

Tableau.III.5. Valeurs des énergies d'activations pour le mélange.

Fréquence (kHz)	Les échantillons	Énergie d'activation (eV/mol .K)
10	Dic1	$68,46.10^{-3}$
	Mélange	$103,22.10^{-3}$
100	Dic1	$47,23.10^{-3}$
	Mélange	$111,13.10^{-3}$

Tableau.III.6. Valeurs des énergies d'activations pour Dic1 et le mélange.

L'énergie d'activation de Dic1 est inférieure à celle du mélange soit pour une fréquence de 10 KHZ ou bien de 100 KHZ, ce qui explique pourquoi le Dic1 a une conductivité élevée (une relation inverse entre la conductivité et l'énergie d'activation. Cela veut dire que le net accroissement de la conductivité suivant la diminution simultanée de l'énergie d'activation).

Références bibliographiques

- [1] *M. KADARI*, these de doctorat : Électrolyte hybride à base de liquide ionique et de nanoparticules métalliques, Énergies Renouvelables, **2018**, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie.
- [2] *N. MEDJAHED, H. MAHDANE* : Mémoire de Master : Synthèse et caractérisation structurale des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium, chimie, **2019**, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie.

*Conclusion
générale et
perspectives*

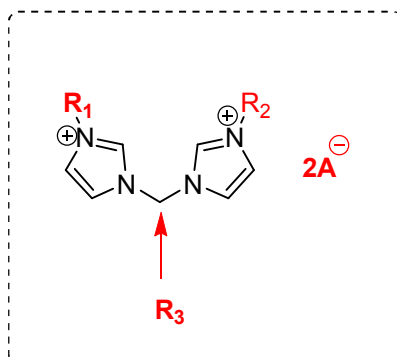
Conclusion générale

Nous avons effectué des mesures diélectriques de deux LIDs afin de vérifier leurs propriétés par rapport à la conductivité. Après avoir effectué une étude comparative nous avons constaté que :

- Les propriétés diélectriques sont affectées par le changement de la température.
- La conductivité augmente avec l'augmentation de fréquence.
- Le liquide ionique qui contient un groupement méthyle et plus conducteur par rapport à son analogue contenant un hydrogène.

Perspectives

Les mesures diélectriques des LIDs peuvent être envisageable en changeant les groupements: R_1 , R_2 , R_3 , et la nature de l'anion A^- du cycle imidazolium (Relation Structure - Conductivité).



Annexe

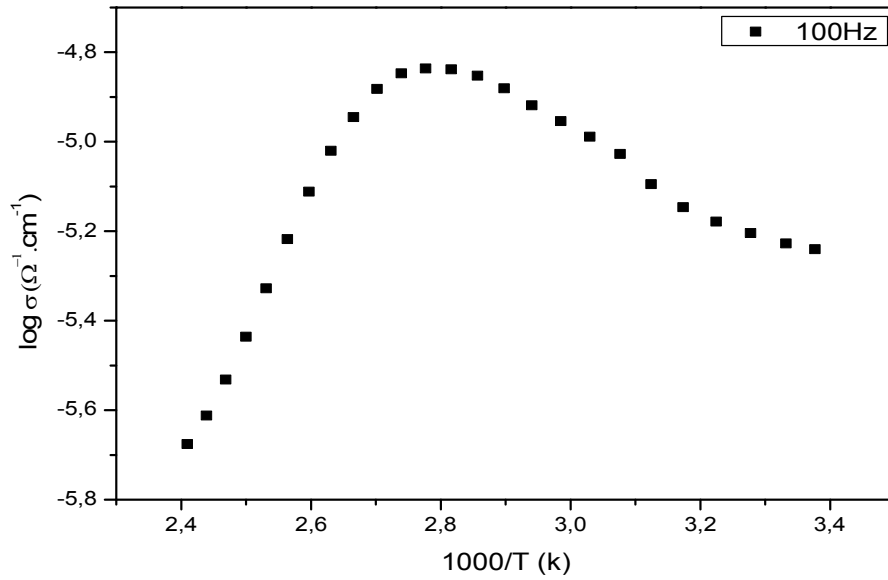


Fig.III.1: Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Dic1 pour un fréquences de 100HZ.

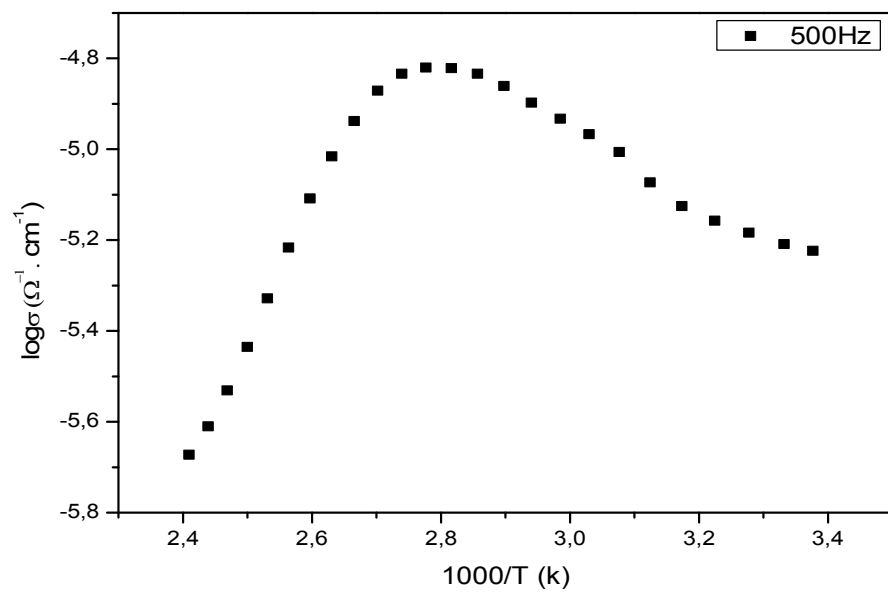


Fig.III.2 : Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Dic1 pour un fréquences de 500HZ.

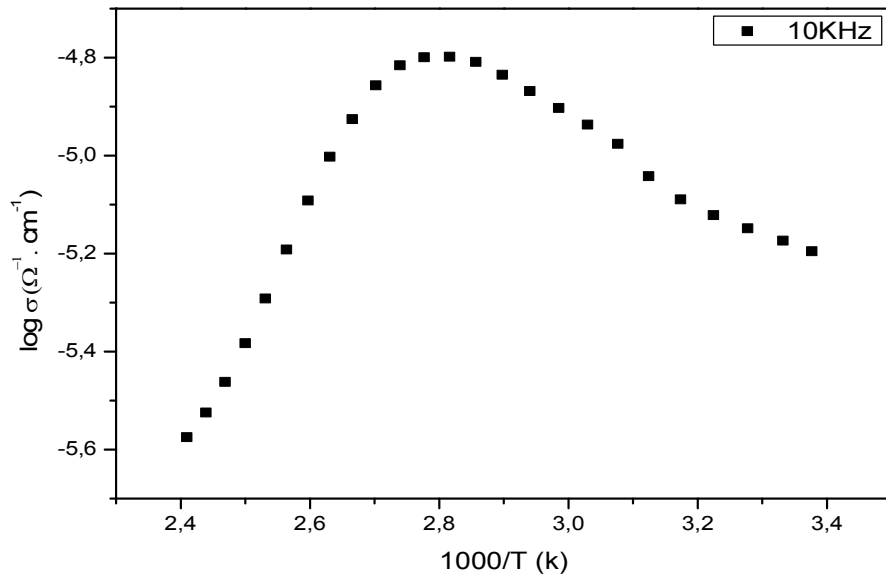


Fig.III.3: Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Dic1 pour un fréquences de 10KHZ.

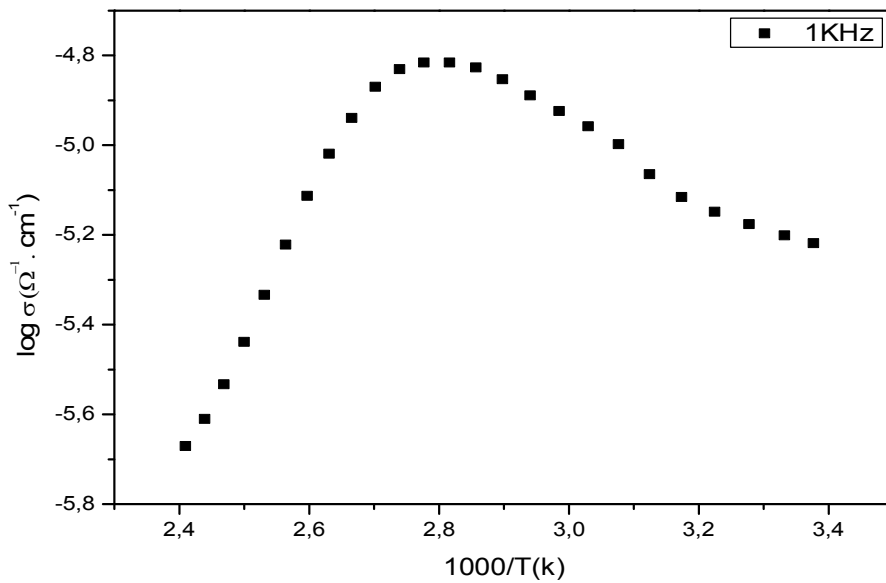


Fig.III.4: Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Dic1 pour un fréquences de 10KHZ.

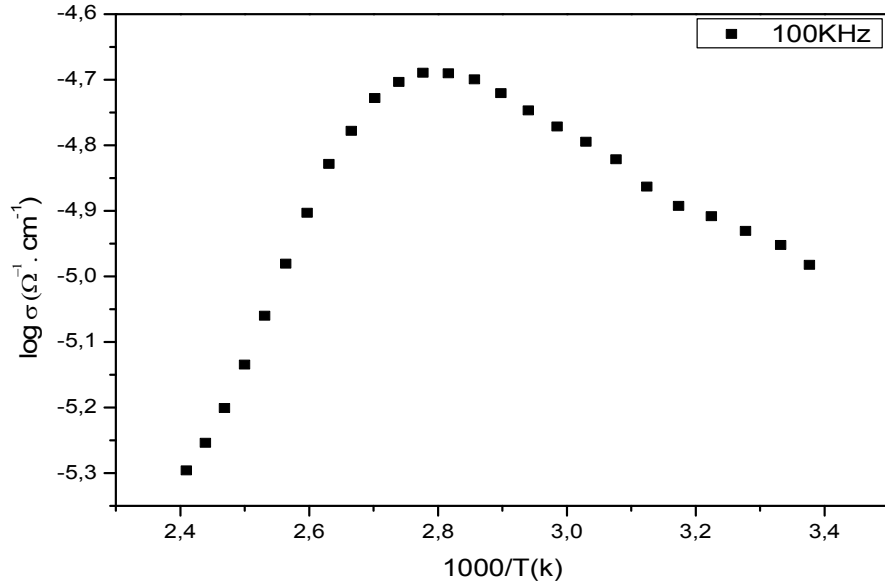


Fig.III.5: Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Dicl pour un fréquences de 100KHZ.

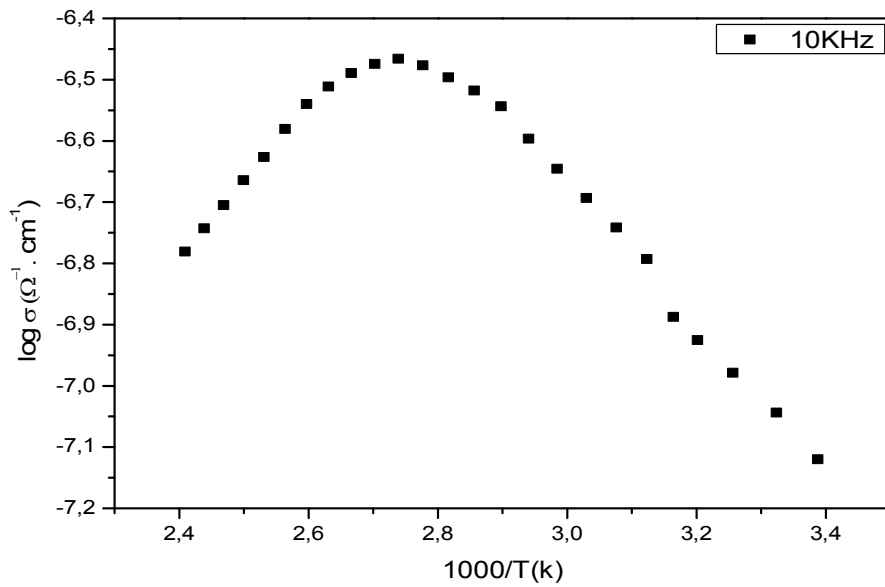


Fig.III.6: Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Mélange pour un fréquences de 10KHZ.

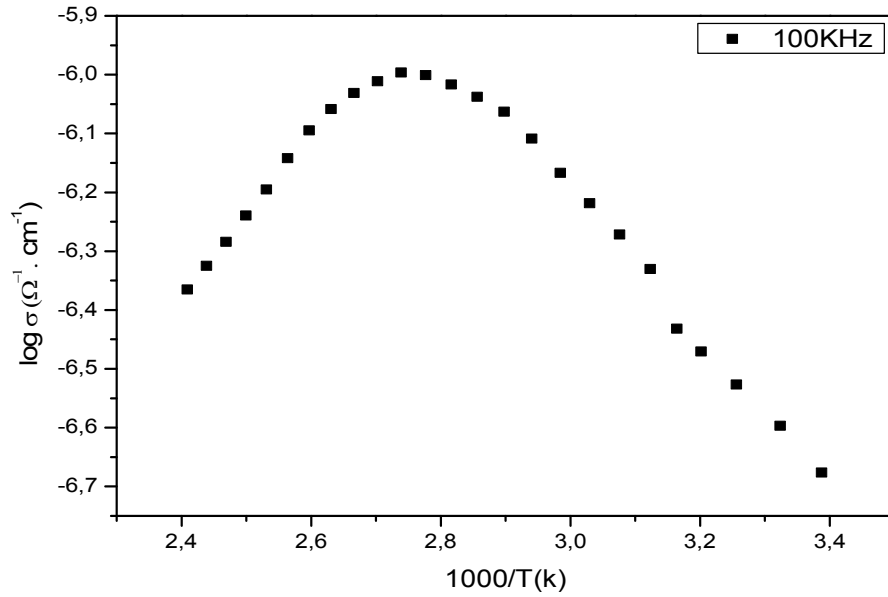


Fig.III.7: Représentation graphique de Variation de la conductivité en fonction de la température de Mélange pour un fréquences de 100KHZ.

ملخص

درسنا في هذا العمل المقدم الخواص العازلة لسائلين ايونيين من نوع ثنائي قطب موجب من مشتقات الایمیدازوليوم، الأول هو ثنائي يوديد 1-ميثيلين ثنائي (3-ميثيل ايميدازوليوم) والثاني هو ثنائي يوديد 1-ميثيلين ثنائي (3-ميثيل ايميدازوليوم)، ايميدازوليوم) وذلك من خلال قياس ناقليتهما بدلالة درجة الحرارة مع توترات مختلفة من 100 هرتز الى 100 كيلوهرتز باستخدام التحليل الطيفي للمقاومة العازلة ومن ثم حساب طاقة التفعيل لكليهما والمقارنة بينهما.

الكلمات المفتاحية: العازلية، سائل ايوني، ايميدازوليوم، الناقلية

Résumé

Dans ce travail présenté nous étudions les propriétés diélectriques de deux liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium, le premier est le diiodure de 1-méthylène bis (3-methyl imidazolium), le deuxième est le diiodure de 1-méthylène bis(3-methyl imidazolium, imidazolium) par la mesure de leurs conductivités en fonction de la température avec différentes fréquences de 100 Hz à 100 KHz en utilisant la spectroscopie d'impédance diélectrique et puis calculez l'énergie d'activation pour les deux et comparez-les.

Mots-clés : diélectrique, liquide ionique, imidazolium, conductivité

Abstract

In this work presented we study the dielectric properties of two dicationic ionic liquid based on Imidazolium, the first is 1-methylene bis(3-methyl imidazolium) diiodide, the second is 1-methylene bis(3-methyl imidazolium, imidazolium) diiodide by measuring its conductivity as a function of temperature with different frequencies from 100 Hz to 100 KHz, we used dielectric impedance spectroscopy and then calculate the activation energy for both of them and compare them.

Keywords: dielectric, ionic liquid, Imidazolium, conductivity