

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-

Faculté des Sciences

Département de Chimie



MEMOIRE

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie organique

Thème

L'effet de méthylation sur les propriétés thermique et spectroscopique Raman /FT-IR des liquides ionique à base 1,3-dialkylimidazolium

Présenté par :

Houti Mira

Soutenu le 20/06/2018 devant le jury composé de :

Président	Brahim HOUARI	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Encadreur	Haddad BOUMEDIENE	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Examineur	Mansour DEBDAB	Maître de conférences classe A	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Examineur	Houari OUCI	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida

Année universitaire 2017/2018

Résumé :

L'étude des propriétés des liquides ioniques à température ambiante a principalement axé sur les systèmes contenant du 1,3-dialkylimidazolium combinés avec des anions hexafluorophosphate.

Le présent travail porte sur la synthèse et l'étude des propriétés vibrationnelles des deux liquides ioniques à fin de voir l'effet de la méthylation en position C₂. En premier lieu de ce travail, des mesures thermiques seront proposées à savoir ; une analyse thermogravimétrique (TGA), différentiel thermique (DTG) pour tester la stabilité thermique de ces deux liquides ioniques. Dans un point de vue spectroscopique, une analyse vibrationnelle en utilisant une combinaison spectroscopique entre la spectroscopie Raman, mesure IR et la résonance magnétique nucléaire RMN.

Mots clés :

Liquide ionique, Imidazole, Interaction, Cation, Anion, spectroscopie, Diméthylimidazole, volatilité, viscosité.

Abstract :

The study of the properties of ionic liquids at room temperature mainly focused on systems containing 1,3-dialkylimidazolium combined with anions hexafluorophosphate.

The present work concerns the synthesis and the study of the vibrational properties of the two ionic liquids, In the first place of this work, thermal measurements will be proposed to know; thermo gravimetric analysis (TGA), thermal differential (DTG) and differential scanning calorimetric (DSC) for testing the thermal stability of these ionic liquids. In a spectroscopic point of view, a vibrational analysis using a spectroscopic combination between Raman spectroscopy, IR measurement and NMR nuclear magnetic resonance.

Keywords:

Ionic liquid, Imidazole, Interaction, Cation, Anion, spectroscopy, Dimethylimidazole, volatility, viscosity.

ملخص :

ركزت دراسة خصائص السوائل الأيونية في درجة حرارة الغرفة أساسا على عملية تركيب 1.3 دي الكيل ايميدازوليوم و الايون هيكزا فيلوروفوسفات. يتعلق هذا العمل بدراسة الخصائص الاهتزازية للسوائل الأيونية من اجل رؤية تأثير المثلي في الموضع C2 في المقام الأول من هذا العمل سيتم اقتراح القياسات الحرارية لدراسة هذه السوائل بواسطة التحليل الحراري القياسي وقياس الفارق الحراري و المسح الضوئي التفاضلي المسعر لاختبار الاستقرار الحراري لهذه السوائل الأيونية. من وجهة نظر طيفية تم التحليل الاهتزازي باستخدام مزيج طيفي بين مطيافية رامن و قياس الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي.

الكلمات المفتاحية :

-سائل ايوني. ايميدازول. تفاعل. الكاتيون. الانيون. التحليل الطيفي. ديميثيل ايميدازول. تطاير. لزوجة.

Dieu merci pour d'avoir nous donnons la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé.

Remerciement

*On pense tout particulièrement à notre encadreur **Mr HADDAD Boumediene**, Maître de conférences à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida qui nous a initié à la recherche. On le remercie pour le choix du sujet très approprié à notre spécialisée, Merci de nous avoir tant appris sur le monde de la spectroscopie vibrationnelle et surtout diélectrique. On espère sincèrement rencontrer et croiser à nouveau des personnes comme lui dans notre futur professionnel.*

*Nous tient à exprimer nos grandes considérations et nos sentiments de reconnaissance à **Mr, BRAHIM Houari** Maître de conférences à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, qui nos fait l'honneur de présider le jury de Notre soutenance.*

*C'est avec un très grand plaisir que nous remercions infiniment **Mr Houari OUISSI, Mr Mansour DEBDAB** d'avoir bien voulu examiner ce modeste travail, qu'elle trouve ici nos très profondes gratitude.*

Nous remercions profondément tous les enseignants qui on attribués à notre formation durant les années d'études.

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, nous leur sommes redevable des meilleurs moments qu'on a passé ensemble.

Nous ne pourrons terminer, sans remercier tous les membres de Laboratoire de chimie, tous ses qui ont participé d'une manière ou d'une autre dans l'élaboration de ce projet de fin d'étude.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à **mer chers parentes** qui m'ont aidée et en
courager de pour suivre mes études*

A mes sœurs et mes frères :

*Djamel , Nouhe ,Abdelkader , Mohamed , Abdel Malek ,
Rayan ,Islam , Ourida ,Fatiha ,Fatima ,Khaira ,Khadidja
,Chaimaa ,Melouka,Chahera , Houda, Ritaje, Arije , Malak ,Nour
Khadouja ,Amouna , Zinb. Mira , Douaa ,Ali*

A mes cousins et mes cousines et toute la famille Houti

A ma grand père Abdelkader et ma grand mère Ouida

A mes Amies :

*Asmaa ,Fadila ,Hiba ,Sara ,Kiki, Ghania
,Mokhetaria ,Kltoume ,Hadjer ,Seti, Wahiba ,Rania
,Kawter , Zinb,merime ,Asma ,Faiza ,Zahira .Ouafaa,
Akila*

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique sur les liquides ioniques	
1-Introduction	03
2-Définition	03
3- Structure	03
3- Historique des liquides ioniques	05
4- Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	08
5- Synthèses des liquides ioniques	09
5-1 - Formation des cations (réaction de quaternisation du noyau imidazole)	10
5-2- Change des anions (réaction d'échange de l'anion)	11
6-Classification	11
6-1- Liquides ioniques aprotique	11
6-2- Liquides ionique protique	11
7-Propriétés unique des liquides ioniques	12
7-1-Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	12
7-1-1-Viscosité	13
7-1-2-Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion	14
7-1-3-Densité	15
7-1-4- Stabilité thermique	16
7-1-5- Toxicité et biodégradabilité	17
7-1-6- volatilité	17
7-1-7-Solubilité	18
7-2-Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	19
7-2-1-Conductivité	19
7-2-2-Stabilité chimique	20
8- Les applications	20
8-1-Application en synthèse organique et en catalyse	20
8-2- Applications en électrochimie	21
8-3- Applications dans le domaine des procédés de séparation	21
Conclusion	21
Références Bibliographiques	22
Chapitre II : L'art de spectroscopie des liquides ioniques	24
Chapitre III : Techniques expérimentales	
Introduction	27
I-Synthèse des liquides ioniques (réactions de quaternisation)	27
I.1- iodure de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[C_3MIM^+][I^-]$	28
1-Mode opératoire	28
2-Réaction	29
I.2- iodure de 1-propyle -2,3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM^+][I^-]$	29
1- Mode opératoire	29
2-Réaction	29
II-Synthèse des liquides ioniques (réactions d'échange l'anion)	29
II.1-Hexafluorophosphate de 1-propyle-3- méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$	29
1-Mode opératoire	29
2-Réaction	30
II.2- Hexafluorophosphate de 1-propyle-2-3- méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$	30

1-Mode opératoire	30
2-Réaction	30
III. Les détails de spectres ^1H - ^{13}C .	31
III-1. Identifications spectroscopiques	31
III-1.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H , ^{19}F , ^{31}P	31
III-1.1.2. Synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium $[\text{RDMIM}^+]$	32
$[\text{RMIM}^+][\text{X}^-]$	32
III-1.1.2.a. RMN du proton	34
III-1.1.2.b. RMN du fluor	35
III-1.1.2.c. RMN du phosphore	37
III.2. Techniques de caractérisation	37
III.2.1. Spectroscopie infrarouge IR	37
III.2.2. Mesures thermiques	38
III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)	38
IV. Résultats et discussions	39
IV.1.1-Les spectres IR du hexafluorophosphate de 1-propyle-3- methylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$	40
-Région 600-1000 cm^{-1}	
-Région 1000-1700 cm^{-1}	
-Région 2800-3200 cm^{-1}	
IV.1.2-Les spectres IR du hexafluorophosphate de 1-propyle-2-3- dimethylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$	40
-Région 600-1000 cm^{-1}	
-Région 1000-1700 cm^{-1}	
-Région 2800-3200 cm^{-1}	
IV.2.1-Les spectres Raman du hexafluorophosphate de 1-propyle-3- methylimidazolium	46
-Région 54-600 cm^{-1}	
-Région 54-600 cm^{-1}	
- Région 600-1000 cm^{-1}	
- Région 1000-1700 cm^{-1}	
- Région 2800-3200 cm^{-1}	
IV.3.Corrélation des détails spectroscopiques RMN-FTIR-Raman	54
V. propriété thermiques	58
V.1- Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD)	
V.1.1.)Exploitation des thermogrammes pour les Ils	58
V.2-Spectroscopie IR vibratoire dépendant de la température	60
Références Bibliographiques	
Conclusion générale	62

Liste des figures

Figure (I.1) : La chronologie des liquides ioniques

Figure (I.2) : Application des liquides ioniques

Figure (III.1) : Le montage à reflux pour la synthèse des liquides ioniques.

Figure (III.2) : ^1H - RMN (400 MHz) de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ (a) et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$ (b).

Figure(III.3) : Spectre ^{19}F -RMN (100.6 MHz)de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (a) et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (b) ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$).

Figure(III.4) : Spectre ^{31}P -RMN (100.6 MHz)de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (a) et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (b) ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$).

Figure(III.5) : Spectromètre IR Agilent Cary 660.

Figure(III.6) : Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG

Figure(III.7) : spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Figure(III.7.1) : Spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Figure(III.7.2) : spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.

Figure(III.7.3) : spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.8) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Figure (III.8.1) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $45\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.8.2): spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.8.3): spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ dans la région $1000-1700\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.8.4) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ dans la région $2800-3200\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.9): Structure optimisée d'un couple cation-anion pour $[C_3MIM][PF_6^-]$ en phase gazeuse.

Figure (III.10): Structure optimisée d'un couple cation-anion pour $[C_3DMIM][PF_6^-]$ en phase gazeuse.

Figure (V.1): Diagramme d'ATG, DTG du hexafluorophosphate de 1-propyl méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$.

Figure (V.2): Spectres infrarouges expérimentaux et intensité infrarouge calculée des trois conformateurs de $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$ dans la gamme de fréquences $550-850$ et $2700-3300\text{ cm}^{-1}$ à différentes températures.

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma (I.1): les cations et les anions utilisés pour la formation des LIs

Schéma (I.2) : le sel d'heptachloroaluminate.

Schéma (I.3) : Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques

Schéma (I.4) : Schéma représentatif imidazolium

Schéma (I.5) : Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium

Schéma (I.6) : Cations les plus utilisés pour la synthèse de PIL.

Schéma (I.7) : Anions les plus utilisés pour la synthèse de PIL.

Chapitre II

Schéma (II.1): L'interaction cation-anion dans les deux liquides ioniques synthétisés.

Schéma (II.2) : L'interaction cation –anion dans les liquides ioniques [EMIM] [PF₆⁻] synthétise.

Schéma (II.3) : L'interaction cation –anion dans le liquide ionique [PMIM] [PF₆⁻] synthétise.

Schéma (II.4) : L'interaction cation –anion dans les liquides ioniques [BMIM] [PF₆⁻] synthétise.

Chapitre III

Schéma (III.1): Protocole de Synthèse du iodure de 1-propyle-3-méthylimidazolium [C₃MIM⁺][I⁻].

Schéma(III.2): Protocole de Synthèse du iodure de 1-propyle-2,3-diméthyl imidazolium [C₃MIM⁺][I⁻].

Schéma(III.3): Protocole de Synthèse du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium.

Schéma (III.4): Protocole de Synthèse du hexafluorophosphate de 1-propyle -2,3-diméthylimidazolium [C₃DMIM⁺][PF₆⁻].

Schéma (III.5): Structure du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium [C₃MIM⁺] [PF₆⁻] et du hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium [C₃DMIM⁺] [PF₆⁻]

Schéma (III.6): Structure du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium [C₃MIM⁺] [PF₆⁻] et du hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium [C₃DMIM⁺] [PF₆⁻]

Liste des tableaux

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

Tableau (I.2) : Nomenclature utilisée pour la dénomination des anions imidazoliums

Tableau (I.3) : Viscosité de quelques liquides ioniques.

Tableau (I.4) : Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques.

Tableau (I.5) : Valeurs de densités de quelques liquides ioniques.

Tableau (I.6) : Valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques.

Tableau (I.7) : Miscibilité dans l'eau 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)

Tableau (I.8) : Conductivité de divers sels de dialkylimidazolium .

Tableau (III.1) : ^1H - RMN (400 MHz) de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Tableau (III.2): Fréquences vibrationnel FTIR / ATR et tâches assignées du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Tableau (III.3) : Fréquences vibrationnel FT-Raman et tâches assignées du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Tableau (V.1): d'ATG, DTG du hexafluorophosphate de 1-propyl méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium.

Tableau (V.2) : Vue schématique des trois conformer de $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Liste des abréviations

ILs : Liquides ioniques.

RTILs: Room temperatures ionic liquids.

DSC : L'analyse par calorimétrie différentielle

TSILS :(Task S pecific Ionic Liquids)

AIL : liquides ioniques aprotiques

PIL : liquides ioniques protiques.

[C₃MIM⁺][I⁻] : iodure de 1-propyl 3-méthylimidazoluim

[C₃DMIM⁺][I⁻] : iodure de 1-propyl-2,3-diméthylimidazoluim

[C₃MIM⁺][PF₆⁻] : hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim

[C₃DMIM⁺][PF₆⁻] : hexafluorophosphate de 1-propyl-2,3-diméthylimidazoluim

[NH₄PF₆] : hexafluorophosphate d'ammonium.

[C₂C₁IM] [NTf₂⁻] : Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-éthyl-3-méthylimidazoluim

[C₂C₁C₁IM] [NTf₂⁻] : Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium

[C₄C₁IM] [NTf₂⁻]: Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-butyl -3-méthylimidazoluim

[C₄C₁C₁IM] [NTf₂⁻]: Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-butyl -2,3-diméthylimidazolium

[1-MIM]:1-méthylimidazol

[1,2-DMIM] :1,2-diméthylimidazole.

[C₂MIM] [PF₆⁻]: hexafluorophosphate de 1-éthyl 3-méthylimidazoluim

[C₃MIM] [PF₆⁻]: hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim

[C₄MIM] [PF₆⁻]: hexafluorophosphate de 1-butyl 3-méthylimidazoluim.

MALDI – TOF: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization / Time Of Flight.

MW : Microwave.

LSCT : Laboratoire de synthèse et catalyse (Tiaret).

DFT: Density Fonctionel Theory

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

¹H-RMN: Résonance Magnétique Nucléaire du proton

¹⁹F -RMN: Résonance Magnétique Nucléaire du fluor

³¹P-RMN: Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore

FTIR/ATR: Fourier Transform Infrared /Attenuated Total Reflectance

ATG: Analyse thermogravimétrique

ATD : l'analyse thermique différentielle

Introduction générale

Introduction générale

Les liquides ioniques à température ambiante (**RTIL**) sont des sels organiques, liquides à température ambiante. Leurs propriétés physiques en font d'eux une alternative intéressante aux solvants organiques classiques. Ils sont en demande en tant que substituts aux solvants moléculaires conventionnels en raison de leur haute stabilité chimique et thermique ainsi que de leur très faible inflammabilité, leur non toxicité et de leurs pressions de vapeur. Les (**ILs**) sont généralement d'excellents solvants pour une large gamme de matériaux inorganiques et organiques, la prédiction des propriétés physico-chimiques d'une combinaison anion-cation donnée ouvre les portes aux chercheurs pour la conception de certains liquides ioniques respectueux à l'environnement.

Dans le domaine de la spectroscopie, plusieurs revues scientifiques ont mentionnées que la méthylation en position C2 provoque des effets significatifs sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.

A titre exemple : En 2011, Rodrigues et al [1], a écrit dans le journal de J. Phys. Chem. B “ *The variation in the substituent groups at the cation is found to have a drastic impact in the charge distribution and accessibility.8 As a consequence, the anion–cation interaction potential can vary significantly. A case in point is the cation methylation in position 2, C(2), of the imidazolium ring.*”

De sa part, Kristina Noack [2] a mentionner dans le journal de Physical Chemistry Chemical Physics “*Methylation of the C2 position of 1,3-dialkylimidazolium based ionic liquids disrupts the predominant hydrogen-bonding interaction between cation and anion leading to unexpected changes of the physicochemical properties*”.

De même façon, Izgorodina et al en 2011 [3] a encore écrit dans le journal de J. Phys. Chem. B “*Methylation at other positions on the ring does not produce such a significant effect*”.

Très récemment, Namboodiri et al [4] en 2017 dans le journal de Appl. Phys. B à montrer que “*methylation at C2 position (of imidazolium cations) blocks the most important site for C2–H...anion hydrogen bonding. However, despite eliminating this site for hydrogen bonding, the C2-methylated RTIL is more viscous than the non-methylated one*”.

À la lumière de ces revues, l'objectif principal de notre travail de recherche, est la compréhension des effets de méthylation dans cette position C2 par trois méthodes purement

spectroscopiques ; la spectroscopie Raman, mesure FTIR et la résonance magnétique nucléaire RMN. Cette étape consiste à étudier les propriétés spectroscopiques de deux liquides ioniques synthétisés le hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et du hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$ par les méthodes vibrationnelles, tel que FTIR/ATR et Raman. Ces deux techniques vont permettre de mieux comprendre les mécanismes et types d'interaction cation-anion à l'intérieur de ces deux sels ioniques. La connaissance de ce type d'interactions à échelle moléculaires de nos liquides synthétisés, permettra de faire une relation entre les propriétés thermiques qui sont le second but dans notre travail.

D'autre part, une partie des propriétés thermiques de ces deux liquides ioniques par une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD) sera nécessaires pour le dimensionnement de l'effet de méthylation.

Le travail réalisé, outre l'introduction générale, se divise en trois chapitres dont le premier nous présentons une étude bibliographique sur les liquides ioniques, on discutant leurs différentes propriétés et leurs applications, dans le deuxième chapitre afin de mieux comprendre les différentes propriétés spectroscopiques, nous allons présenter quelques travaux dans ce domaine, Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale : synthèse des liquides ioniques puis la mise en évidence de leur structure par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (1H -RMN, ^{19}F , ^{31}P), suivie d'une interprétation des résultats obtenus suite à une caractérisation des produits étudiés et l'étude des propriétés thermiques

A la fin de ce travail, une conclusion générale représente les résultats les plus importants de ce mémoire est donnée.

- [1] Rodrigues, A. S., Rocha, M. A., Almeida, H. F., Neves, C. M., Lopes-da-Silva, J. A., Freire, M. G., ... & Santos, L. M. (2015). Effect of the Methylation and N–H Acidic Group on the Physicochemical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(28), 8781-8792.
- [2] Izgorodina, E. I., Maganti, R., Armel, V., Dean, P. M., Pringle, J. M., Seddon, K. R., & MacFarlane, D. R. (2011). Understanding the effect of the C2 proton in promoting low viscosities and high conductivities in imidazolium-based ionic liquids: part I. weakly coordinating anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(49), 14688-14697.
- [3] Noack, K., Schulz, P. S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.
- [4] Namboodiri, V. V., Guleria, A., & Singh, A. K. (2017). Effect of –OH functionalization, C2 methylation, and high radiation fields on the non-linear optical response of imidazolium ionic liquids. *Applied Physics B*, 123(4), 103.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les liquides ioniques

1-Introduction

Les liquides ioniques (ILs. ionic liquids) forment un large regroupement de molécules des sels organiques, ils possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques, certain entre eux sont également thermiquement et chimiquement stable, ils ont une pression de vapeur quasiment nul et ils sont ininflammables. Les **LIs** peuvent être hydrophiles ou hydrophobe et présentant des points de fusion généralement au dessous de la température ambiante, ils sont connus par leur bonne propriété en transfert thermique et leur haute conductivité. Afin d'étudier l'impact du cation et l'anion sur les propriétés mesurées la première étape réalisée a été consacrée à l'étude thermophysique (masse volumique et viscosité).les LIs ont un domaine d'application plus larges, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie et la solvation [1].

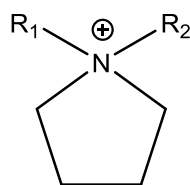
2-Définition

Les liquides ioniques sont des sels « **sels fondus** », « **sels liquides organiques** » ayant une température de fusion inférieure à 100°C , leurs interaction intermoléculaires se fait entre **(ion-ion)** .les liquide ionique 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 nombreux ($>10^6$) et en constante évolution [2].

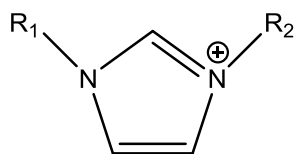
3- Structure

Actuellement il ya plusieurs liquides ioniques mais toujours les cations et les anions restent à la base de leurs compositions.

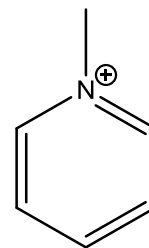
Exemples de cation utilisés pour la formation des **LIs** :



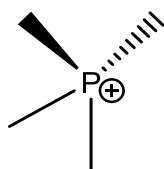
Pyrrolidinium



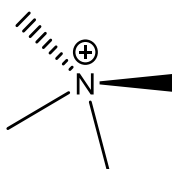
Imidazolum



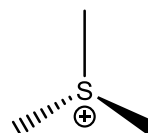
Pyridinium



Phosphonium



ammonium

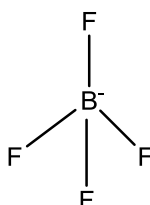


Sulfonium

Exemples d'anion utilisés pour la formation des LIs :

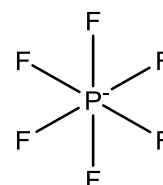


Halogénures

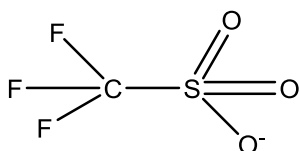
 AlCl_4^-

Cloroaluminate

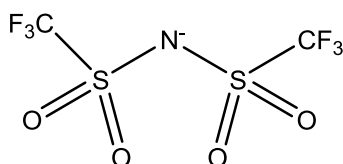
Tétrafluoroborate



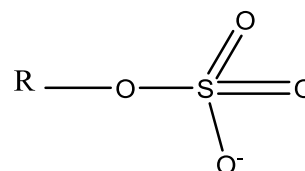
Hexafluorophosphate



Trifluoromethanesulfonat



Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide



Alkylsulfate

Schéma (I.1) : les cations et les anions utilisés pour la formation des LIs

Pour les cations organique à une structure composée de cation sur l'azote (ammonium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium) et les cyclique à base aromatique ou non aromatique (imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium), les anions sont de type moléculaire inorganique comme tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), thiocyanate (SCN^-), (SO_4^{2-}) , nitrate (NO_3^-), ainsi atomiques inorganique les halogénures comme, fluorure (F^-), chlorure (Cl^-), iodure (I^-) et bromure (Br^-) on trouve aussi les anions organique comme trifluoroacétate (CF_3CO_2^-) et trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_2^-) bis(trifluorométhylsulfonyl) imide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) [3,4].

3-Historique des liquides ioniques

Le premier sel obéissant est défini déjà à 19^{ème} siècle, lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et la 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'application de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de Friedel et Craft : le sel d'heptachloroaluminate [5].

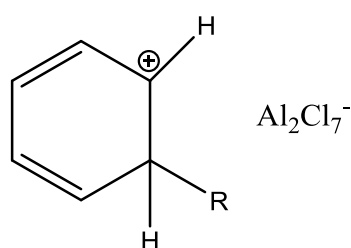


Schéma (I.2) : le sel d'heptachloroaluminate [5]

Par contre le premier **LIs** officiellement appelé liquide à température ambiante (RTIL) fut le (type alkylammonium) nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ a été synthétisé 1914 (Walden) [6] dont la température de fusion est de 12°C .mais il a fallu attendre les années 1970 pour voir les premières utilisations des liquides ioniques aux Etat – Unis pour les besoins en électrochimie.

-Les chloroaluminates (III) première génération de liquide ionique :

Les liquides ioniques de « première génération » sont les chloroaluminates (III) et plus généralement les halogénoaluminates (III) .L'utilisation des ions chloroaluminates ($\text{Al}_x\text{Cl}_{3x+1}^-$) pour former des liquides ioniques a été introduit par Hurley et Wier en 1948 [7].

En 1963 l'Académie de l'US Air projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique (LiCl-KCl) (température de fusion de 355°C), et la caractérisation physico-chimiques de tels mélange, en particulier (NaCl/AlCl_3) température de fusion de 107°C , cation les plus communs sont le pyridinium ou l'imidazolium et l'anion est habituellement le chloroaluminate (III) (AlCl_4^-), c'est dans les liquide a base de pyridinium

chloroaluminate et la synthèse en 1982 de chlorure mélange entre le de 1-ethyle -3-methylimidazolium et AlCl_3 [(C₂C₁IM) (Cl)] [8].

En effet, le cation imidazolium sont reconnus plus stable électrochimiquement que leur homologues pyridinium [9]. la purification du chlorure d'aluminium est très important ,parce que la présence d'oxydant peut changer les propriétés chimique et l'électrochimique des espèces inorganique dissoutes dans les liquide ioniques et donc devenir un poison pour de nombreux catalyseurs .Ce pendant, les liquide ionique de première génération sont actuellement moins représentés dans la littérature du fait du hombrelimite de reaction qui sont possibles dans ce sensibles a l'humidité de l'aire et à l'eau ceci pouvant engendrer des dégagements d'acide chlorhydrique et de ce fait des dommage pour le procédé et pour l'environnement [9].

Les liquide ionique stable l'aire et l'eau – secondes générations de liquides ionique :

La recherche ont conduit à la synthèse de liquide de seconde génération en utilisant comme contre -ion le tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) et nitrate (NO_3^-) le sulfate(SO_4^-) qui avaient tous pour propriété de ne pas se dégrader par hydrolyse portant sur la stabilité de ces sels sont apparus dans la littérature en 1992 .Depuis , ces sels ont connu un réel essor car ils sont plus stable à l'air et à l'eau que leurs caractères hydrophobe pour le (PF_6^-) et hydrophile pour le (BF_4^-) (suivant la nature du cation) et leurs miscibilités avec les alcools mais pas avec les hydrocarbures ont permis d'élargir l'éventail de leurs applications [10]. Les chercheurs se sont pensés également vers d'autre ions pour obtention de liquides ioniques les recherches se sont donc pour suivies sur la stabilité de l'anion contenant du fluor c'est en pressant l'exemple de l'ion acétate qu'apparaissent les anions trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-) et trifluoroacétate (CF_3O_2^-) issus des travaux de Cooper et d'o'Sullivan [11]. La haute miscibilité avec l'eau du (CF_3SO_3^-) et le problème de dégradation mais aussi la faible coordination de (PF_6^-) est conduit, en 1996, le groupe de borhote [12] , à s'intéresser à de nouveau sels à base de l'anion bis (trifluorométhylsulfonul) (NF_2^-) ces recherche ont montrés que le (NF_2^-) est ses dérivés mois communs possédaient un caractère hydrophobe et stabilité thermique comparable à celle du (CF_3SO_3^-) de puis quelques années, la recherche de nouveaux anions sans fluor est donc en cours pour obtenir des liquides ioniques " super-verts" et de moindre cout [13]. La substitution du fluor par d'autres groupements ne doit donc pas influencer les propriétés d'utilisation des liquides ioniques.

Actuellement, les groupements phosphinates, sulfates, sulfonates et dicyano sont en émergence avec l'application d'anions comme : le paratoluenesulfonate (tosylates), l'oclysulfate, le dicyanamide ou les dérivés dialkylphosphinate (avec généralement de longues chaînes alkyles) [14,15].

Les combinaisons entre cations et anions pour former de nouveaux liquides ioniques sont presque infinies et sont finalement de limite que l'imagination du chimiste qui les synthétise ! ces liquides ioniques synthétisés font partie d'une 3^{ème} génération de liquide ionique : les TSILS (Task Specific Ionic Liquides)) **Nous avons regroupé la chronologie des liquides ioniques ci –dessus (figure I-1)**

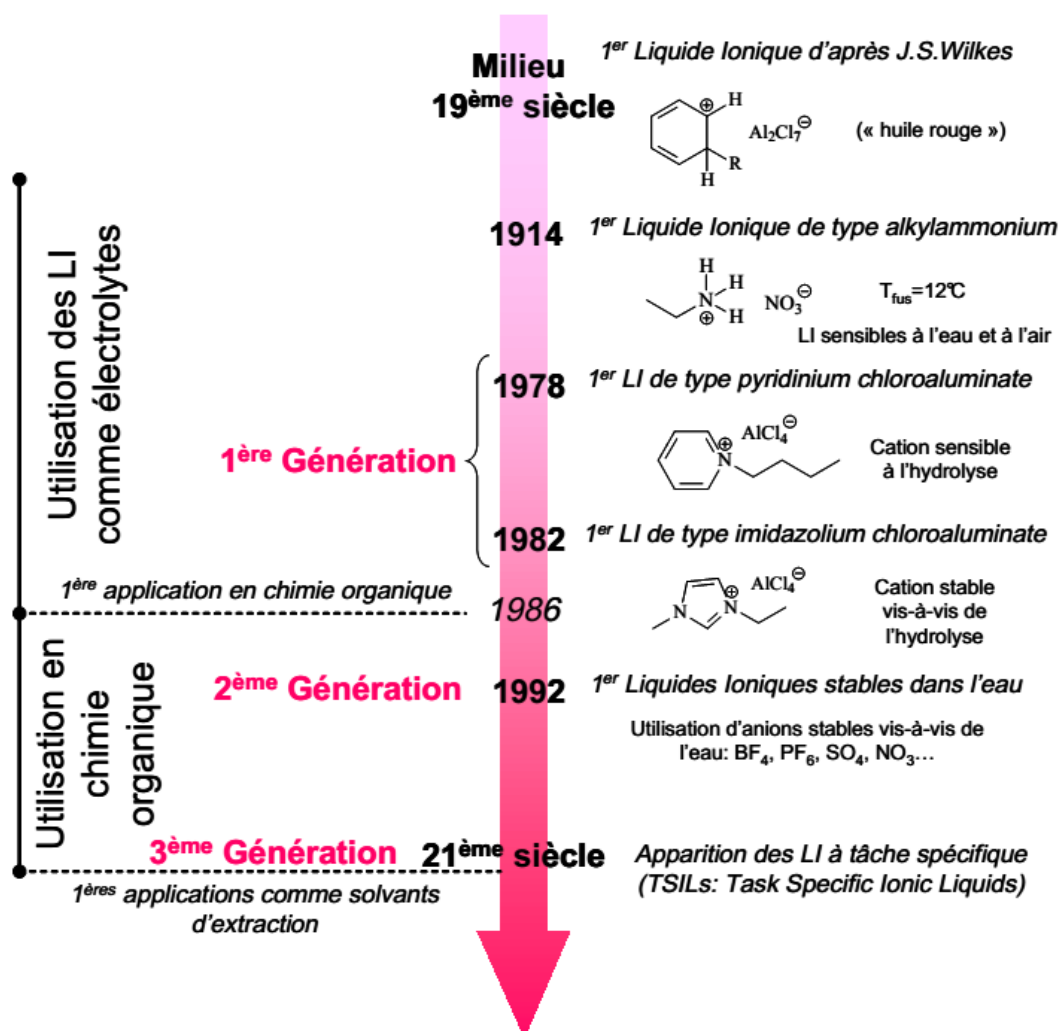


Schéma (I.3) : Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques

4-Nomenclature et acronymes des LIs

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

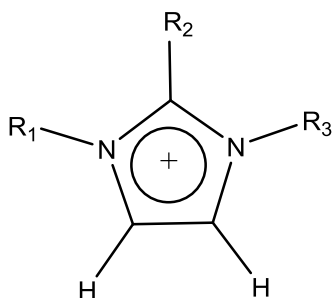


Schéma (I.4) : Schéma représentatif imidazolium.

Nom de cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-méthyl-3octylimidazolium	MOIM	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H
1,2-diméthyl-3propylimidazolium	DMP _{Pr} IM	C ₃ H ₇	CH ₃	H
1,2-diméthyl-3ethylimidazoluim	DMEIM	C ₂ H ₅	CH ₃	H
1-ethyl-3méthylimidazoluim	EMIM	CH ₃	C ₂ H ₅	H
1-propyl-3méthylimidazoluim	PrMIM	CH ₃	C ₃ H ₇	H
1-butyl-3méthylimidazoluim	BMIM	CH ₃	C ₄ H ₉	H
1-pentyl-3méthylimidazoluim	PMIM	CH ₃	C ₅ H ₁₁	H
1- hexyl-3méthylimidazoluim	HMIM	CH ₃	C ₆ H ₁₃	H
1-octyl-3méthylimidazoluim	OMIM	CH ₃	C ₇ H ₁₅	H
1décyl-3méthylimidazoluim	DMIM	CH ₃	C ₈ H ₁₇	H

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

Les anions :

Nom de l'anion	Formule	Acronyme
Chlorure	Cl^-	Cl
Tétrafluoroborate	BF_4^-	BF_4
Hexafluorophosphate	PF_6^-	PF_6
Dicyanamide	$\text{N}(\text{CN})_2^-$	DCA
p-toluenesulfonate	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	PTS
Ethylsulfate	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{S}^-$	EtOSO_3
Diethylphosphate	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}^-$	DEP
Trifluoromethanesulfonate	CF_3SO_3^-	TfO
Methanesulfonate	CH_3SO_3^-	MeSO_3
Methylsulfate	$\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$	MeOSO_3
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Tf_3N
Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_8]_2\text{PO}_2^-$	$(\text{BiC}_8)_2\text{PO}_2$

Tableau(I.2): Nomenclature utilisée pour la dénomination des anions imidazoliums

5-Synthèses des liquides ioniques

Il y a beaucoup de façons pour synthétiser un liquide ionique .Mais il existe un dénominateur commun entre toutes ces synthèses c'est les dérivés d'imidazolium. la synthèse des LIs à base de cation d'imidazolium s'effectue en deux étapes : formation des cations qui sont la plupart synthétisés par quaternarisation d'un hétéroatome portant un double non liant (azote, phosphore, soufre).Donc le centre du cation reste souvent le même par contre la diversité des chaines qui peuvent être accrochées est bien plus grande ,puisqu'à part les alkylsulfates et les alkylsulfonates , les anions sont le plus structurellement figés [16]. La modification d'anion (l'échange d'anion) intervient généralement dans la dernière étape et peut être facilement adaptée.

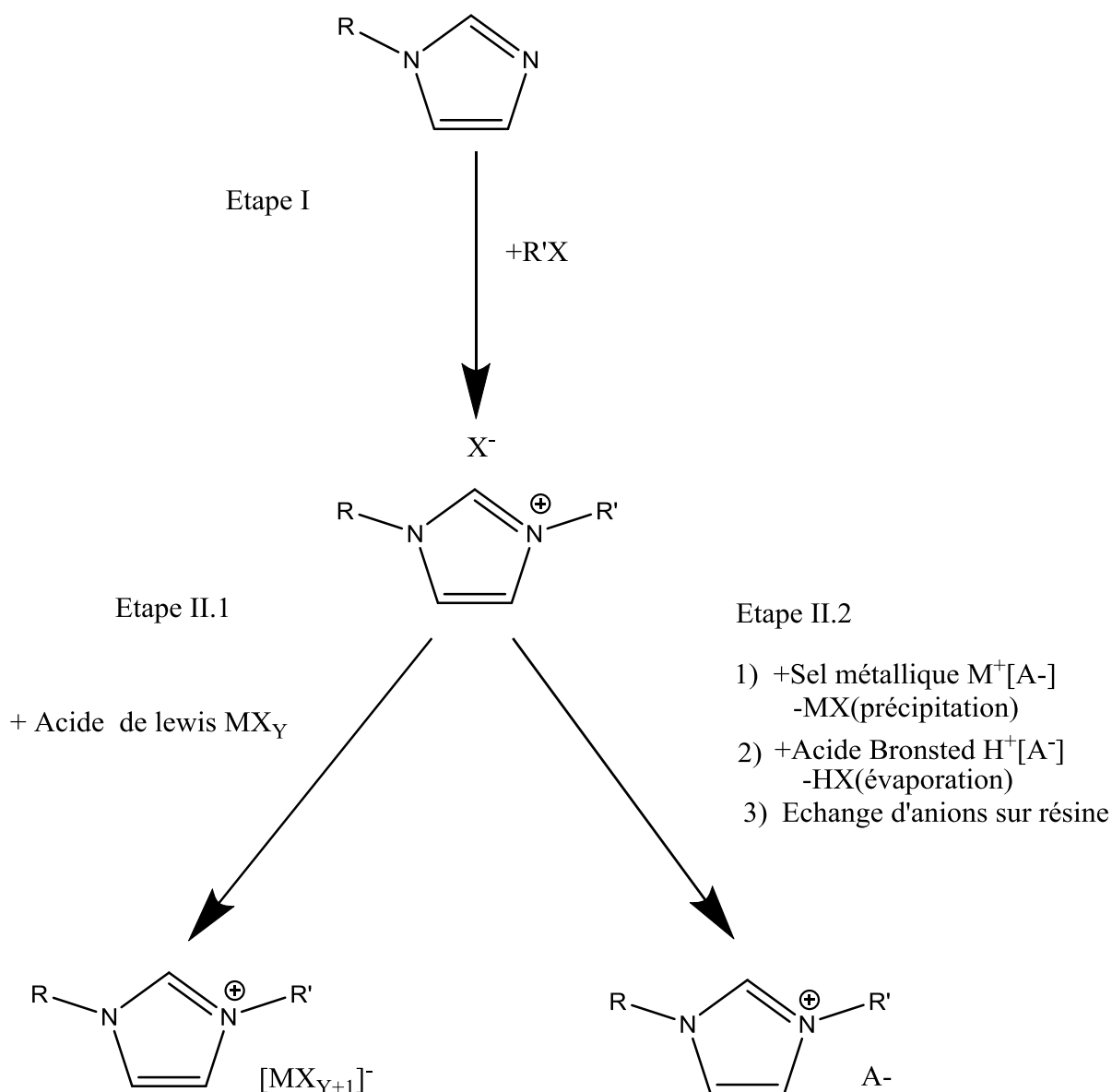


Schéma (I.5) : Différentes voies de synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium

5.1- Formation des cations :

La formation du cation du liquide ionique peut être produite soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternarisation d'une amine ou d'une phosphine.

- La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkyles en position 3[17].
- La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazolium permet d'obtenir des sels d'halogénures d'imidazolium avec de bons rendements [17].

Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs plus disponibles. Même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [18], des ultrasons [19] ou en opérant sous pression.

La réactivité des halogénures d'alcane croît dans l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. On note que ces réactions peuvent s'effectuer sans solvant.

5.2-Modification des anions :

Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques peuvent être divisées en deux voies de synthèse 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 [17,20].
- Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique [17].

Cette réaction donne un LI avec un bon rendement et une bonne pureté. Cette technique a aussi un inconvénient qui est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du **LIs**. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du **LIs**.

6-Classification :

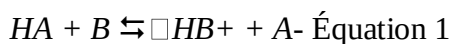
Ils peuvent être classifiés en deux groupes de liquides ioniques aprotiques (**ALI**) et de liquides ioniques protiques (**PLI**).

6.1- Liquides ioniques aprotiques :

Un liquide ionique aprotique est celui qui ne contient aucun proton acide. Ils sont formés par la présence d'un proton à la place d'un alkyle. Ce type de liquide est utilisé dans plusieurs domaines qui seront décrits dans la partie des applications des **LIs**. Parmi les **ALI** les plus utilisés, on peut citer **ALI** d'usage courant le tétrafluoroborate de le hexafluorophosphate 1-butyle-3-méthylimidazolium utilisés pour leur propriété biocatalytiques ainsi que le 1-butyle-3-méthyl-pyrrolidinium-dicyanamide utilisé comme électrolyte avec le MnO_2 [21]

6.2-Liquides ioniques portique :

Ils protique sont formés par le transfert d'un proton à partir d'un acide (HA) de Bronsted vers une base (B) de Bronsted selon l'Equation 1 [22]. Les PLI ont un proton disponible contrairement aux ALI qui peut faire des liaisons hydrogène une pression de vapeur non-négligeable ainsi qu'un point d'ébullition moindre que leur température de décomposition. Le proton acide peut être facilement enlevé à température de la pièce a cause de la présence de l'anion basique ce qui donnant, ainsi une volatilité supérieure de PLI qu'aux ALI ou les groupements greffé pour former le cation nécessitent une grande quantité d'énergie pour être libéré l'Equation 1 [23,24]. Montre la formation des PLI montrant l'équilibre entre les espèces neutres (HA et B) et les espèces ioniques (anion A- et cation BH+) du au caractère réversible du Transfer de proton.



Exemple des cations les plus utilisés (**schéma(I.6)**) substituant sur n'importe quel carbone formant l'anneau tant que l'atome d'azote chargé positivement retienne le proton.

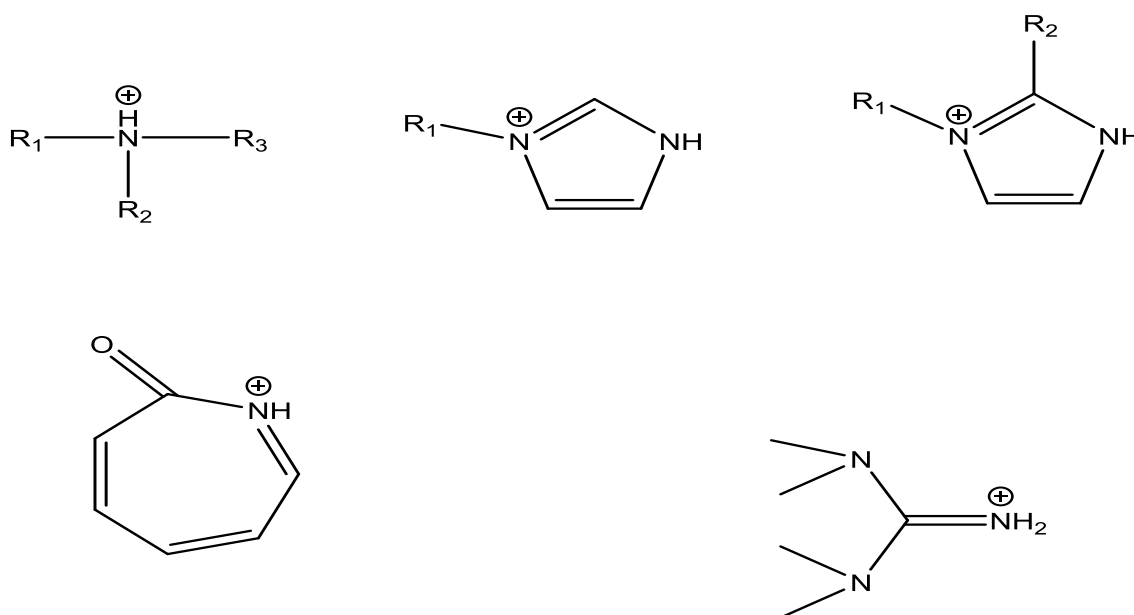


Schéma-I.6) : Cations les plus utilisés pour la synthèse de PLI.

Les anions (**Schéma-I.7**) les plus souvent utilisés peuvent aussi être de nature inorganique (nitrate ou sulfate d'hydrogène) (c,d) organique (carboxylates) (a) ou fluorés [(acide trifluoroacétique [TFA] (b), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide [TFSI]

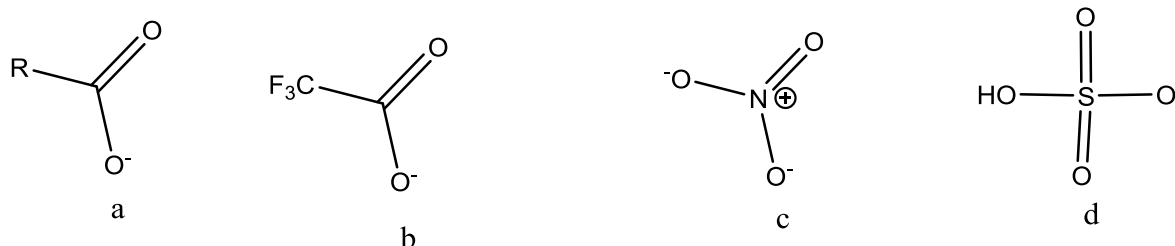


Schéma-(I.7): Anions les plus utilisés pour la synthèse de PLI.

7)-Propriétés unique des liquides ioniques :

7.1 -Propriétés physico-chimiques des LI :

Les liquides ioniques sont des sels fondus dont le point de fusion est généralement inférieur à la température ambiante, constitués uniquement d'ions, leurs propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur. En effet les **LI** 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 **LI** sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) [25]. **LI** présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. Il faut aussi mentionner que les **LI** sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

7.1.1-Viscosité

La viscosité des **LI** est en général plus élevée que celle des solvants organiques usuels. Il a été démontré que la viscosité des **LI** de type 1-alkyl-3-methylimidazolium dépend de la longueur de chaîne des groupements alkyle, une augmentation de celle-ci et la forte interaction entre les paires d'ions, ainsi que la formation des liaisons hydrogène pourrait être la cause de viscosité importante et diminution de pression de vapeur dans le liquide ionique. Pour un même cation la diminution de viscosité est plus sensible avec la nature de l'anion. la viscosité diminue dans l'ordre suivant : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. En accord avec le fait que, la viscosité diminue quand la température augmente [26].

La viscosité des liquides [tableau(I.3)] est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.)

Tableau (I.3) : Viscosité de quelques liquides ioniques [27].

Liquide ionique	Viscosité (cP)
[Emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	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 ⁺][NTf ₂ ⁻]	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 ⁺][NTf ₂ ⁻]	60 (25 °C)
[Hmim ⁺][PF ₆ ⁻]	410 (25 °C) 585 (sec) (25 °C)
La notation (sec) indique que la viscosité a été mesurée sur un liquide ionique séché.	

7.1.2- Point de fusion, transition vitreuse, domaine liquide et surfusion :

un sel fondu est défini comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C, d'un des 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) LIs à base imidazole de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des LIs a également été étudiée par NGO et al[28]. Les résultats de leur études indiquent une diminution notable de point de fusion de LIs lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. Et plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. L'effet de

l'anion sur le point de fusion[**tableau (I.4)**] est plus difficile à expliquer. Dans le cas des LIs à base de cation imidazolium combinés à des anion TfO^- ou Tf_2N^- , les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène [29]. La longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion [30]. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaîne d'alkyle augmente. L'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) montre que les LI peuvent rester à l'état de surfusion, adopter des phases quasi-amorphes voire s'assembler sous forme de cristaux liquides et ainsi présenter un point de fusion (T_{fus}) et/ou une transition vitreuse (T_g)[31]. Généralement les **LIs** constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui portent des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les **LIs** ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et la cristallisation en feuillets [32].

Tableau (I.4) : Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques [53].

Liquide ionique	T fusion (°C)
[Emim ⁺][Cl ⁻]	87 89 (sec)
[Emim ⁺][BF ₄ ⁻]	15 11(sec)
[Emim ⁺][PF ₆ ⁻]	61(sec)
[Emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	-16 -15 (sec)
[Bmim ⁺][Cl ⁻]	41 (sec) 65
[Bmim ⁺][Tf ₂ N ⁻]	16
L'indication (sec) signifie que le liquide a été séché	

7.1.3- Densité :

La densité de certains liquides ioniques peut-être très proche de celle de l'eau comprise entre 1 et 1.5 g.cm⁻³. Dans le cas des LIs à base de cation imidazolium, l'augmentation de la chaîne alkyle diminue la densité [33]. Ainsi que l'addition d'un troisième substituant sur le cation la densité diminue [34]. Par contre la densité augmente toujours pour un même cation quand la masse molaire de l'anion associé augmente et cela selon l'ordre : $\text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$. Tous ces effets semblent être reliés à

l'encombrement du cation et de l'anion [80]. D'une manière générale, l'augmentation de la température induit une baisse de la densité. Le [tableau (I.4)] indique les valeurs de densité de quelques liquides ioniques.

Tableau (I.5): Valeurs de densités de quelques liquides ioniques [27].

Liquide ionique	Densité à T = 25 °C
[Emim ⁺][BF ₄ ⁻]	1.28 1.24(22°C)(sec)
[Emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	1.52
[Emim ⁺][CF ₃ CO ₂ ⁻]	1.285
[Emim ⁺][CF ₃ SO ₃ ⁻]	1.39
[Bmim ⁺][Cl ⁻]	1.08
[Bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	1.37 1.36 (sec)
[Bmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	1.44
[Bmim ⁺][CF ₃ CO ₂ ⁻]	1.21
[Bmim ⁺][CF ₃ SO ₃ ⁻]	1.29
[Hmim ⁺][PF ₆ ⁻]	1.29 1.31 (sec)
[Hmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	1.37
[Omim ⁺][BF ₄ ⁻]	1.08
[Omim ⁺][PF ₆ ⁻]	1.37 1.24 (sec)
[Omim ⁺][NTf ₂ ⁻]	1.32
La notation (sec) indique que la densité a été mesurée sur un liquide ionique séché.	

7.1.4- Stabilité thermique:

Les liquides ioniques ont en général des températures de décomposition assez élevées [35]. En effet, la stabilité thermique d'un liquide ionique est liée à la nature et la structure de l'anion. Ainsi, les anions présentant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre suivant : PF₆⁻ > Tf₂N⁻ ≈ BF₄⁻ > I⁻, Br⁻, Cl⁻ [36]. 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 [37].

La présence d'impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition [38].

Tableau (I.6): Valeurs de température de décomposition de certains liquides ioniques [27].

Liquide ionique	T décomposition (°C)
[Emim ⁺][Cl ⁻]	285 (sec)
[Emim ⁺][BF ₄ ⁻]	391
[Emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	417 455 (sec)
[Bmim ⁺][Cl ⁻]	254 (sec)
[Bmim ⁺][BF ₄ ⁻]	403 (sec)
[Bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	349
[Bmim ⁺][Tf ₂ N ⁻]	439 (sec) 400
[Hmim ⁺][Cl ⁻]	253 (sec)
[Hmim ⁺][PF ₆ ⁻]	417
[Omim ⁺][Cl ⁻]	243 (sec)
L'indication (sec) signifie que le liquide a été séché	

7.1.5-Toxicité et biodégradabilité :

La toxicité des **LIs** est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'évaluer les propriétés toxicologiques [39]. La toxicité des LIs constitués du cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [39]. Le caractère toxique des **LIs** est relié à leur hydrophobicité [40]. 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 [39]. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion NTf₂⁻ ont un impact toxicologique sur l'environnement [39].

7.1.6-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 [41].

7.1.7- Solubilité

La solubilité dépend de la nature du solvant (eau ou les solvants organiques) La solubilité des liquides ioniques dans l'eau est gouvernée par la nature de l'anion et la longueur de chaîne alkyle fixée sur le cation. Les chaînes alkyles sont hydrophobes, donc une augmentation de celles-ci diminue la solubilité de LIs à anion identique, alors que les anions sont en principe hydrophiles et peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, Néanmoins la force de la liaison hydrogène augmente dans l'ordre suivant; $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^- < \text{NO}_3^-$ [42].

La plupart des liquides ioniques sont entièrement ou partiellement miscibles avec les solvants organiques polaires (méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane, dichlorométhane, acétone, etc.) Des systèmes biphasés sont généralement formés avec les solvants organiques de la basse polarité (hexane, toluène, éthers alkylés,).

Cette miscibilité dépend également de la nature du cation et de l'anion formant le liquide ionique. Cependant, il est important de noter que les LIs ne sont pas miscibles aux solvants apolaires surtout, lorsque ceux-ci sont des alcanes.

Tableau (I.7) : 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 (Tétrahydrofurane) ; EtOAC (Acétate d'éthyle)

Liquide ionique		Solvant					
Imidazolium (cation)	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	
[C ₄ mim ⁺]	[NTf ₂ ⁻]	I	M	M			
	[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			
Ammonium	[NTf ₂ ⁻]	I	M	M			

	$\text{NH}_3(\text{C}_2)\text{NO}_3^-$	M	M	M	M	M	
	$\text{NH}_3(\text{N-C}_3)\text{NO}_3^-$	M	M	M	M		
	$\text{N}(\text{N-C}_4)_3\text{NO}_3^-$	PM	M	M	M		
	$\text{NH}_2(\text{N}^-\text{C}_3)_2\text{SCN}^-$	M	M	M	M		
	$\text{NH}_2(\text{N}^-\text{C}_4)\text{SCN}^-$	M	M	M	M		

7.2- Propriétés électrochimiques des liquides ioniques

7.2.1- conductivité

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique (tableau I.8). D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [43]:

Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

Et la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. par ailleurs, la conductivité ionique apparait fortement corrélée à la viscosité. enfin la conductivité augmente avec la température et ces variations auteurs, [Bmim] [BF₄]⁻ suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius [44].

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès [45].

La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée [tableau (I.8)] Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs [27].

Tableau (I.8) : Conductivité de divers sels de dialkylimidazolium [27].

Liquide ionique	Conductivité (mS.cm ⁻¹)
[Emim ⁺][BF ₄ ⁻]	13
[Emim ⁺][PF ₆ ⁻]	5.2
[Emim ⁺][CH ₃ CO ₂ ⁻]	2.8
[Emim ⁺][CF ₃ CO ₂ ⁻]	9.6
[Emim ⁺][CH ₃ SO ₃ ⁻]	2.7
[Emim ⁺][CF ₃ SO ₃ ⁻]	9.2
	8.6
[Emim ⁺][NTf ₂ ⁻]	8.4
	8.8
[Bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	1.8
[Bmim ⁺][CF ₃ CO ₂ ⁻]	3.2
[Bmim ⁺][CF ₃ SO ₂ ⁻]	3.7
[Bmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	3.9

[iBmim⁺][NTf₂]	2.6
[Mmim⁺][CF₃CO₂⁻]	7.4
[Mmim⁺][CF₃CO₂⁻]	7.5
[Mmim⁺][NTf₂⁻]	8.5
[Bmim⁺][CF₃CO₂⁻]	2.5
[Bmim⁺][CH₃SO₃⁻]	0.55
[Bmim⁺][NTf₂⁻]	4.1

7.2.2 - Stabilité chimique

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions $AlCl_4^-$ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6^- , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde $O_2PF_2^-$ et d'acide fluorhydrique dans le milieu.[46,47] La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ($pK_a=21-24$)[48,49] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbènes [52]. Certains LI peuvent même se comporter comme des superacides [50,51]. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium [53], en sonochimie [54] ou à hautes températures[55]. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2[56].

8- Les applications des liquides ioniques :

Les LIs sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées et les domaines de la synthèse organique, dans le domaine d'électrochimie comme un électrolyte dans les batteries [57], Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés de l'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives: l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase liquide et gazeuse, et l'électrophorèse capillaire [58].

8.1-Applications en synthèse organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [59,57], D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus

facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé, permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques.

8.2-Applications en électrochimie :

Une des propriétés les plus importantes des liquides ioniques est conductivité ionique, avec une des valeurs les plus hautes pour l'éthyle imidazolium dicyanamide **[60]**, et ses $2.10^{-2} \text{ms.cm}^{-1}$. la grande fenêtre électrochimie et la grande plage de stabilité thermique des liquides ioniques favorisent leur utilisation en tant qu'électrolytes de nouvelle génération ont ainsi été développés afin d'être utilisés dans de nombreux dispositifs électrochimique tels les batteries, les condensateurs ,les piles à combustible ,et les cellules photovoltaïques ,il est à noter que l'utilisation des liquides ioniques peut également s'étendre à la synthèse électrochimique et l'électrodéposition de métaux .

8.3- Applications dans le domaine des procédés de séparation :

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives **[61-63]**. Domaines de séparation comprenant l'extraction liquide-liquide, la distillation extractive, etc.). L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années. Le schéma suivant donne un résumé sur les différentes applications des liquides ioniques [Revelli, 2010].

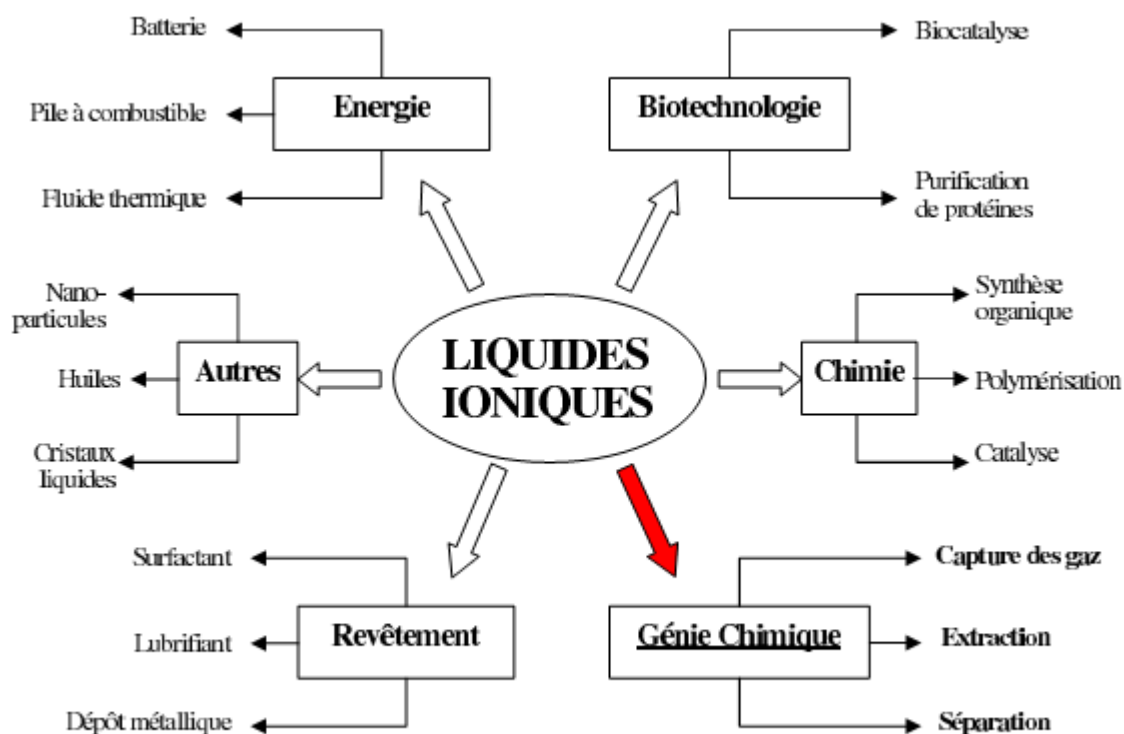


Figure I.2 – Applications des liquides ioniques.

Conclusion

Les **LIs** sont des liquides formes généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieur à 100°C, Les cations et les anions sont disponibles sous de nombreuses formes et leurs combinaisons mènent à un nombre infini de liquides ioniques différents.

Présentation d'un certains propriétés unique des LIs :

- Liquide sur une large gamme de T°
- Faible inflammabilité
- Viscosité modérée
- Bonne stabilité thermique et chimique
- Solubilité pour de nombreuses substances
- Faible volatilité
- Bonne conductivité
- Polarité élevée

D'après notre travail on trouve que le liquide ionique peut être utilisable dans plusieurs applications en tant qu'électrolytes en électrochimie mais surtout en tant que solvant et/ou catalyseur en chimie de synthèse et les procédés des séparations sont au cœur de l'industrie chimique tel que la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

Ces propriétés sont très intéressantes du point de vue d'application pour un domaine bien spécifié. Dans notre travail trois points seront abordés :

- La synthèse des liquides ioniques au niveau du laboratoire de chimie organique.
- L'étude de leurs propriétés vibrationnelles par la spectroscopie Infrarouge (**IR**) et Raman.
- L'étude de leurs propriétés thermique par la thermogravimétrie (**ATG**) couplée à l'analyse thermique différentielle (**ATG/ATD**).

- [1] Francois, Y. (2006). Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC (Doctoral dissertation, Chimie ParisTech).
- [2] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [3] Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2007). Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Applied spectroscopy*, 61(12), 1306-1311.
- [4] Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2007). Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Applied spectroscopy*, 61(12), 1306-1311.
- [5] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [6] P. Walden ; *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* 21, pp 405 - 422 (**1914**)
- [7] C. L. Hussey, *Advances in Molten Salt Chemistry*, 5, **1983**, 185
- [8] Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263-1264.
- [9] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [10] Dullius, J. E., Suarez, P. A., Einloft, S., de Souza, R. F., Dupont, J., Fischer, J., & De Cian, A. (1998). Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics*, 17(5), 815-819.
- [11] E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, *Proc. of 8th Int. Symp. Molten Salts*, **1992**, 386.
- [12] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [13] Wasserscheid, P., van Hal, R., & Bösmann, A. (2002). 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate—an even 'greener' ionic liquid. *Green Chemistry*, 4(4), 400-404.
- [14] Golding, J., Forsyth, S., MacFarlane, D. R., Forsyth, M., & Deacon, G. B. (2002). Methanesulfonate and p-toluenesulfonate salts of the N-methyl-N-alkylpyrrolidinium and quaternary ammonium cations: novel low cost ionic liquids. *Green Chemistry*, 4(3), 223-229.

- [15] Comyns, C., Karodia, N., Zeler, S., & Andersen, J. A. (2000). Clean catalysis with clean solvents—phosphonium tosylates for transfer hydrogenation reactions. *Catalysis letters*, 67(2-4), 113-115.
- [16] P. Dunod. (2010), 'Liquides ioniques'. http://www.perso.univ-rennes1.fr/mathieu.pucheault/_PDF/Publis/2010_Pucheault_Dunod.pdf (Consulté le 03/12/2010)
- [17] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. *Solvents for synthesis and catalysis*. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [18] Deetlefs, M., & Seddon, K. R. (2003). Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. *Green Chemistry*, 5(2), 181-186.
- [19] Lévêque, J. M., Luche, J. L., Pétrier, C., Roux, R., & Bonrath, W. (2002). An improved preparation of ionic liquids by ultrasound. *Green Chemistry*, 4(4), 357-360.
- [20] Lecocq, V., Graille, A., Santini, C. C., Baudouin, A., Chauvin, Y., Basset, J. M., ... & Fenet, B. (2005). Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. *New journal of chemistry*, 29(5), 700-706.
- [21] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180.
- [22] Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108(1), 206-237.
- [23] MSS Esperança, J., Canongia Lopes, J. N., Tariq, M., Santos, L. M., Magee, J. W., & Rebelo, L. P. N. (2009). Volatility of aprotic ionic liquids— a review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1), 3-12.
- [24] Rebelo, L. P., Canongia Lopes, J. N., Esperança, J. M., & Filipe, E. (2005). On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6040-6043.
- [25] Rebelo, L. P., Canongia Lopes, J. N., Esperança, J. M., & Filipe, E. (2005). On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6040-6043.
- [26] Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, 419-437.
- [27] MOUTIERS, G., & Billard, I. (2005). Les liquides ioniques: des solvants pour l'industrie. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, (AF6712).
- [28] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.

- [29] Pringle, J. M., Golding, J., Baranyai, K., Forsyth, C. M., Deacon, G. B., Scott, J. L., & MacFarlane, D. R. (2003). The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts. *New journal of chemistry*, 27(10), 1504-1510.
- [30] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140.
- [31] Hyun, B. R., Dzyuba, S. V., Bartsch, R. A., & Quitevis, E. L. (2002). Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) imides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(33), 7579-7585.
- [32] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140.
- [33] Marsh, K. N., Boxall, J. A., & Lichtenthaler, R. (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria*, 219(1), 93-98.
- [34] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [35] Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2006). Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1102(1-2), 256-267.
- [36] Wang, Y., Li, H., & Han, S. (2005). Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study. *The Journal of chemical physics*, 123(17), 174501.
- [37] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [38] Revelli, A. L. (2010). Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- [39] Revelli, A. L. (2010). Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).

- [40] Quijano, G., Couvert, A., & Amrane, A. (2010). Ionic liquids: applications and future trends in bioreactor technology. *Bioresource Technology*, 101(23), 8923-8930.
- [41] Poux, M., Cognet, P., & Gourdon, C. (2010). *Génie des procédés durables: Du concept à la concrétisation industrielle*. Dunod.
- [42] Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., & Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23), 5192-5200.
- [43] Rae, D. J., Beattie, G. A. C., Watson, D. M., Stevens, M. L., & Spooner-Hart, R. N. (2002). Use of spray oils with synthetic insecticides, acaricides, and fungicides (pp. 248-288). Sydney, Australia: University of Western Sydney.
- [44] Krause, C., Sangoro, J. R., Iacob, C., & Kremer, F. (2009). Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(1), 382-386.
- [45] Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [46] Smith, G., Cole-Hamilton, D. J., Gregory, A. C., & Gooden, N. G. (1982). Reactions of dichlorobis (ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis (ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations. *Polyhedron*, 1(1), 97-103.
- [47] Webb, P. B., Sellin, M. F., Kunene, T. E., Williamson, S., Slawin, A. M., & Cole-Hamilton, D. J. (2003). Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50), 15577-15588.
- [48] Thomazeau, C., Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Luts, S., & Gilbert, B. (2003). Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 125(18), 5264-5265.
- [49] Amyes, T. L., Diver, S. T., Richard, J. P., Rivas, F. M., & Toth, K. (2004). Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid p K a of imidazolium cations in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13), 4366-4374.
- [50] Arduengo, A. J. (1999). Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew. *Accounts of Chemical Research*, 32(11), 913-921.
- [51] Smith, G. P., Dworkin, A. S., Zingg, S. P., & Pagni, R. M. (1989). Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system (AlCl₃/ethyl-3-methyl-1H-

imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51. 0-66. 4 mol% AlCl sub 3). Journal of the American Chemical Society;(USA), 111(14).

[52] Smith, G. P., Dworkin, A. S., Pagni, R. M., & Zingg, S. P. (1989). Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55. 0 m/o AlCl₃). Journal of the American Chemical Society, 111(2), 525-530.

[53] Dullius, J. E., Suarez, P. A., Einloft, S., de Souza, R. F., Dupont, J., Fischer, J., & De Cian, A. (1998). Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. Organometallics, 17(5), 815-819.

[54] Oxley, J. D., Prozorov, T., & Suslick, K. S. (2003). Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids. Journal of the American Chemical Society, 125(37), 11138-11139.

[55] Campbell, P.; Santini, C. C. In;; CNRS-CPE Lyon: Lyon, 2007; p 60.

[56] Hunt, P. A. (2007). 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, 111(18), 4844-4853.

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

[58] GUEZZEN, B. (2014). LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn (II), Cd (II) & Hg (II) (Doctoral dissertation).

[59] Baudequin, C., Baudoux, J., Levillain, J., Cahard, D., Gaumont, A. C., & Plaquevent, J. C. (2003). Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges. Tetrahedron: Asymmetry, 14(20), 3081-3093.

[60] C.Tiyapiboonchaiya .D.R.Mac Farlane.J.Sun.M.Forsyth,Macromol .Chem.phys, 2002,1999,146,1687.

[61] Monteiro, A. L., Zinn, F. K., de Souza, R. F., & Dupont, J. (1997). Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt. Tetrahedron: Asymmetry, 8(2), 177-179.

[62] Berthod, A., & Carda-Broch, S. (2004). Utilisation des liquides ioniques en analyse. ACTUALITE CHIMIQUE, (1), 24-30.

[63] Liu, J. F., Jiang, G. B., & Jönsson, J. Å. (2005). Application of ionic liquids in analytical chemistry. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 24(1), 20-27.

Chapitre II

L'art de la spectroscopie des liquides ioniques

Introduction

La spectroscopie vibrationnelle en termes de IR et Raman spectroscopie ainsi que la spectroscopie RMN sont communs et outils complémentaires pour identifier spécifier et enquêter molécules, structures moléculaires, intermoléculaires et intramoléculaires ainsi que les interactions internucléaires. Pour les liquides ioniques, en particulier ces techniques spectroscopiques se sont avérées être de grande valeur. La spectroscopie RMN et ses variations ont été utilisées par plusieurs groupes pour spécifier la résonance magnétique structure et d'étudier les interactions intermoléculaires, mouvement moléculaire ainsi que la diffusion.

Plusieurs recherches ont été lancées dans le domaine des liquides ioniques pour amener des informations modernes sur les atouts (et éventuelles limitations) des liquides ioniques en synthèse organique. Nous viserons par l'étude bibliographique, la compréhension des articles pour une analyse pertinente de ce nouveau champ de la chimie, en nous appuyant sur les publications-clés décrivant la démonstration des concepts majeurs et des avancées réelles dans le domaine concerné.

Dans une publication apparue en 2010, dans le journal de (Physical Chemistry Chemical Physics) Une des récentes analyses en spectroscopie IR sur les ILs a été effectuée par Noack [1] et leurs camarades ont présentée l'analyse expérimentale de $[C_2C_1IM]$ $[C_2C_1C_1IM]$ $[C_4C_1IM]$ $[C_4C_1C_1IM]$ $[Tf_2N]$ par IR, Raman et la spectroscopie RMN. Le but de ces travaux est révéler la distribution de densité électronique indique les effets de la modification de longueur du chaîne latérale de l'anneau l'imidazolium ainsi que l'impact de la méthylation sur la position C2, déduire des changements de densité électronique conduisant à des changements dans la position de interaction.

Le cas où le proton est à la position C2 montre une charge positive par contre changement d'un atome (d'hydrogène) par un groupement Méthyle désactive totalement l'interaction à cette position. la méthylation supprime la forte charge partielle positive du atome d'hydrogène conduisant à une diminution de la densité électronique à l'atome C2, qui n'est pas compensé par l'effet (+I) du groupe méthyle, parce que les atomes d'azote voisins en outre, retirent les électrons. La délocalisation des interactions anion- cation réarrange la distribution d'électrons dans l'anneau d'imidazolium et augmenter la densité électronique aux atomes C4 et C5.

Une augmentation de la viscosité peut être un signe d'augmentation de la force d'interaction et une augmentation au point de fusion peut être la raison de la symétrie plus élevée et stabilité de la structure de masse moléculaire.

Dans un article publié dans le journal of molecular structure 2017 par Haddad et al [2] est travaillé sur deux liquides ioniques, l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [1-MPrIM⁺] [I⁻] et l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [1,2-DMPrIM⁺] [I⁻] à partir des précurseurs 1-méthylimidazole [1-MIM] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-DMIM] ont été confirmés par RMN ¹H, ¹³C et spectroscopie IR et Raman. Ils ont constaté par les méthodes spectroscopiques les effets du groupe propyle au groupe N3 et du groupe méthyle à la position C2, et pour analyser la résultant d'interactions (cation-anion), les données indiquent que l'ion iodure interagit avec l'atome d'hydrogène en position C2 dans le cas que le blocage de la position C2 par un groupe méthyle éteint le site d'interactions de liaison hydrogène à cette position. L'anion iodure interagit alors avec les atomes d'hydrogène en C4 et C5.

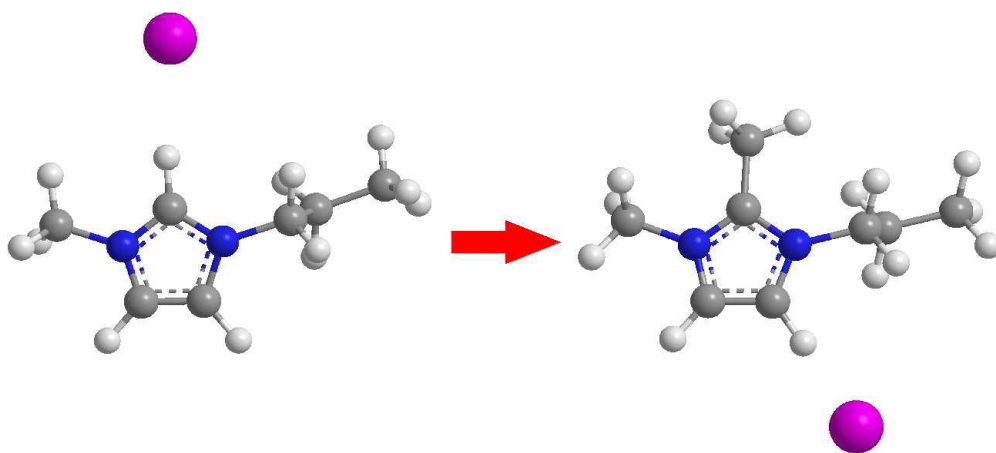


Schéma (II.1) : L'interaction cation-anion dans les deux liquides ioniques synthétisés selon [2].

Pour bien discuter l'effet de la chaîne alkyle sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelle, et Talaty al [3] Un autre résultat important obtenu par le but de ces travaux est révéler l'impact de la méthylation en position C2 en changeant la longueur de la chaîne latérale alkyle de l'imidazolium, et de corréler entre les propriétés spectroscopiques FTIR/ATR et les propriétés thermo-physiques. Ce groupe a mentionné que la méthylation dans la position C2 d'un liquide ionique, les spectres Raman et infrarouge d'une série d'hexafluorophosphate de 1-alkyl 3-méthylimidazolium [C₂-C₄MIM] [PF₆⁻] les liquides

ioniques ont été enregistrés et analysés en utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT) et les méthodes RHF à le niveau de calcul 6-311 + G (2d, p). Indiquent des interactions de liaison hydrogène est l'interaction des trois atomes fluor d'un anion PF_6^- entre une paire libre de fluor et d'atome hydrogène attaché avec C2 Il y a aussi des interactions avec deux groupes CH_2 les plus proches de l'anneau d'imidazolium dans le chaîne latérales alkyle adjacente.

L'allongement de la chaîne latérale alkyle de deux à trois atomes de carbone a peu effet sur les interaction entre PF_6^- et les atomes H sur les chaîne latérales alkyles comme c'est le cas avec [EMIM] $[\text{PF}_6^-]$ et [BMIM] $[\text{PF}_6^-]$ parce que résultat similaire sont obtenus pour le BELYP/ 6-311+G(2d ,p) contient des distances C2-H par contre la l'allongement de chaîne latérale alkyle en butyle [BMIM] $[\text{PF}_6^-]$ a fort effet sur les interaction entre PF_6^- est les atome H sur les chaîne latérales alkyles .

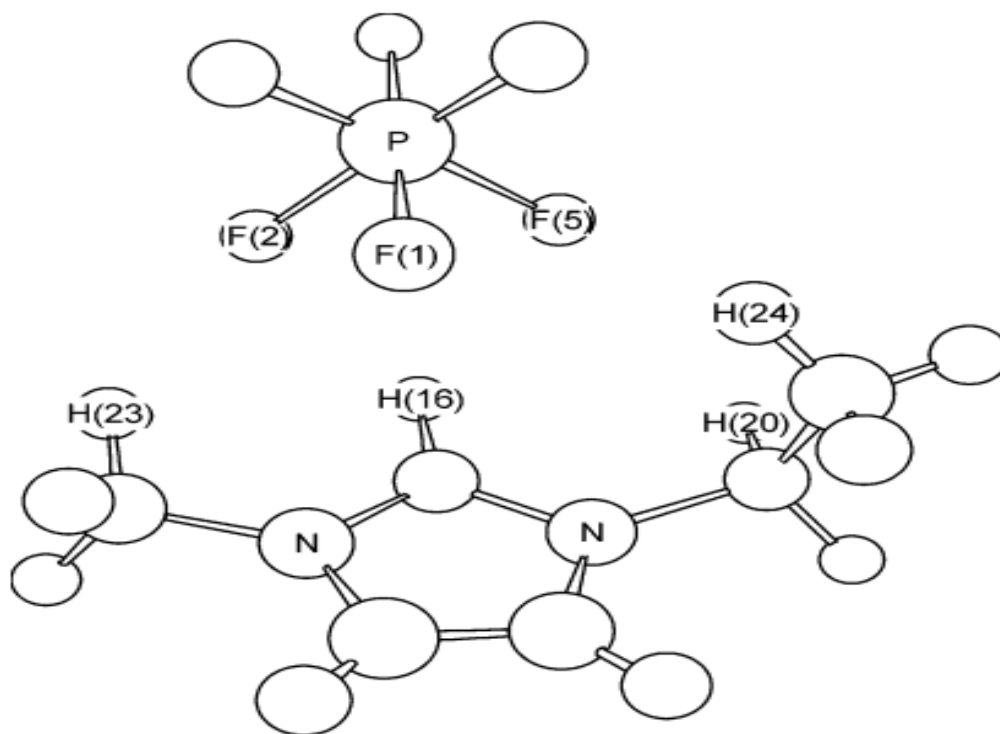


Schéma (II.2) : L'interaction cation –anion dans le liquides ionique [EMIM+] $[\text{PF}_6^-]$ synthétise selon [3]

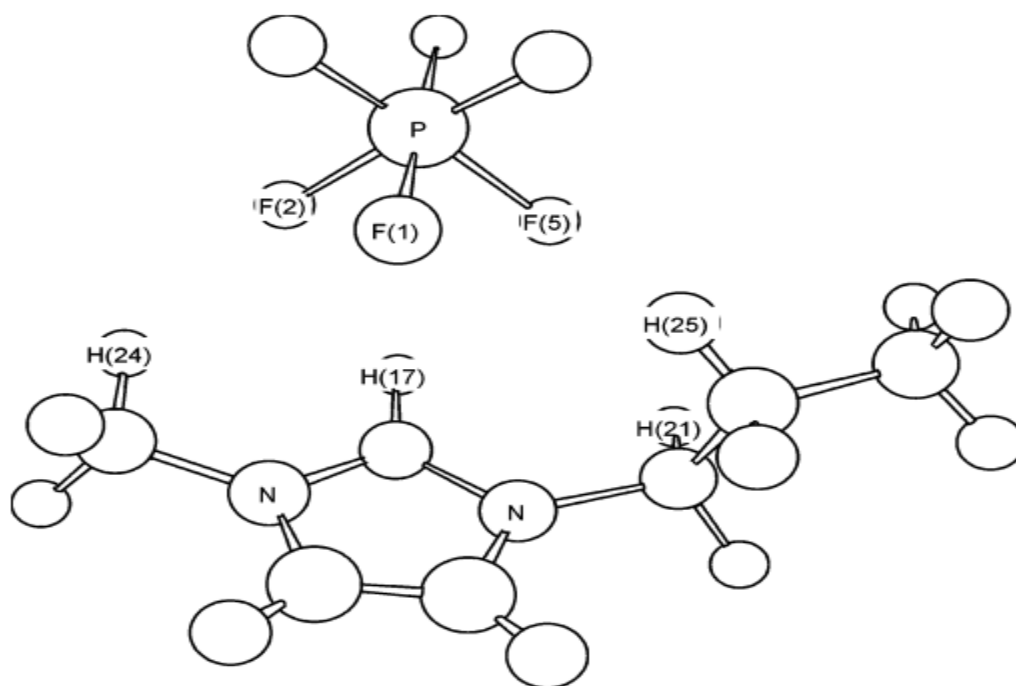


Schéma (II.3) : L'interaction cation –anion dans le liquide ionique [PMIM⁺] [PF₆⁻] synthétisé selon [3].

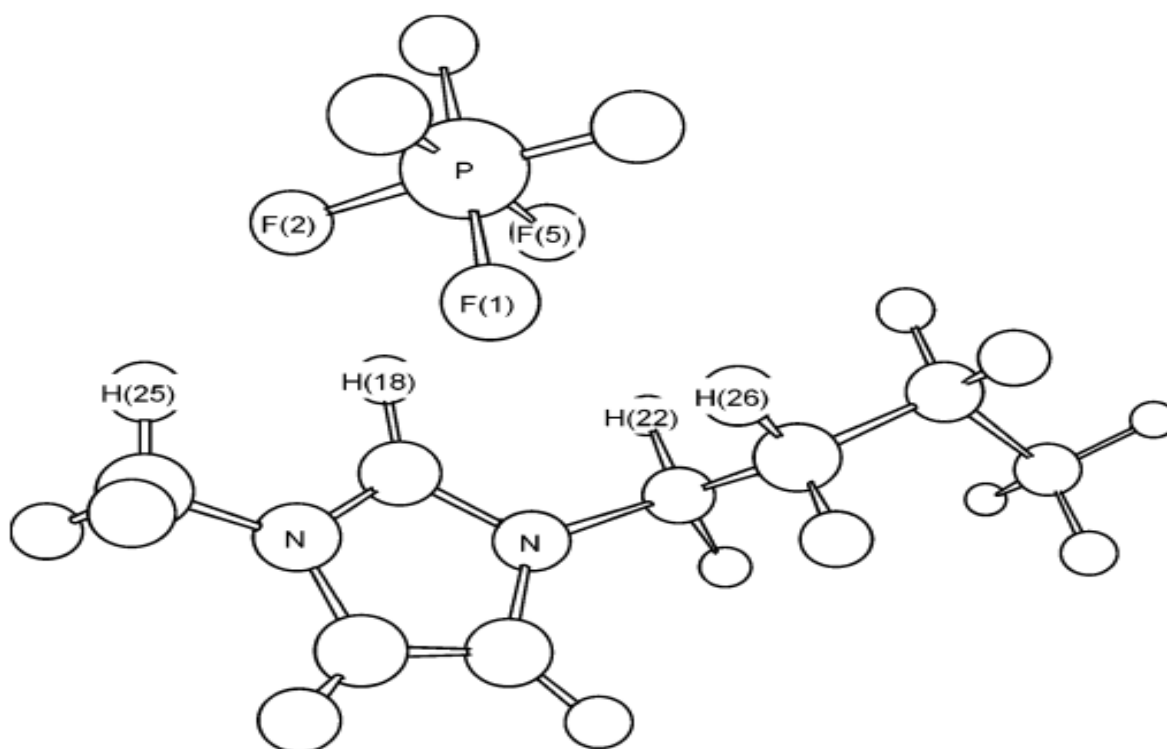


Schéma (II.4) : L'interaction cation –anion dans les liquides ioniques [BMIM⁺] [PF₆⁻] synthétisé selon [3].

- [1] K. Noack, P.S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14153-14161
- [2] Haddad, B., Mokhtar, D., Goussem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*.
- [3] Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dölle, A., & Carper, W. R. (2004). Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13177-13184.

Chapitre III

Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

La préparation des liquides ioniques est basée sur plusieurs cations et anions, parmi les cations nous prenons les dérivés imidazolum qu'est un composé organique aromatique dit « hétérocyclique » a six électrons délocalisés sur cinq centres, et contient deux atomes d'azote séparé par un atome de carbone, et constitué d'atome azote une pair électron, le déficit en électron de la double liaison C=N engendre une charge positive sur l'azote, ainsi le carbone C₂ porte une charge partielle négative et la chaîne alkyles des cation et la température de fusion de la molécule, Wasserscheil et Welton [1] observent une diminution du point de fusion de cation imidazolum lorsque la longueur de la chaîne alkyle est augmentée et l'inverse.

Les anions qui forment les liquides ioniques en général des bases faibles organiques ou inorganiques, ils présentent des charges négatives délocalisées, soit une charge négative (double électronique) non disponible. La structure chimique de l'anion, sa taille, le type de la charge qui le compose sont autant de paramètres qui peuvent influencer la viscosité et la température de fusion des liquides ioniques. On peut choisir l'anion l'hexafluorophosphate moins hydrophile.

Actuellement, il existe une variété beaucoup plus important d'anion que de cation, il est donc plus faciles de faire varier les propriétés physique d'une molécule en modifiant l'anion plutôt que le cation. On va étudier les analyses spectroscopie IR et Raman et ATG/DTG et RMN c'est des techniques très efficaces pour analyser les structures et les comportements des interactions existent dans LIs, elles permettent d'observer tous les types des liaisons présentes dans ces molécules pour les positions des interactions les cations et les anions qui forme le liquide ionique.

Cette partie a pour objet de présenter les méthodes de préparation ainsi que les techniques de caractérisation des liquides ioniques préparés au cours de ce travail.

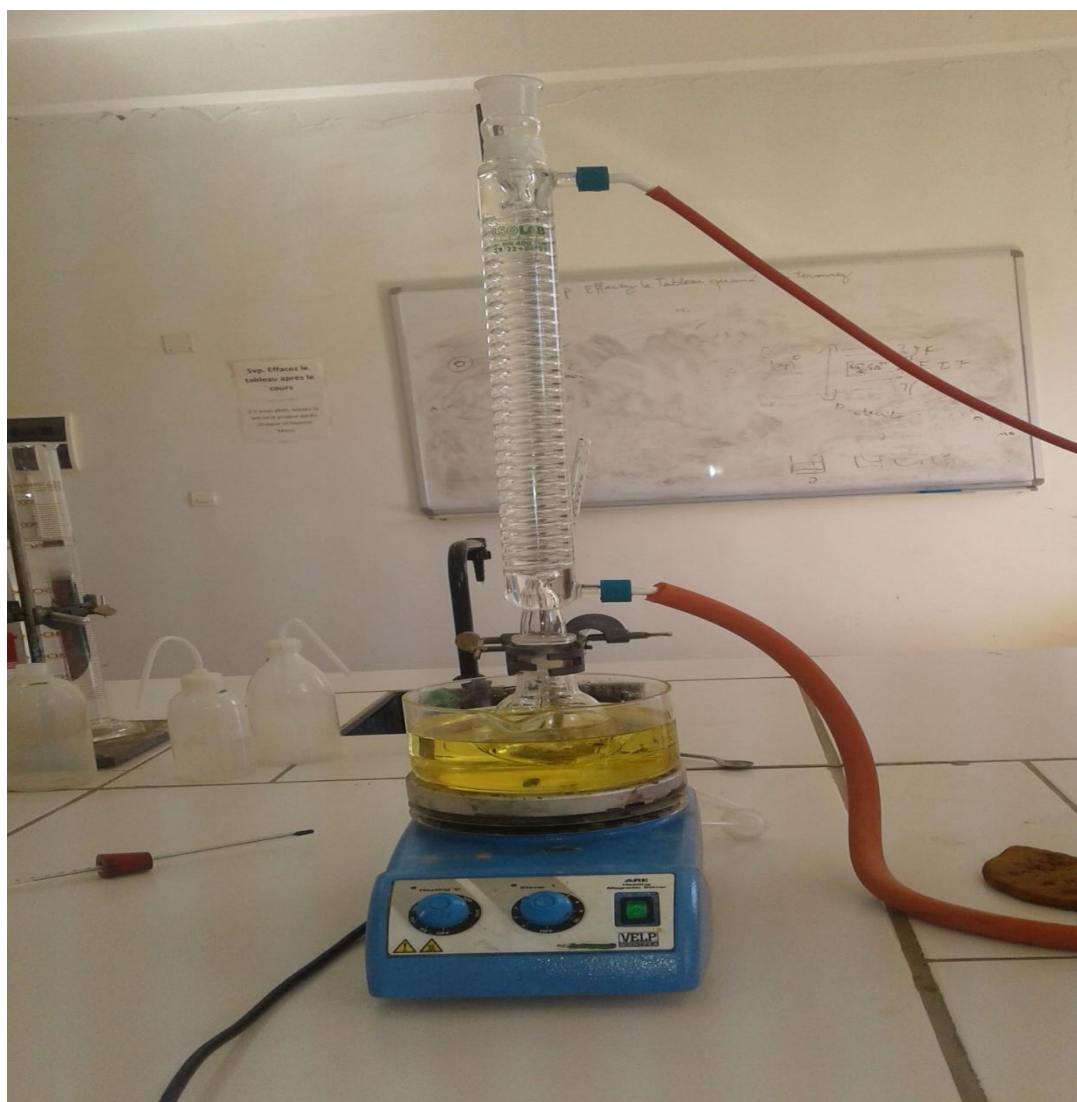
I-Synthèse des liquides ioniques (réactions de quaternisation)

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon les schémas réactionnels cités dans les parties suivantes :

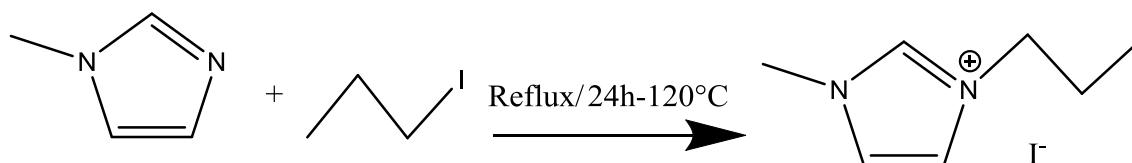
I.1- iodure de 1-propyl 3-méthylimidazoluim [$C_3MIM^+[I^-]$]

1-Mode opératoire :

Dans un ballon, le méthylimidazol 7.78 ml (100 mmol) et l'iodure de propane 9.74 ml (50 mmol), sont portés à reflux pendant 24 heures sous la température à 120°C. Après retour à la température ambiante, l'acétate d'éthyl (25ml) est additionné puis mélangé au produit. Après avoir laissé reposer, deux phases se séparent : la phase inférieure est l'iodure de 1-propyl 3-méthylimidazoluim, la phase supérieure est l'acétate d'éthyl et l'excès de méthylimidazol solubilisé. La phase supérieure est éliminée. Le sel se présente sous la forme d'un liquide visqueux de couleur jaune avec un rendement de 87 %. Ce mode est déjà reporté par Haddad et al [2].



Figure(III.1) : Le montage à reflux pour la synthèse des liquides ioniques.

2- Réaction :

Schéma(III.1): Protocole de Synthèse du iodure de 1-propyle-3-méthylimidazoluim $[C_3MIM^+][I^-]$.

I.2- iodure de 1-propyle -2,3-diméthylimidazoluim $[C_3DMIM^+][I^-]$ **1-Mode opératoire :**

Le sel halogénure de l'iodure de 1-propyle -2,3-diméthylimidazoluim $[C_3DMIM^+][I^-]$ à été obtenus de la même façon que les 1-méthyl-2-méthylimidazolium. Sachant que le mode opératoire est identique à celui de la méthode (1) [2]. Dans ce cas, en utilisant les mêmes conditions réactionnelles que précédemment.

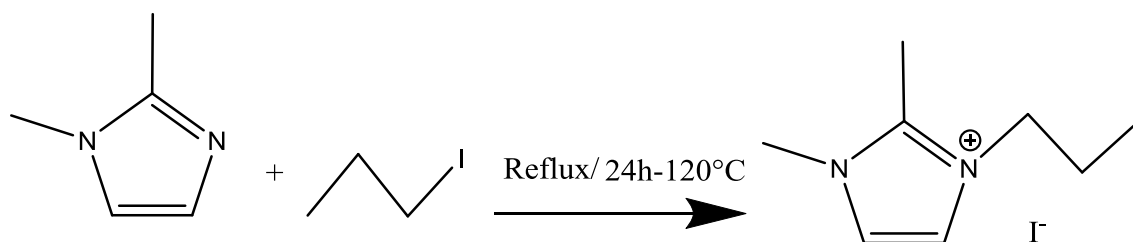
2- Réaction :

Schéma (III.2): Protocole de Synthèse du iodure de 1-propyl -2,3-diméthyl imidazolium $[C_3MIM^+][I^-]$.

II-Synthèse des liquides ioniques (réactions d'échange l'anion)**II.1- hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim****1-Mode opératoire :**

Les deux liquides ioniques à base de hexafluorophosphate ont été préparés par une réaction d'échange d'anions par métathèse à partir de LIs d'iodure. Brièvement, dans une fiole, le l'iodure de 1-propyle -3-méthylimidazoluim (2.50 g, 10.85 mmol) est dissous dans un 30 ml d'eau distillée. Dans une fiole, l'hexafluorophosphate d'ammonium (1.63 g, 10 mmol) est dissous dans un 30 ml d'eau distillée. Après le mélange des deux solutions, deux phases se

séparent : la phase inférieure est le liquide ionique (hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim), la phase supérieure est la phase aqueuse. La phase aqueuse est éliminée. Le liquide ionique est lavé avec deux fois 25 ml d'eau distillée pour éliminer les sels en excès. Au dernier lavage, le liquide ionique est séparé à l'aide d'une seringue de la phase aqueuse après 30 secondes de centrifugation. Après isolation, le liquide obtenu est un liquide visqueux jaune foncé.

2- Réaction :

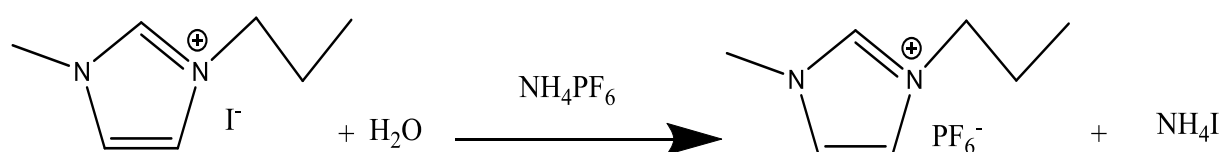


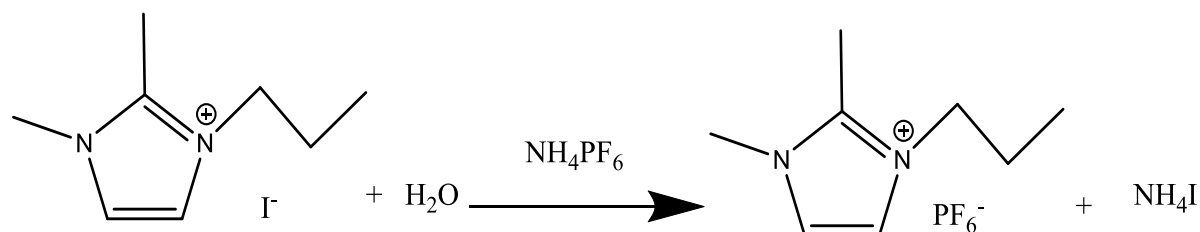
Schéma (III.3) : Protocole de Synthèse du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ [2].

II.2- hexafluorophosphate de 1-propyle -2,3-diméthylimidazoluim $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$

1-Mode opératoire :

Le mode opératoire est identique à celui de la méthode d'échange précédente. Dans ce cas, le produit est obtenu avec un rendement de 74% se forme d'un liquide crème visqueux.

2- Réaction :



Schéma(III.4) : Protocole de Synthèse du hexafluorophosphate de 1-propyle -2,3-diméthylimidazoluim $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

II-3.1. Purification :

Pour cette étape, les deux liquides ioniques sont lavés plusieurs fois avec 100 ml d'éther. Une fois le solvant évaporé, le sel est séché dans l'évaporateur rotatif à 60°C sous vide.

III. Les détails de spectres ^1H -RMN et ^{31}P et ^{19}F sont donnés ci-dessous

[C₃MIM⁺][PF₆⁻]: ^1H -NMR (CDCl₃) δ_{H} (ppm) : 9.21 (1H, s, N₃⁺C₂HN₁), 7.82 (1H, s, N₃⁺C₄H), 7.75 (1H, s, N₁C₅H), 4.13-4.17 (2H, t, J=4 Hz, N₃⁺C₇H₂), 3.87 (3H, s, N₁C₆H₃), 1.76-1.82 (2H, m, J=8 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H₂), 0.81-0.85 (3H, t, J=8 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H₂C₉H₃);

^{31}P -NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): -131, -135.4, -139.8, -144.2, -148.6, -153, -157.4 (septet, PF₆⁻);

^{19}F -NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): -69.2, -71.1 (d, PF₆⁻).

IR ($\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3168, 3125 [ν (=C-H)], 2973, 2885 [ν (C-H)], 1569 [ν (C=C)], 1462 [δ (C-H)], 1169 [ν (C-N)], 815 [ν (P-F)], 749, 740 [ν (C-H)].

[C₃DMIM⁺][PF₆⁻]: ^1H -NMR (CDCl₃) δ_{H} (ppm) : 7.31-7.34 (1H, d, N₃⁺C₄H), 7.24-7.26 (1H, d, N₁C₅H), 3.84-3.90 (2H, t, J= 4 Hz, N₃⁺C₇H₂), 3.67-3.67 (3H, s, N₁C₆H₃), 2.48-2.50 (3H, s, N₃⁺C₂C₁₀H₃N), 1.51-1.59 (2H, m, J=4 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H₂), 0.63-0.69 (3H, t, J=4 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H₂C₉H₃);

^{31}P -NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): -131.1, -135.4, -139.8, -144.2, -148.6, -153, -157.4 (septet, PF₆⁻);

^{19}F -NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): -69.3, -71.2 (d, PF₆⁻).

IR ($\tilde{\nu}$ /cm⁻¹): 3157 [ν (=C-H)], 2974, 2883 [ν (C-H)], 1540 [ν (C=C)], 1462, 1423 [δ (C-H)], 1268 [ν (C-N)], 827 [ν (P-F)], 730, 701 [ν (C-H)].

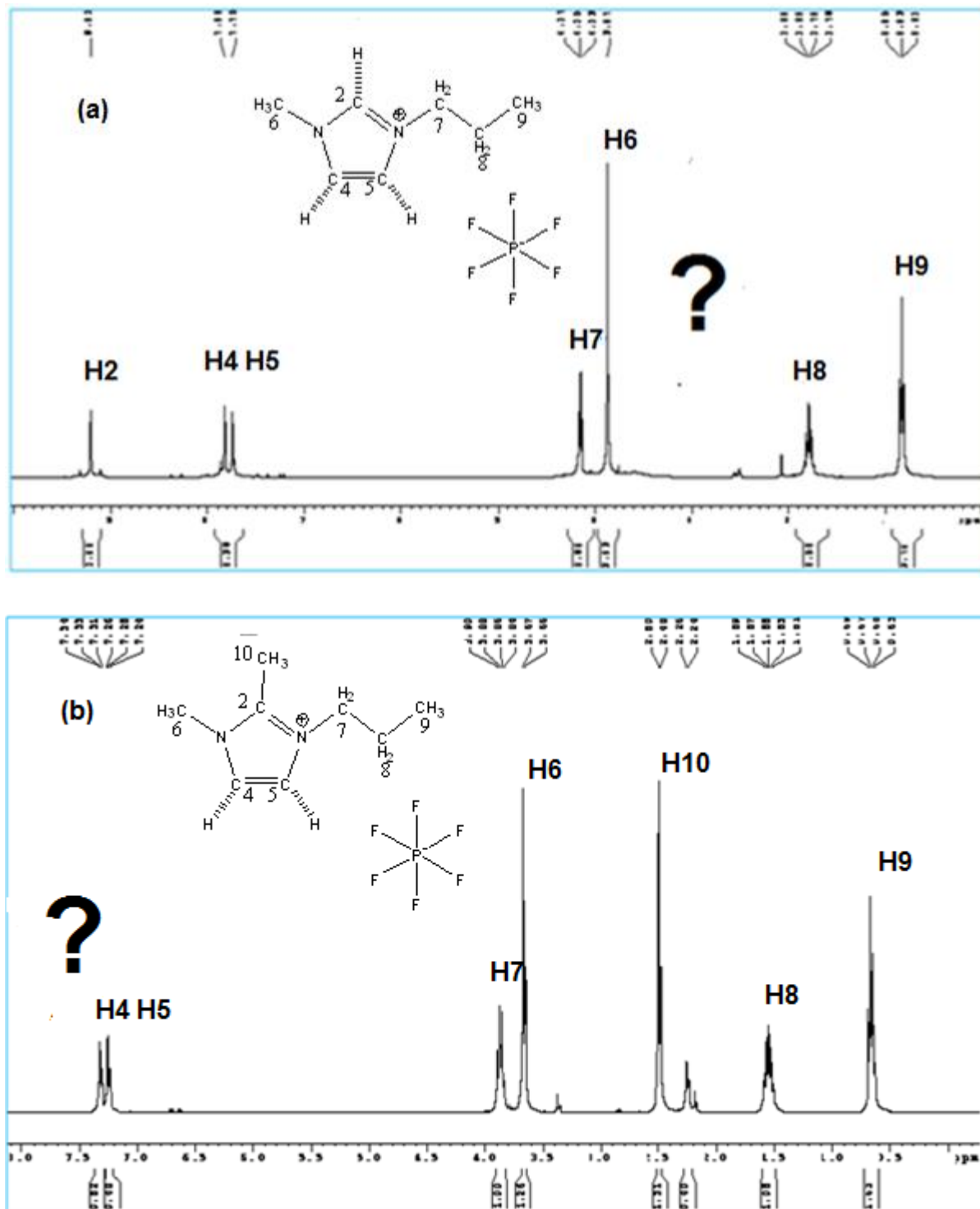
III-1. Identifications spectroscopiques

III-1.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H , ^{19}F , ^{31}P

Tous les spectres RMN (^1H , ^{19}F , ^{31}P) et infrarouges des liquides ioniques présentent des similitudes correspondant à leurs parties structurales communes.

III-1.1.2. Synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$

III-1.1.2.a. RMN du proton



Figure(III.2) : ^1H - RMN (400 MHz) de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ (a) et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$ (b).

Détails spectroscopiques RMN de l'hexasulfophosphor de 1-propyle-3-méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et de l'hexasulfophosphor de 1-propyle-2,3-méthylimidazolium $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$

figure (III.2) représente le spectre RMN du proton (1H) du sel $[C_3MIM^+][PF_6^-]$. La réaction d'alkylation de propyl se traduit par l'apparition d'un triplet entre 0.81 et 0.85 ppm qui correspond aux trois protons H_9 situés sur le carbone de la chaîne alkylique. Le pic multiple entre 1.76, 1.85 ppm correspond aux deux protons H_8 de sur le carbone de la chaîne alkylique. Les trois protons du groupement méthyl situés sur l'atome d'azote résonnent sous forme d'un Singlet à 3.87 ppm, Le pic triplet entre 4.13, 4.17 ppm correspond aux deux proton H_7 situés sur l'atome d'azote dans le carbone de la chaîne alkylique. Les protons aromatiques résonnent sous forme de singulets vers 7.75, 7.82 correspond aux H_5 et H_4 et 9.21 ppm correspond à H_2 . Sur le spectre 1H -RMN de l' $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$, on observe la disparition. Les trois protons du groupement méthyl H_{10} situés sur l'atome d'azote résonnent sous forme d'un singulet à 2.48, 2.50 ppm. Les autres protons H_5 , H_4 , présentent des singulets à 7.31, 7.34 et 7.24, 7.26 ppm. (Voir Fig III.3).

III-1.1.2.b. RMN du fluor

La RMN du fluor a permis de confirmer la formation de l'anion hexafluorophosphate

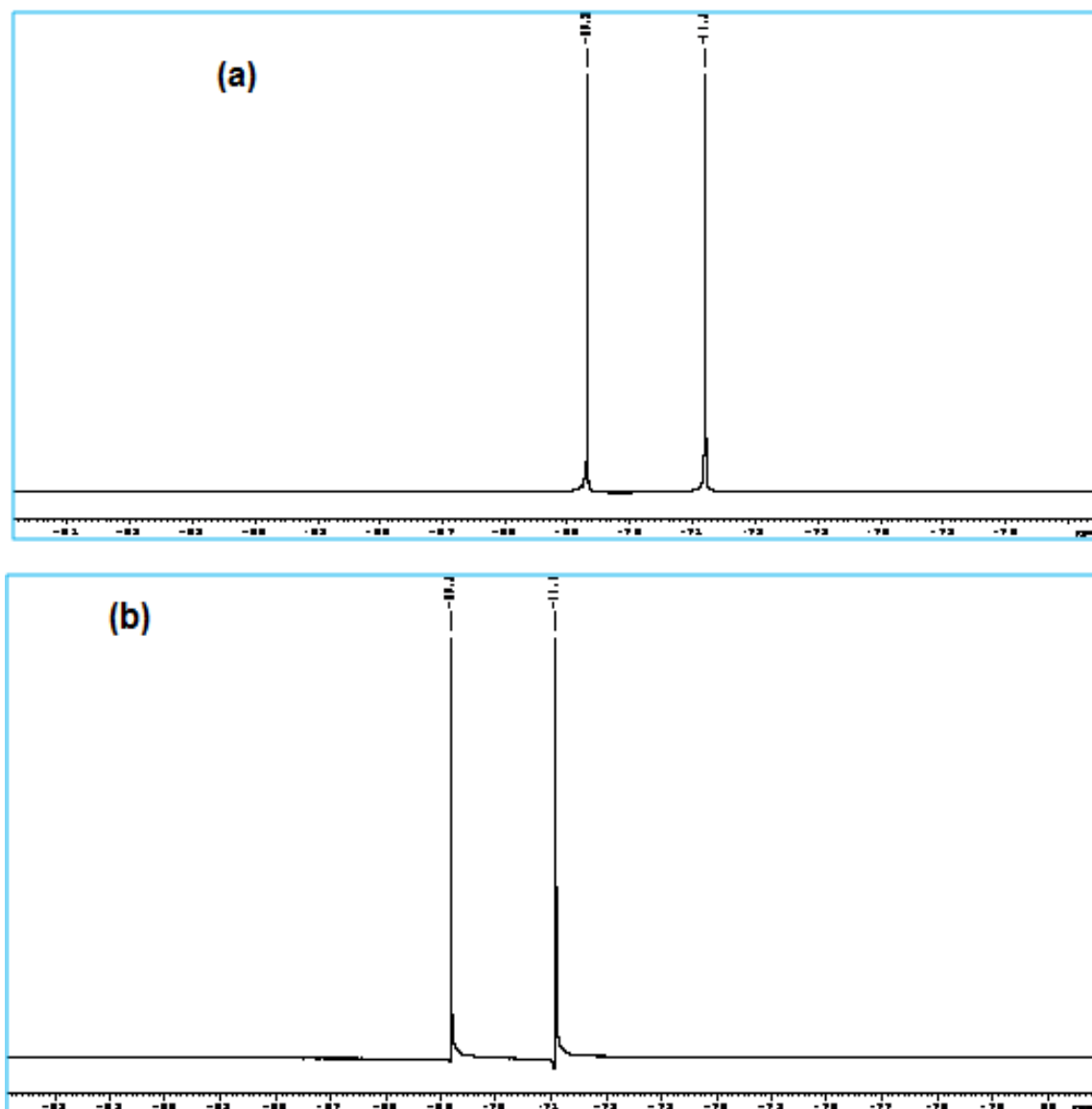


Figure (III.3) : Spectre ^{19}F -RMN (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (a) et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (b) ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$).

Deux signaux aux (-69.2 et -71.1 ppm) et (-69.3, -71.2 ppm), avec une constante de couplage $J_{\text{P-F}} = 711.5 \text{ Hz}$ (voir figure III.3).

III-1.1.2.c. RMN du phosphore

La réaction d'échange anionique et l'analyse par RMN du phosphore confirme la formation de l'anion hexafluorophosphate,

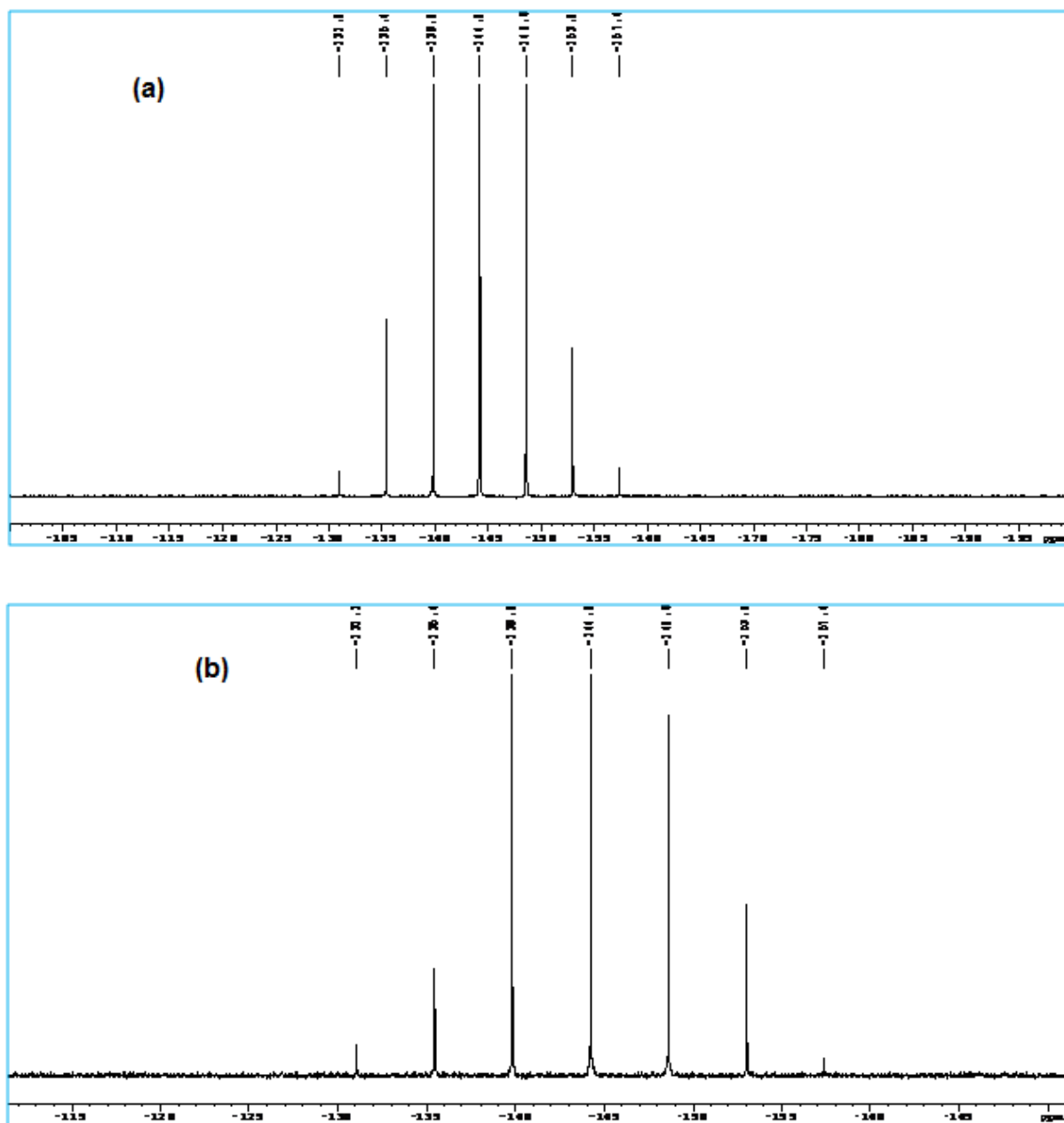


Figure (III.4) : Spectre ^{31}P -RMN (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (a) et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{BF}_6^-]$ (b)

(-131, -135.4, -139.8, -144.2, -148.6, -153, -157.4 ppm) et (-131.1, -135.4, -139.8, -144.2, -148.6, -153, -157.4 ppm) (setp, PF_6^-) dans deux liquides ioniques (voir figure III.4).

Les migrations des déplacements chimiques dans les spectres ^1H -RMN sont des bons indicateurs des densités d'électrons de l'atome de l'hydrogène et de carbone dans le cation imidazolium. Toutes les données de RMN sont résumés dans le tableau (III.1) et en plus les spectres RMN sont montrés sur la Figure(III.1).

Tableau(III.1) : ^1H - RMN (400 MHz) de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Assignment	$[\text{C}_3\text{MIM}][\text{PF}_6^-]$	$[\text{C}_3\text{DMIM}][\text{PF}_6^-]$
C(2)-H	9.21	
C(4)-H	7.82	7.31-7.34
C(5)-H	7.75	7.24-7.26
C(6)-H	3.87	3.67
C(7)-H	4.13-4.17	3.84-3.90
C(8)-H	1.76-1.85	1.51-1.59
C(9)-H	0.81-0.85	0.63-0.69
C(10)-H		2.48-2.50

Les spectres RMN montrent surtout les signaux de RMN ^1H premièrement, le proton en position C2 à 9.21ppm déblindé par l'effe I^+ (la charge positive) qui provoque l'introduction de forte localisée et hautement directionnelle entre la liaison hydrogène dans $[\text{C}_3\text{MIM}^+]$ et l'anion $[\text{PF}_6^-]$.

Deuxièmement la méthylation de la position C2 à (2.48-2.50 ppm) est blindés car on élimine la liaison de l'hydrogène entre l'ancien hydrogène à la position C2 et l'anion donc, la méthylation supprime la forte charge partielle positive du atome d'hydrogène conduisant à une diminution de la densité électronique à l'atome C2, ainsi les interactions cationiques réarrange la distribution d'électrons dans l'anneau d'imidazolium et augmenter aux atomes C4 et C5 à (7.31,7.34 et 7.24,7.26 ppm) qui sont déblindés et qui provoque l'introduction de forte localisée et hautement directionnelle entre la liaison hydrogène dans $[\text{C}_3\text{DMIM}^+]$ et l'anion $[\text{PF}_6^-]$. On observons l'effet méthyle dans la position C2 des interactions supplémentaires semblent avoir lieu avec la chaîne latérale propyle. D'autre terme, on observe une légère différence des interactions de la chaîne latérale de propyl et l'anion pour le premier liquide ionique $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

III.2. Techniques de caractérisation :

Les techniques de caractérisation spectroscopique et thermiques des liquides ioniques utilisées dans notre travail sont basées sur les méthodes suivantes :

III.2.1. Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Les mesures spectroscopiques IR et thermiques ATG/DTG ont été effectuées grâce à l'aide de Professeure Annalisa dans le Laboratoire des Matériaux pour l'Energie du Consiglio Nazionale delle Ricerche, à l'Université de Rome en Italie.

Les spectres FTIR/ATR et Raman ont été effectués grâce à l'aide de Professeur Serge dans le Laboratoire des Matériaux, à l'Université d'Amiens en France.

L'échange anionique et les spectres RMN ont été effectués dans le Laboratoire LCMT à l'Université de Caen en France. Nous remercions Professeur Didier Villemin pour l'aide à la résolution de cette mesure.



Figure III.5 : Spectromètre IR Agilent Cary 660.

III.2.2. Mesures thermiques

III.2.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG):

Cette une technique d'analyse thermique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps d'un point de vue dynamique, pour une température ou un profil de température donné [3]. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température.

Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

les mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG) ont été effectuées au moyen d'un système Setaram Setsys 1200 TG. Dans chaque analyse, une masse initiale de ~ 20 mg a été utilisée; la température de chauffage a été fixée à $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ sous atmosphère d'hélium dynamique avec un flux de $60 \text{ ml} / \text{min}$ (figure ci-après).



Figure III.6 : Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG

IV. Résultats et discussions

IV.1- Mesure spectroscopie IR

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

Généralement le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre $2,5 - 25 \mu\text{m}$ (4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer seulement les modes de vibration actifs en infrarouge. Chapitre III 97 La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques (spectre infrarouge) permettant d'identifier et de caractériser le matériau.

IV.1.1- Description expérimental

Les spectres de la réflexion totale atténuée à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR / FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument. Les spectres FTIR / ATR [$600-4000 \text{ cm}^{-1}$] ont été acquis avec une résolution de 1 cm^{-1} en faisant 64 scans pour chaque spectre. Le logiciel OPUS 6.0 pour Windows de Bruker Instruments a été utilisé pour 25 gestions des instruments [2].

IV.1.1-Les spectres IR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM]^+$ $[PF_6]^-$ et du hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM]^+$ $[PF_6]^-$

Les spectres d'absorption expérimentaux pour les deux liquides ioniques étudiés à savoir $[C_3MIM]^+$, $[C_3DMIM]^+$ couplés à l'anion $[PF_6]^-$ mesurés à température ambiante (20° C) sont rapportés sur la figure (III.7),

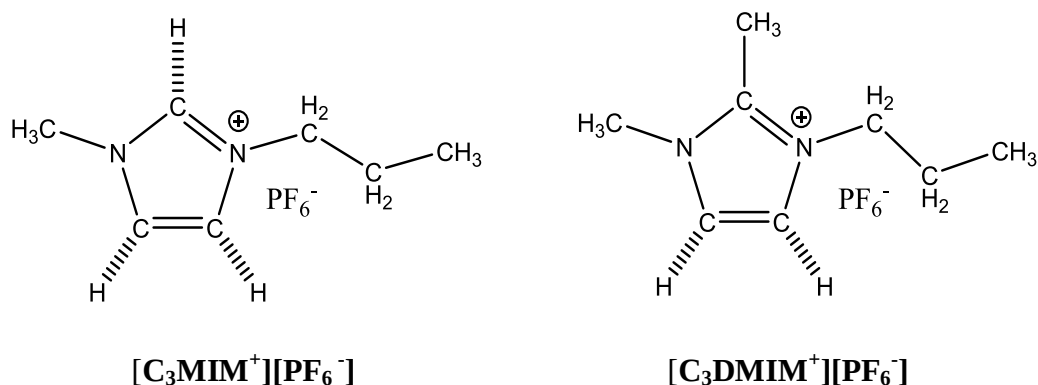


Schéma (III.5) : Structure du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM]^+$ $[PF_6]^-$ et du hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM]^+$ $[PF_6]^-$

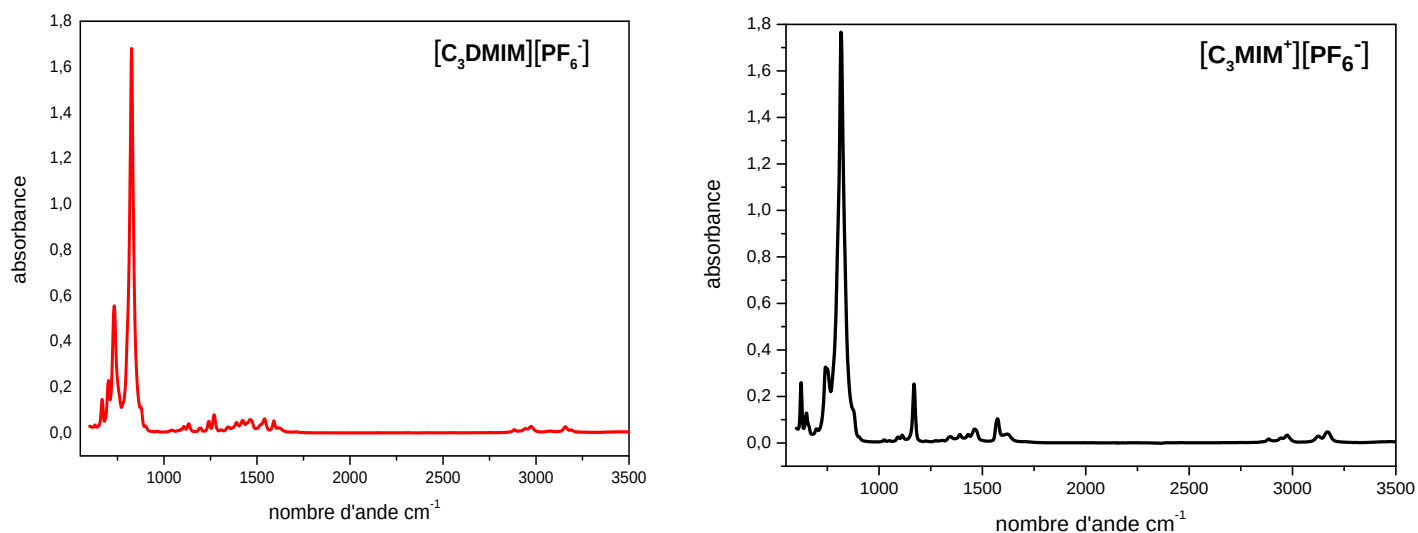


Figure (III.7) : spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl méthylimidazolum $[C_3MIM]^+$ $[PF_6]^-$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM]^+$ $[PF_6]^-$.

Pour bien détaillé et à fin de comprendre ces spectres, nous avons jugé utile de les partager dans la gamme de fréquences comprise entre 500-1000, 1000 -1700 et 2700-3300 cm⁻¹, respectivement.

D'autre part, l'analyse vibrationnelle et les affectations sont basées sur un examen de plusieurs articles de la littérature.

(vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; s = symmetric; as = antisymmetric)

[C ₃ MIM ⁺][PF ₆ ⁻]	[C ₃ DMIM ⁺][PF ₆ ⁻]	vibrational assignment	Réf
622m		γ C _{(2)-H} /CH ₃ (N) CN str. ring op bend, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str.	[8-3-5] [5]
648vw		CN bond oscillation. CH ₃ NCN str. ring op bend, CH ₃ (N) str.	[2] [3] [5]
	667w	CN bond oscillation. Ring HCCH sym bend, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN.	[2] [4]
698vw		H-C ₄ -C ₅ -H wag. Out-of-plane C-H def vib	[2] [3]
	702	H-C ₄ -C ₅ -H wag	[2]
	732m	CH ₃ (N) bend	[7]
740w		ring HCCH asym bend, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str	[5]
750w		CN stretch. δ HCCH/Ring HCCH asym bend/ ω (C-H). propyl HCH bend,	[2] [3] [5]
815s	825s	FPF asym str	[8]
875sh	877sh	Asym CH ₃ (N), pasym (CH ₂)	
1026w		CH ₃ (N),pasym (CH ₃)	[9]
	1041w	CH ₃ (N)CN,	
1051vw		CC str, NCH ₃ twist/CH ₃ rocking vib	[3]
1091w	1091w	ring asym str, CH ₃ (N) bend, ring HCCH sym bend	[5]
1112w	1104m	Ring asymtr ,CH ₃ (N) bend ,ringHCCH sym	[3]
	1132w	CH ₃ (C2) rock. ν sym(chain CCC).	[2] [4]
1168s		N1-C2-H rock. CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str, CC str	[2] [3]
	1195w	CH ₂ (N) and CH ₃ (N) str/CC Str	[10]
	1240m	H-C ₄ -C ₅ -H rock	[2]
	1269m	δ (C-H),CH ₃ (N) str/ CC Str	
	1307vw	Ring asymstr ,CCCH bend ,eing HCCH sym bend	[10]
1348w	1346w	CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN str. ring asym str, CCC str,	[3,4][5]
		,	

1390w	1390w	δ (CH) δ_{sym} (CH ₃), CH ₂ (N),CH ₃ (N) CN str	[12]
1431w	1423w	CH ₃ (N) str, CH ₃ (N) HCH sym bend or NC (CH ₃)N HCH bend . ring asym str, CH ₃ (N) str	[10]
1461m	1463w	δ (CH ₂)/CCH HCH asym bend, CH ₃ (N) HCH sym bend, CH ₃ (N) str. CH ₃ (N) HCH bend	[3,4] [5]
	1515s	N1-C2-N3 stretch p CH ₃ (C2) rock	[2]
	1540m	NC(CH ₃) N CC	[4]
1573m		-Ring ip sym/asym str, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) CN str. NC2 (H) N CH bending.	[3] [4]
		-ring asym str, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str.	[5]
	1591m	-CCH HCH asym bend/CH ₃ (N) CN str	[4]
1620h	1616 h		
2885w	2883w	ν_{sym} CH ₃ /propyl C-H	[4]
2943w	2945w	(sh) ν_{s} (CH ₃)/propyl C-H	[4]
2973m	2973m	ν_{asym} CH ₃ .	[4]
	3072 m		
3124		ν C (4,5)-H. -ring NC(H) N CH str	[4] [5]
	3157w	ν_{as} C (4,5)-H	[4]
3170w		ring HCCH sym str, NC(H)N st	[5]
	3188w	ν_{s} C(4,5)-H	[4]

Tableau (III.2) : Fréquences vibrationnel FTIR / ATR et tâches assignées du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim [C₃MIM⁺] [PF₆⁻] et hexafluorophosphate1-propyl 2,3-diméthylimidazolium [C₃MDIM⁺][PF₆⁻].

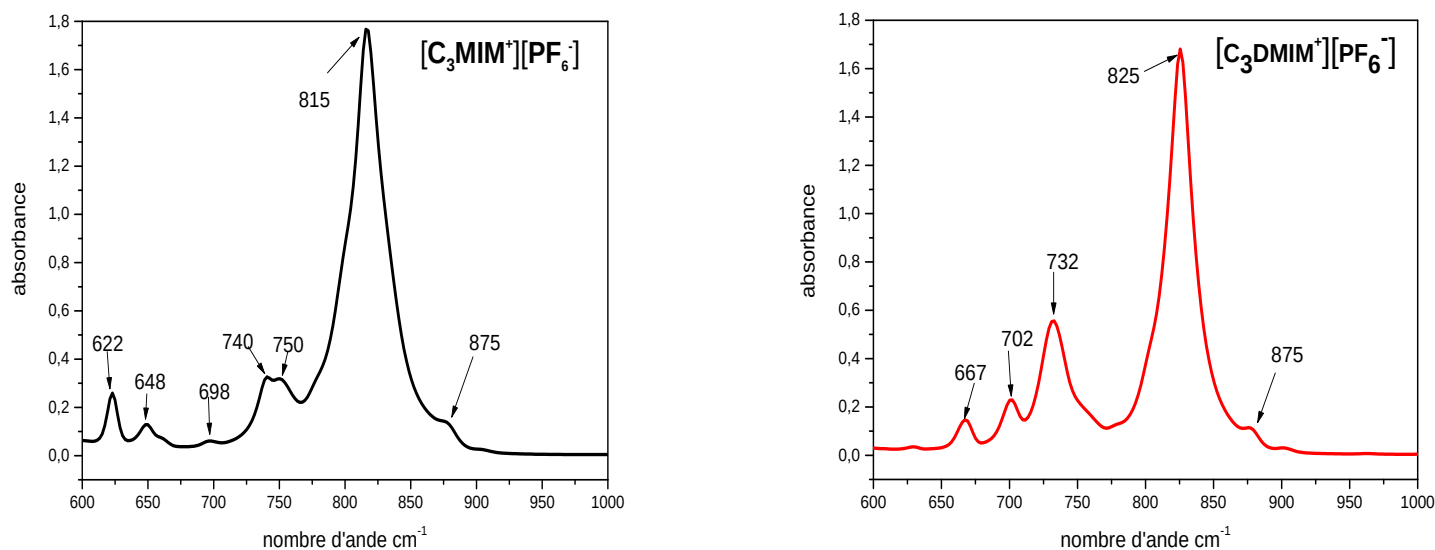
Région 600-1000cm⁻¹ :

Figure (III 7-1) : Spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ dans la région 600-1000 cm⁻¹.

Dans cette région, nous observons que les pics des deux LIs sont un peu différents :

Les bandes 622 cm⁻¹ correspondant à C₂(H) du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et ce dernier n'existe pas dans liquide ionique méthylé hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$.

D'autre part, les bandes 648, 598, 875 cm⁻¹ et 702, 732, 877 cm⁻¹ [2, 3, 4, 5] correspondent aux CH₃(N) des hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$.

Comme mouvement d'une ambreinte de l'anion, les bandes 815 et 825 cm⁻¹ [5] du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et le hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ sont les atomes de fluor dans PF₆ correspondant aux FPF symétrique.

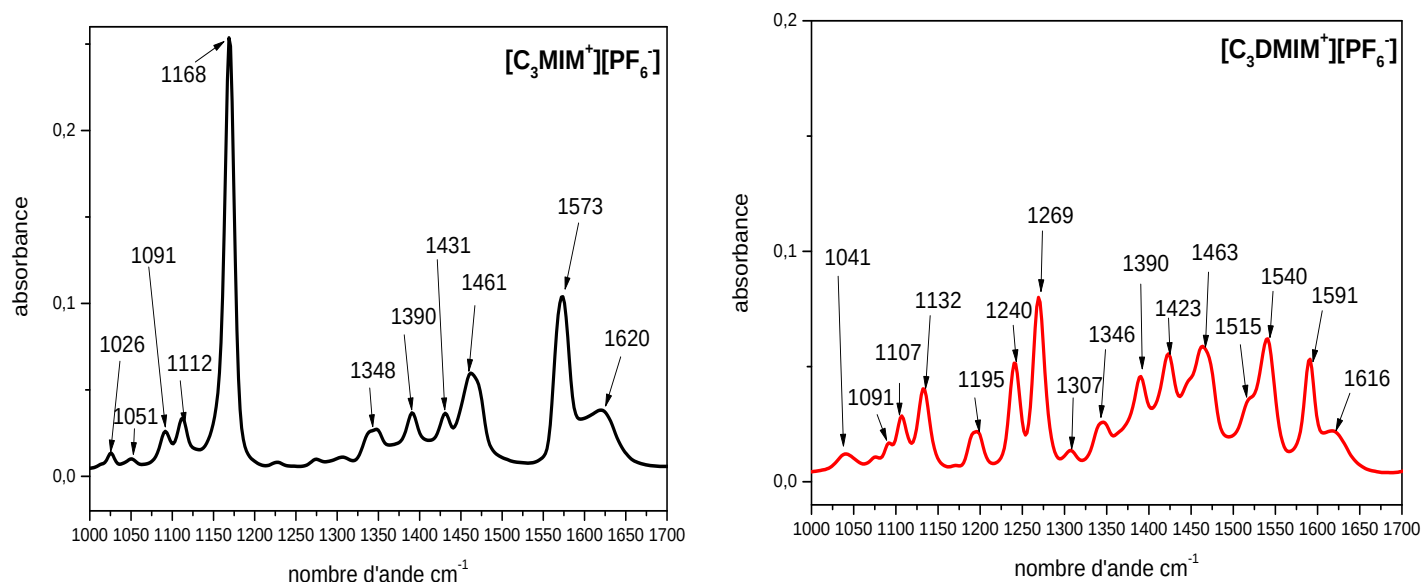
Région 1000-1700 cm^{-1} 

Figure (III.7-2) : spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région 1000-1700 cm^{-1} .

On observe dans cette région les bandes 1091, 1112 cm^{-1} [3, 4, 5] correspondent aux liaisons H-C-C-H et la bande 1168 cm^{-1} [2, 3] correspondent dans le liquide ionique protoné $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ attribué à la vibration de (C2)-H. L'absence de cette bande dans le liquide ionique méthylé confirme notre résultat.

Par contre les bandes apparues dans le liquide ionique méthylé $[\text{CD}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ vers 1515, 1540 cm^{-1} [2, 4] correspondent au $\text{CH}_3\cdots(\text{C}_2)$, également ces deux bandes sont absentes dans le liquide protoné $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$, ces deux bandes ont été bien confirmées par des calculs théoriques fait par Noack et al.

Une lecture détaillée de cette région, montre que les bandes vers 1091, 1104 et 1240 cm^{-1} [2] correspondent H-C-C-H, ce qui signifie que les carbones ne sont pas tous liés avec un proton des hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$. Il y a une différence de la position C2 entre les deux liquides ioniques.

Les bandes observées vers 1269, 1346, 1390, 1423, 1463, 1571 cm^{-1} 1348, 1390, 1431, 1461, 1591 et [3, 4, 5] sont communes pour les deux liquides ioniques correspondent aux $\text{CH}_3(\text{N})$ des hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et des hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Région 2700-3200 cm^{-1}

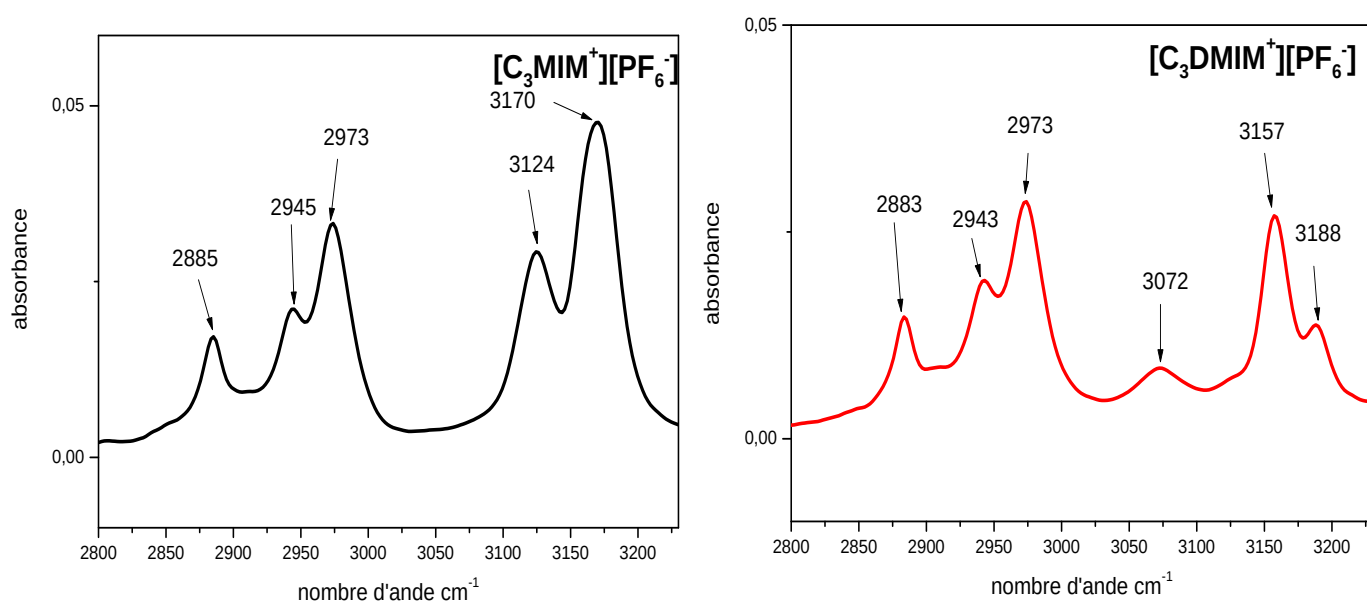


Figure (III.7-3): spectres FTIR / ATR du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région 2700-3200 cm^{-1}

Dans cette région, il existe deux indications spectrales, la première entre 2800-3200 cm^{-1} appelée la section des chaines alkyles :

Les bandes observée vers 2885, 2943 cm^{-1} et 2883, 2945 cm^{-1} [4, 5] représentent les vibrations C-H de la chaine propyl dans les deux liquides ioniques est hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

La deuxième section 3000-3200 cm^{-1} appelée section des interactions cation / anion

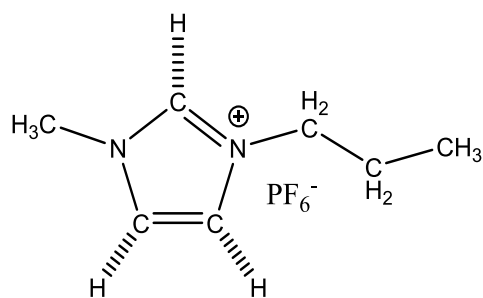
Les bandes 3124 et 3170 cm^{-1} [4, 5] correspondant à la vibration d'élongation symétrique de H-C-C-H et à la vibration à $\text{C}_2(\text{H})$ des hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ qui peut être affecté par les réactions de anion via C(2,4,5)H donc l'interaction forte avec position (C2) et formant la liaison hydrogène, .

D'autre part, les bande vers 3157 ,3188 cm^{-1} [4] correspondant à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de H-C-C-H des hexafluorophosphate de 1-propyl 2-3 diméthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ donc l'anion interaction deux position C(4 ,5)H formant une liaison hydrogène avec l'un des deux groupes C-H. Lorsqu'on désactive la position (C2), par un simple changement de l'atome de l'hydrogène par un groupement méthyl CH_3 .

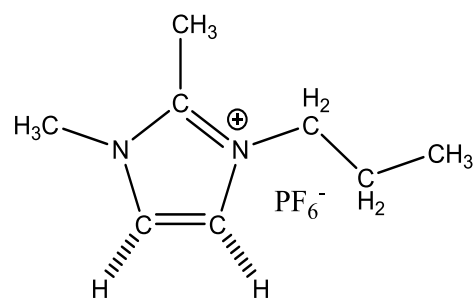
IV.2.1- Dispositif expérimental (FT-RAMAN)

Les mesures de FT-RAMAN on été réalisées également dans les mêmes conditions que les mesures FTATR. Les Spectres ont été acquis sur un spectromètre FT-RAMAN Vertex 70-RAM II Bruker. Cet appareil est équipé d'un laser avec un signal de sortie à 1064 nm (9398,5 cm^{-1}). Le maximum de la puissance du laser est de 1,5 W. L'accessoire de Mesure est pré-aligné, seul l'axe Z de la lumière diffusée est réglé pour définir l'échantillon dans la position appropriée en ce qui concerne le point local. Le spectromètre RAM II est équipé avec un réservoir d'azote liquide pour refroidir le détecteur Ge. Les spectres FT-RAMAN [45-4000 cm^{-1}] ont été acquis avec une résolution de 1 cm^{-1} en faisant 128 scans pour chaque spectre. Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour la manipulation d'acquisition spectrale et de transformation [2].

IV.2.2)-Les spectres FT-RAMAN du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et du hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$



[C₃MIM⁺][PF₆⁻]



[C₃DMIM⁺][PF₆⁻]

Schéma (III.6) : Structure du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim [C₃MIM⁺][PF₆⁻] et du hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium [C₃DMIM⁺][PF₆⁻]

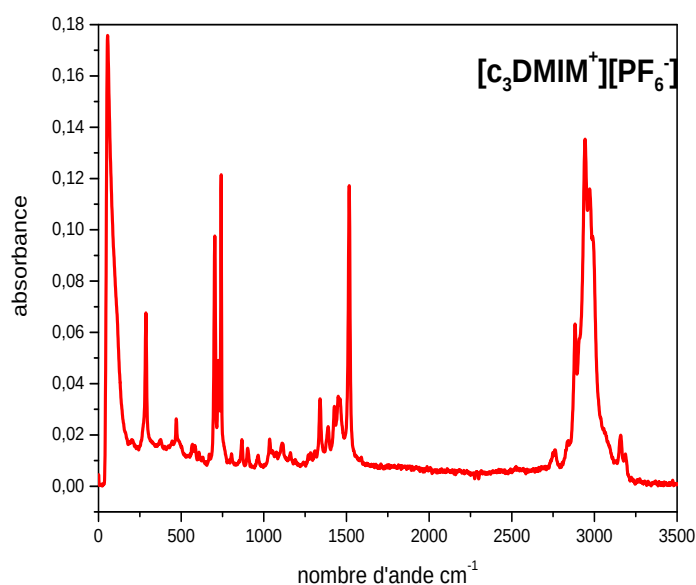
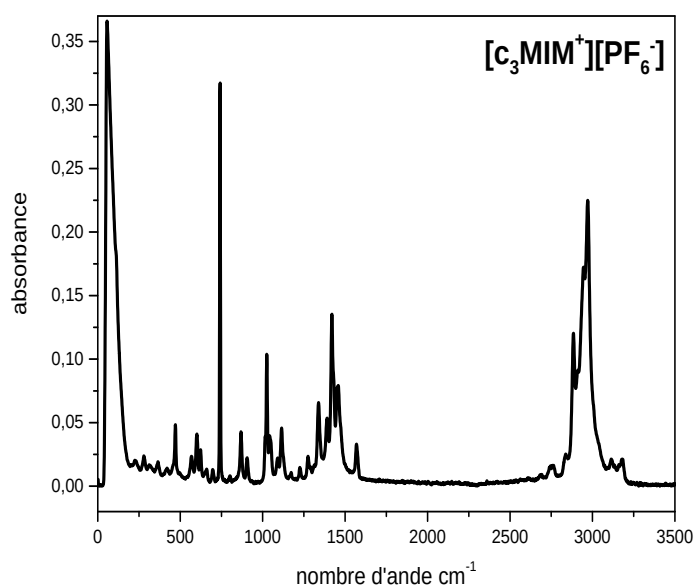


Figure (III.8) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim [C₃MIM⁺][PF₆⁻] et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium [C₃DMIM⁺][PF₆⁻].

[C₃MIM⁺][PF₆⁻]	[C₃DMIM⁺][PF₆⁻]	vibrational assignment	Réf
56		Intermolecular vibration	[4]
	57	Intermolecular vibration	[4]
	194		[2]
224w		β (CCC)	[3]
279w	286w	CH ₃ (N) and CH ₂ (N) CN	[10]
312w		CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CH	[3]
365w		ν (C–C)	[3]
	370		
420w		CH ₂ (N), CH ₃ (N)CH bend	[11]
	470w		
472m			
	568w	FPF sym bend	[11]
	582		
	608		[2]
623w		- ν (N-CH ₃) [ip], γ C ₍₂₎ -H/ -ring op bend, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str	[3] [5]
	631		
660w		-CN bond oscillation. CH ₂ (N) str, CH ₃ (N)CN str/ ν N–CH ₃	[2]
	669	-CN bond oscillation	[2]
	703m	-H-C4-C5-H wag -CH ₂ (N) str, CH ₃ (N)CN str/ ν N–CH ₃	[2] [4]
	725	-Ring HCCH sym bend, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN	[4]
742s	742m	ring HCCH asym bend/ ω (CH ₂) ring HCCH asym bend, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str	[5] [8]
801w	804vw	FPF asym bend	[8,11]
	867vw	-propylchain CCC symstr	[4]
868w		-NC(H)N bend/CCH bend propylchain CCC symstr	[3] [4]
905w		-N1-C2-H wag -CH def vib [op] - ν symCH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CCC	[2] [3] [4]
	902vw	ν symCH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CCC	[4]
	965vw	Ring HCCH sym bend, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN	[12]
1014		ν (C-C)/CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str.	[12]
1024m		- Ring breathing - ν (C-C)/CH ₂ (N)/CH ₃ (N) CN Str	[2] [4]
1042w	1035vw	- ν (C-C)/CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str.	[4]
	1076		
1091w		CH ₃ (N) CH bend, ring CN asymstr	[12]

	1111vw	CH ₂ (propyl chain) twist	[2]
1115m		CH ₂ (propyl chain) twist v(CC), ring HCCH sym bend, ring sym str [ip]	[2] [3]
	1160vw	CH ₃ (N) bend	[11]
1173w		ring asymstr, CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str	[3] [4]
	1239	-N1-C2-N3 bend	[2]
	1269		
1275w		H-C4-C5-H rock ρ(C-H) [ip], t(CH ₂) [ip]	[2] [3]
	1283		
	1310		
1338m	1339vw	-N-C2-N3 bend -Ring sym str [ip], CC str, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str,	[2] [3, 4,5]
1390w	1389w	δsCH ₃ /vas(C(2) N(1) C(5))	[4]
1419m	1426w	δsCH ₃ /CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str, δ(CH ₂)	[10]
	1449w	-CH ₃ (C2) scissor, - νC-C, νCH ₃ -N-CN	[2] [4]
1452m		-CCH HCC sym bend CH ₃ (N)HCH sym bend -νC-C, νCH ₃ -N-CN -CCCH bend	[3] [4] [5]
1458m		-νC-C, νCH ₃ -N-CN CH ₃ (N) HCH bend	[4,5]
	1461w	-(N)CH ₃ HCH sym bend, (N)CH ₃ CN str	[4]
1569w		NC(H)N , ν(R)-MIm ⁺ / CH ₂ (N) str, CH ₃ (N)CNstr	[11]
	1516m	NC(CH ₃)N CC str, Ring CH ₃ HCH asym bend	[11]
2838vw	2835vw	Propyl C-H	
2884vw	2882vw	-vsymCH ₃ /propyl C-H	[4]
2911sh	2907sh		
2945sh	2943sh	-CH ₃ (propyl chain) symmetric stretch. -vs(CH ₃)/propyl C-H	[2] [4]
2971m	2970m	-CH ₃ symmetric stretch	[2]
	2988w		
3114vw		CH ₃ (N) HCH asym str	[5]
3133vw		-ring (HCCH and N-(C-H)-N) C-H str/ν(C-H)	[3]
	3158vw	-vasC (4.5)-H	[4]

3160vw		C(5,4)-H	
3183vw	3187vw	-vsC(4,5)-H	[4,5]

Tableau (III.3) : Fréquences vibrationnelles FT-Raman et tâches assignées du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$.

Région 45-600 cm^{-1}

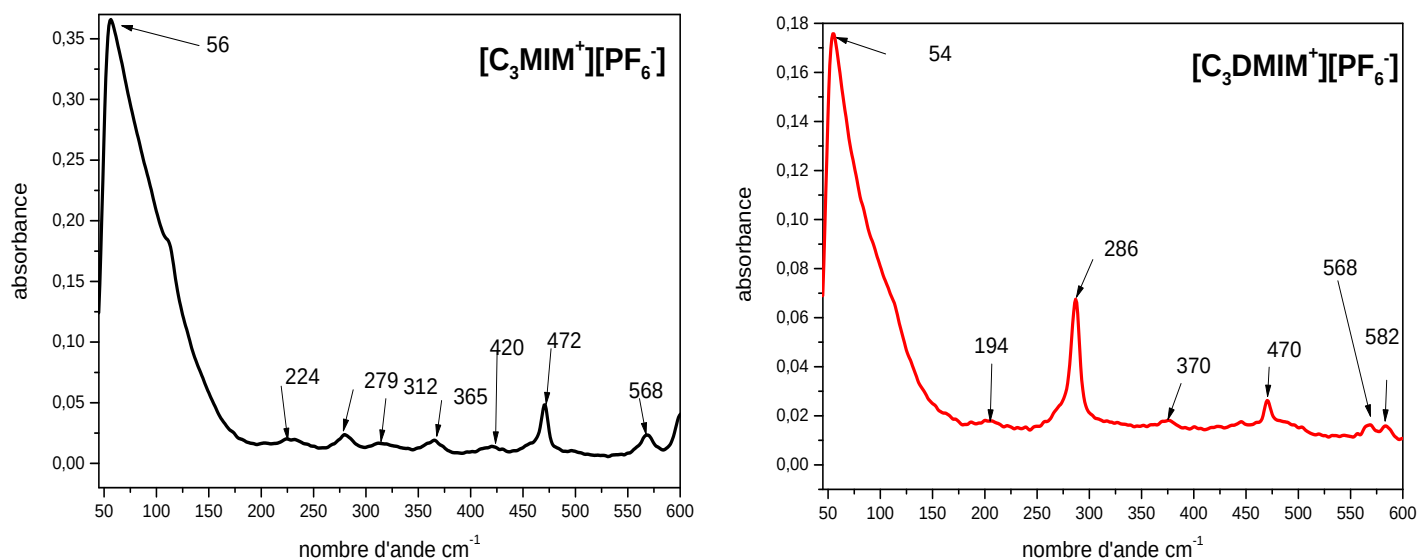


Figure (III.8-1) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ dans la région 45-600 cm^{-1} .

Dans cette région, nous observons que les pics des deux LI sont un peu similaires :

Les bandes 53 cm^{-1} et 57 cm^{-1} [4] du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$ proviennent principalement des vibrations intramoléculaires, ces interactions sont affectées par la présence de l'anion PF_6^- .

La bande 420 cm^{-1} représente les vibrations de groupement $\text{CH}_3(\text{N})\text{C}(\text{H})$ du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$, ce qui ne se trouve pas dans le hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$

Les bandes $227, 279, 363\text{ cm}^{-1}$ et 286 correspondant aux $\text{CH}_3(\text{C})\text{N}$ du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Région $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

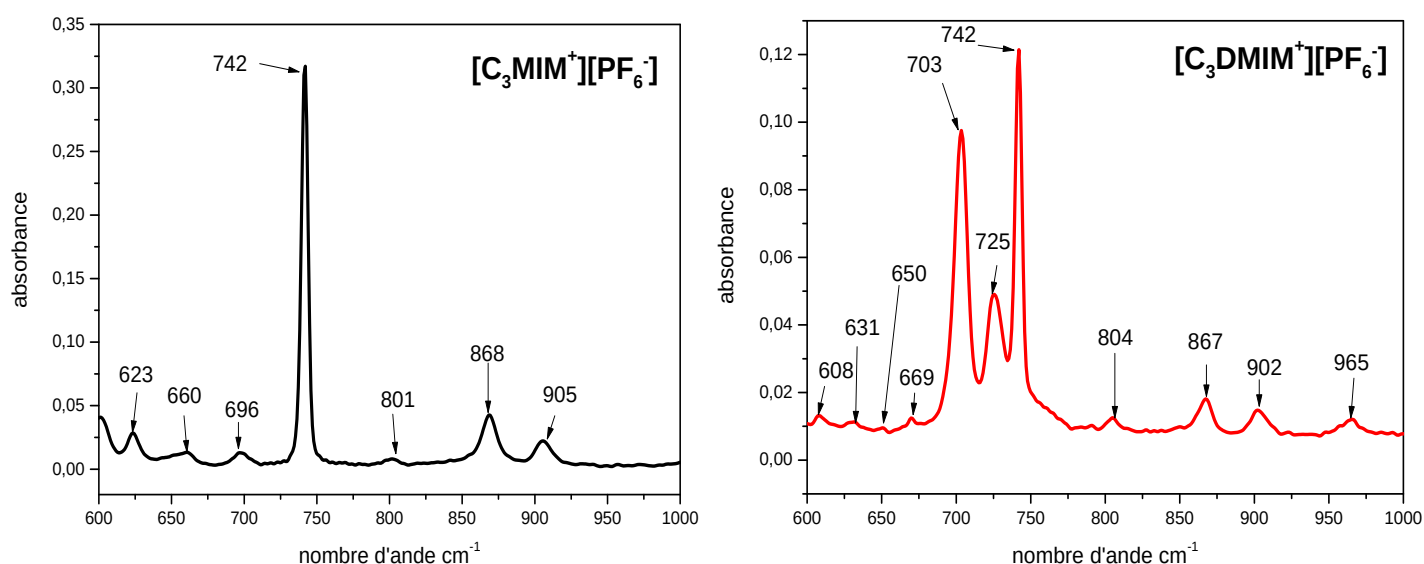


Figure (III.8-2) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes $623, 867\text{ cm}^{-1}$ correspondant à $\text{C}(\text{H})\text{CN}$ du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolum $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$, ces deux bandes sont absentes dans le liquide méthylé $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$, ces deux bandes ont été bien également confirmé par des calculs DFT.

D'autre part, les bandes apparues vers $660, 742 \text{ cm}^{-1}$ [2] correspondant aux $\text{CH}_3(\text{N})$ et la bande 905 cm^{-1} correspondant aux $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ de la chaîne propyl $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et les bandes vers $703, 725, 742, 966 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$.

Les bandes observées vers $867, 902 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ propyl de la chaîne du hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Si on remarque bien le spectre Raman des deux liquides ioniques dans cette région, on peut dire que les attributions vibrationnelles sont affectées par les vibrations de la moitié N-C-N. donc l'effet du méthylation dans cette région est bien déclarée par ces deux composés.

Finalement, on observe des bandes vers 801 et 804 cm^{-1} correspondant aux liaisons FPF pour les deux liquides ioniques.

Région $1000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$

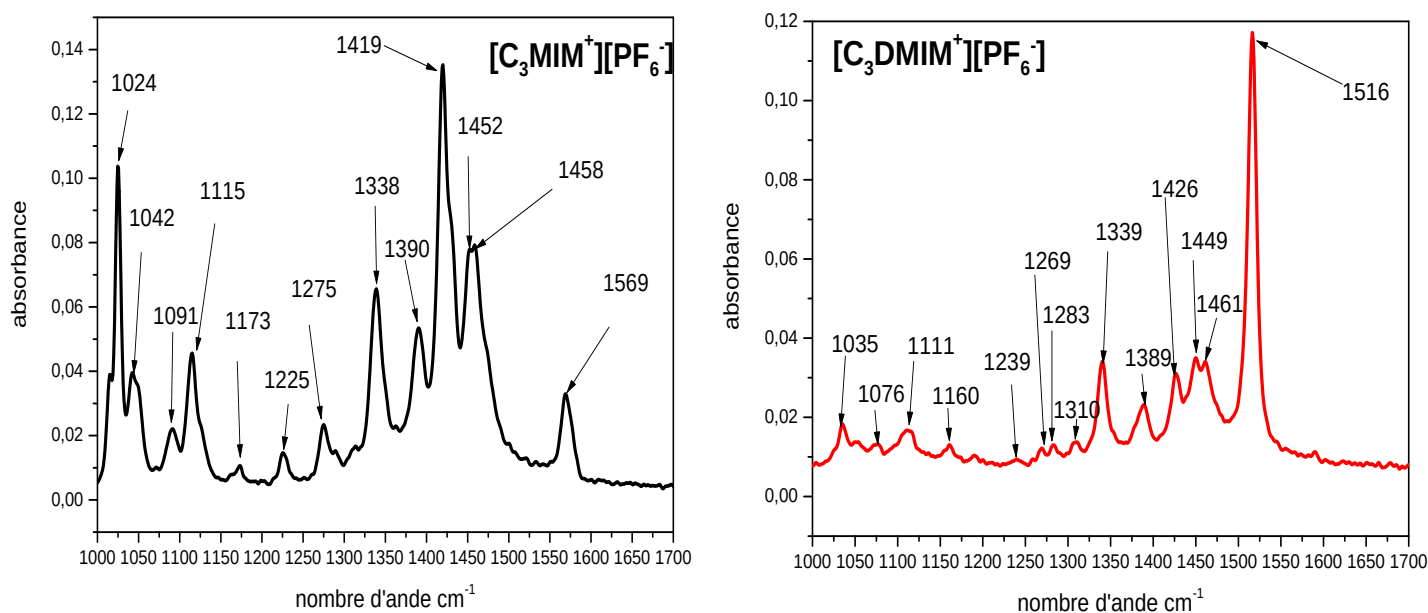


Figure (III.8-3) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2.3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$ dans la région $1000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$.

Dans cette troisième région, on observe à travers les spectres qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux liquides ioniques.

La bande 1516 cm^{-1} correspondent au groupement $\text{CH}_3\text{---}(\text{C}2)$ dans le $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$. Pour le liquide ionique protoné, on observe une bande vers 1569 cm^{-1} correspondent à $(\text{C}2)\text{---H}$ des hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$, cette différence est due à la présence de la position C2, ce dernier constat confirme nos résultats.

Les bandes apparues vers $1014, 1024, 1042, 1173, 1338, 1419, 1452, 1458, \text{ cm}^{-1}$ et $1034, 1111, 1160, 1339, 1426$, correspondent aux $\text{CH}_3(\text{N})$ des hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et des hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MDIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

D'après les spectroscopistes dans le domaine, les bandes situées vers 1390 et 1389 correspondent aux $\text{C}_2\text{N}_1\text{C}_5$, cette dernière considérée comme une bonne indication pour le couplage cation-anion.

Région $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$

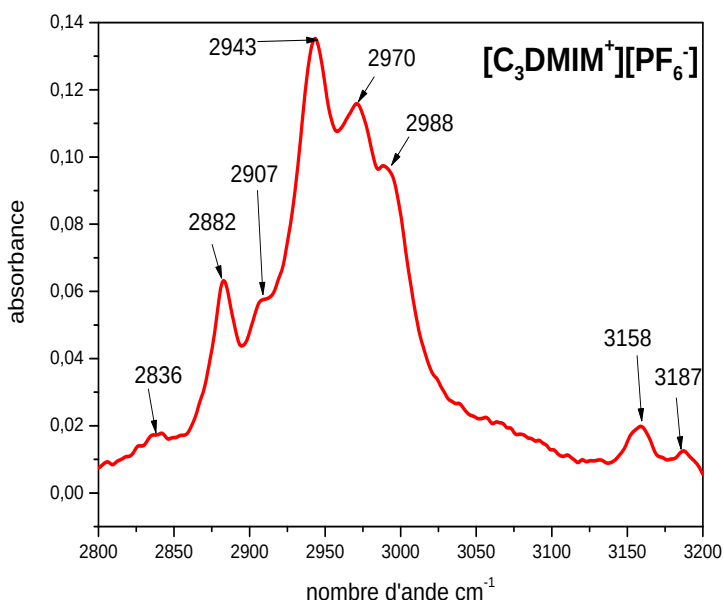
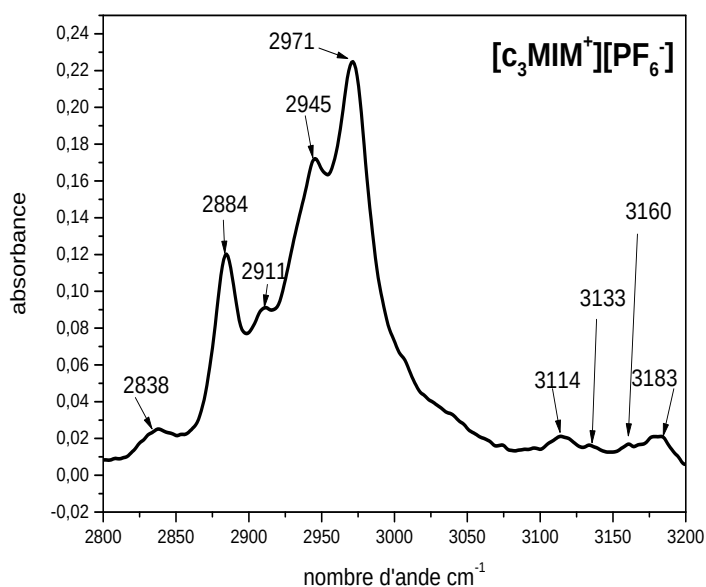


Figure (III.8-4) : spectres FT-Raman du hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ dans la région $2800-3200\text{cm}^{-1}$.

Dans cette partie, il existe deux régions spectrales, la première entre $2800-3200\text{cm}^{-1}$ appelée section des chaînes alkyles :

Les bandes $2838, 2884, 2945\text{cm}^{-1}$ [4,2] et $2835, 2882, 2943\text{cm}^{-1}$ [4,2] représentent aux vibrations C-H de la chaîne alkyle dans les deux liquides ioniques est hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[C_3MDIM^+][PF_6^-]$ et présentent une bande à 2971cm^{-1} et 2970cm^{-1} correspondant à vibration de CH_3 dans deux liquides ioniques ce qui est encore une contribution de la chaîne propyl.

La deuxième section $3000-3200\text{cm}^{-1}$ appelée section des interactions cation /anion

Les $3160, 3183\text{cm}^{-1}$ et bandes 3133cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique de H-C-C-H et à la vibration à $NC_2(H)N$ des hexafluorophosphate de 1-propyl 3-méthylimidazoluim $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ donc l'interaction des trois atomes fluor d'un anion PF_6^- entre une paire libre de fluor et d'atome hydrogène attaché avec C2. Il y a aussi des interactions faibles avec la chaîne latérale alkyle adjacente.

Les bandes $3158, 3187\text{cm}^{-1}$ [4,5] correspondant à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de H-C-C-H des hexafluorophosphate de 1-propyl 2,3 diméthylimidazoluim $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ donc l'interaction des trois atomes fluor d'un anion PF_6^- avec une paire libre de fluor et d'atome hydrogène attaché avec deux positions H(C4,5) formant une liaison hydrogène avec l'un des deux Groupes C-H et la chaîne latérale, lorsque désactivée la position (C2) par un groupe CH_3 .

IV.3) Corrélation des détails spectroscopiques RMN-FTIR-Raman :

L'investigation des liquides ioniques par les méthodes spectroscopiques RMN-FTIR-Raman est un sujet très important, à vrai dire que c'est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux interactions qui ont lieu entre le cation-anion. L'analyse à des valeurs RMN en fonction des mesures FTIR et Raman permet également d'analyser la position de l'anion par rapport au cation.

Le tableau ci-dessous, montre les valeurs de RMN déjà cités dans la partie expérimentale, une analyse détaillée montre que les trois atomes C(2)-H, C(4)-H, C(5)-H sont apparus vers 9.21,

7.82, 7.75 ppm respectivement pour le liquide ioniques protoné $[C_3MIM][PF_6^-]$. Par contre dans le liquide ionique méthylé $[C_3DMIM][PF_6^-]$, on n'observe pas la valeur en position C(2)-H, car cette position est substitué par un chagment par un groupement méthyl. Jusqu'à ici, toutes ces mesures est parfaitement normales.

Si on remarque les valeurs de RMN pour les deux atomes C(4)-H, C(5)-H après méthylation vers 7.31-7.34, 7.24-7.26 ppm, Il est évident qu'après le processus de méthylation la densité électronique sur le noyau imidazolium est affaiblie par cette diminution dans valeurs de RMN. D'autre part, le groupement méthyl remplacé dans cette position marqué vers 2.48-2.50 ppm. Il s'avère que cette position est trop diblindée dans le cas de liquide ionique protoné. Ces facteurs sont dus à la mobilité de nuage électronique dans le noyau d'imidazole. Donc, cette mobilité croît fortement lorsque l'on s'approche de l'atome de l'hydrogène dans le cas du $[C_3MIM^+][PF_6^-]$.

Tableau(III.1) : 1H - RMN (400 MHz) de $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$.

	$[C_3MIM][PF_6^-]$	$[C_3DMIM][PF_6^-]$
C(2)-H	9.21	
C(4)-H	7.82	7.31-7.34
C(5)-H	7.75	7.24-7.26
C(6)-H	3.87	3.67
C(7)-H	4.13-4.17	3.84-3.90
C(8)-H	1.76-1.85	1.51-1.59
C(9)-H	0.81-0.85	0.63-0.69
C(10)-H		2.48-2.50

D'autre part, la lecture détaillée des mesures FTIR/ATR et Raman montre que les bandes de C(2)-H et plus intenses dans le cas du $[C_3MIM][PF_6^-]$, par contre les bandes relatives au positions C(4)-H et C(5)-H sont moins intenses, ce qui montre que dans le cas de liquide ionique protoné $[C_3MIM][PF_6^-]$ les interaction sont très forte par la position C(2)-H, on note que cette position est très acide, avec la participation des autre position C(4)-H et C(5)-H, automatiquement, l'anion PF_6^- préfère de position en haut du noyau, comme montre la figure III.9).

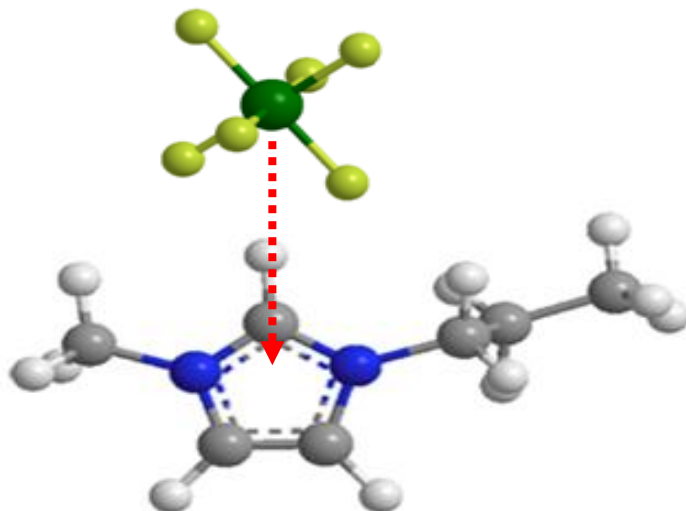


Figure (III.9): Structure optimisée d'un couple cation-anion pour $[\text{C}_3\text{MIM}][\text{PF}_6^-]$ en phase gazeuse.

La diminution des valeurs RMN pour les deux positions C(4)-H et C(5)-H dans le spectre RMN du $[\text{C}_3\text{MIM}][\text{PF}_6^-]$ indique bien que l'anion $[\text{PF}_6^-]$ préfère de positionner juste à cote de ces deux position, or, si on remarque bien les valeurs affichés dans le tableau , on observe egament, que les valeurs de RMN pour la position C(7)-H est diminuer après methylation,

A priori, il est évident de dire que le mécanisme d'interaction dans ce liquide ionique est partagé entre les trois positions C(4)-H, C(5)-H et C(4)-H et C(7)-H. En effet, certains auteurs considèrent que la saturation de la chaine alkyl en terme électronique, indique sa participation de ce type d'interaction, pour donner une image assez claire la figure ci-après montre ce type d'interaction.

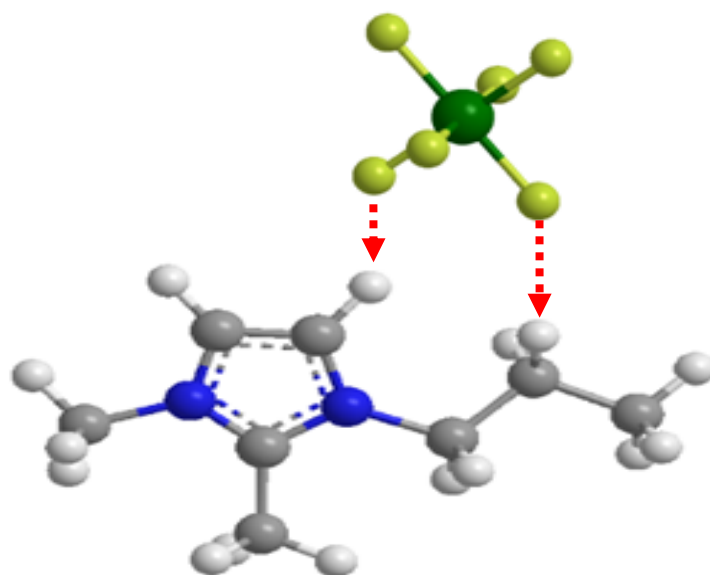


Figure (III.10): Structure optimisée d'un couple cation-anion pour $[\text{C}_3\text{DMIM}][\text{PF}_6^-]$ en phase gazeuse.

- [1] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [2] Haddad, B., Mokhtar, D., Goussem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 582-590.
- [3] https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique
- [4] Kadari, M., Belarbi, E. H., Moumene, T., Bresson, S., Haddad, B., Abbas, O., & Khelifa, B. (2017). Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 91-99.
- [5] Draï, M., Mostefai, A., Paolone, A., Haddad, B., Belarbi, E., Villemin, D., ... & Rahmouni, M. (2017). Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1, 2-dimethyl, 3-propyl imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Chemical Sciences*, 129(6), 707-719.
- [6] Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dölle, A., & Carper, W. R. (2004). Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C₂-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13177-13184.
- [7] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [8] V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, M.C.C. Ribeiro, *Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids*, Chem. Rev. 117 (2017) 7053-7112.
- [9] K. Noack, P.S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14153-14161.
- [10] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids: effect of alkyl chain length, *Journal of Applied Spectroscopy* 83(2) (2016) 165-171.
- [11] E.R. Talaty, S. Raja, V.J. Storhaug, A. Dölle, W.R. Carper, Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C₂₋₄MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13177-13184

[12]M. Kadari, E.H. Belarbi, T. Moumene, S. Bresson, B. Haddad, O. Abbas, B. Khelifa, Comparative study between 1-propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bismethylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-Raman spectroscopies, J. Mol. Struct. 1143 (2017) 91-99

V)-Propriété thermique

V.1) -Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse par rapport au changement de température [1]. Dans la cette partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés thermiques [2] pour les deux liquides ioniques $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$ dans la plage de température où les différentes transitions thermodynamiques des liquides ioniques ont lieu. L'intérêt de cette partie repose sur l'investigation de l'évolution de ces transitions (la fusion par et la dégradation par ATG/DTG) [3,7].

V.1.1.)Exploitation des thermogrammes pour les ILs

Les mesures ont été effectuées par un système Setaram Setsys 1200 TG sous un flux d'hélium dans la plage de température 25-650°C [8,12]. Les échantillons ont été placés dans des nacelles hermétiques en aluminium. [13]. Le poids des échantillons mesuré systématiquement avant chaque mesure était comprise entre 15 et 20 mg.

La figure (IV.1) montre le thermogramme ATG/DTG pour les deux liquides ioniques $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$. Cette courbe permet de mettre en évidence les particularités suivantes:

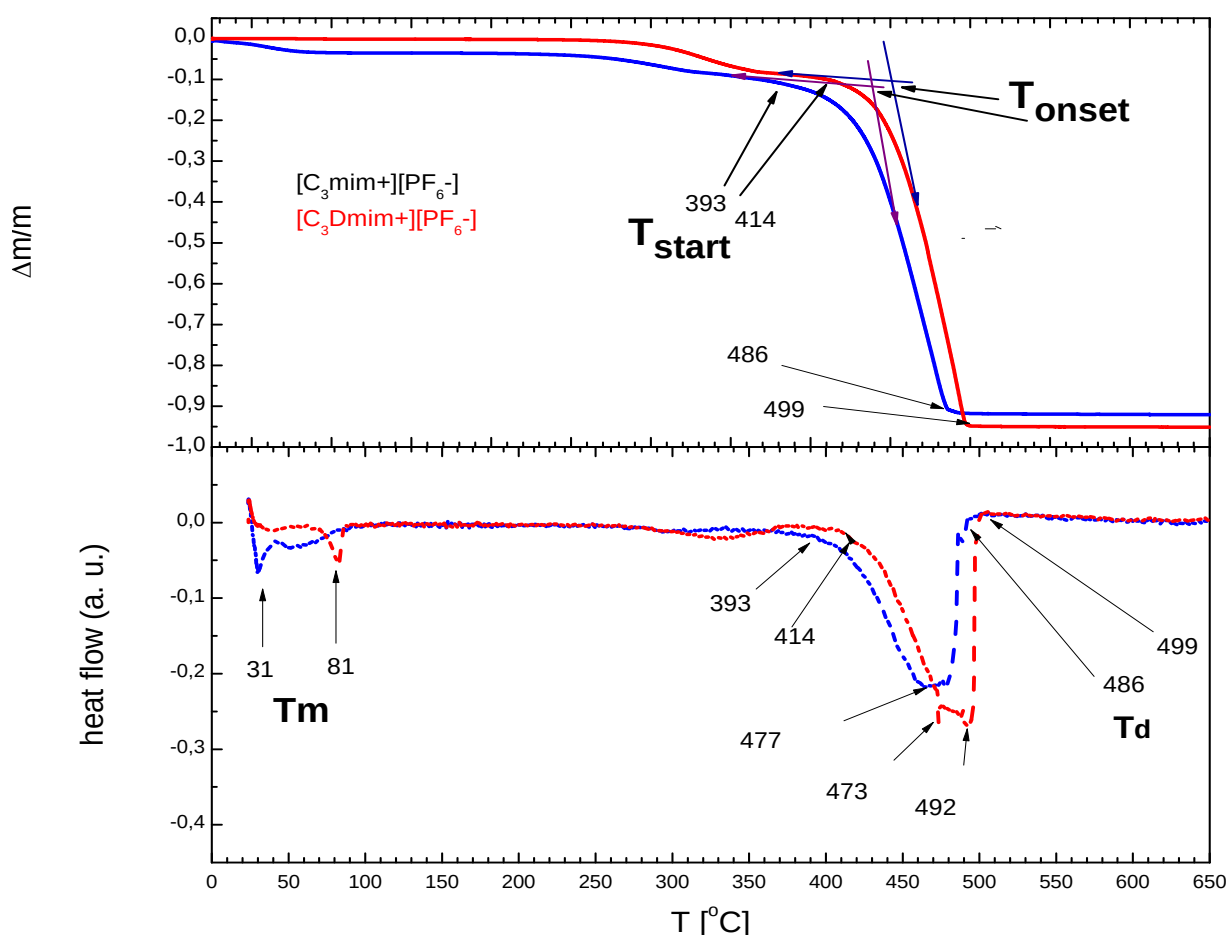
Pour les deux sels soit le méthylé ou bien le protoné, nous observons lors de la montée en température la présence de deux pics endothermiques. Le premier à un Tonset de 31°C, est dû à la fusion de sel ionique $[C_3MIM^+][PF_6^-]$.

Un deuxième pic endothermique dans les plus hautes températures, dont le maximum est à 477°C, correspond à la dégradation complète de ce dernier.

Pour le deuxième liquide ioniques méthylé $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$, même comportement thermique a été observé, c'est-à-dire, un phénomène endothermique associé à la fusion vers 81 °C suivie par une dégradation complète vers 492 °C. Le tableau ci-après montre les points de fusion et des dégradations pour les deux sels ioniques.

LIs	P (25°C) ^b	T _m (°C)	T _d ^d (°C)
$[C_3MIM^+][PF_6^-]$	Solide	31	486
$[C_3DMIM^+][PF_6^-]$	Solide	81	499

Tableau(V.1) :d'ATG, DTG du hexafluorophosphate de 1-propyl méthylimidazolium $[C_3MIM^+][PF_6^-]$ et hexafluorophosphate1-propyl 2.3-diméthylimidazolium.



Figure(V.1) Diagramme d'ATG, DTG du hexafluorophosphate de 1-propyl méthylimidazolium $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et hexafluorophosphate 1-propyl 2,3-diméthylimidazolium $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$.

Le liquide ionique méthylé $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$ est plus stable par rapport au protoné $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$, cette différence est due au type d'interaction entre le couple cation – anion[12], par conséquent, dans le cas de $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$: l'ensemble des sites d'attaques sont trois positions C2—H, C4—H, C5—H, et l'anion $[\text{PF}_6^-]$ positionner en haut du noyau, par contre dans le cas du liquide ioniques méthylé $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$; les l'interaction sont diminuées à cause d'une désactivation de position C2, donc, a vrai dire que le type d'interaction, c'est le paramètre primordial qui maîtrise les propriétés physico-chimiques[14], et on pense que cette dernière remarque était notre objective de départ, c'est-à-dire, dans ce cas la méthylation entraîne une augmentation importante dans la température de fusion et dégradation à la fois[15,18].

V.2) -Spectroscopie IR vibratoire dépendant de la température

Afin d'explorer l'effet de la température sur les interactions inter-ioniques[15] et les propriétés vibrationnelles[16,20] et comme décrit dans la section suivante, tous nos IL étudiés ont été analysés dans des températures comprises entre 20 et 90 ° C (voir Figure 6) aucune variation n'a été notée dans cette plage pour toutes les ILs, juste pour l'IL méthylé $[C_3DMIM^+]$, les spectres de ce dernier dans les gammes 550-850 cm^{-1} et 2700-3300 cm^{-1} à différentes températures sont présentés dans la **figure IV**. Dans cette partie, notre discussion est centrée sur la comparaison entre les spectres IR calculés des trois conformers de $[C_3DMIM^+]$ et leur présence dans les spectres expérimentale (voir le **Tableau V.1**). Nous remercions Professeure Annalisa pour ces calculs de spectre IR pour les trois conformers [21,25].

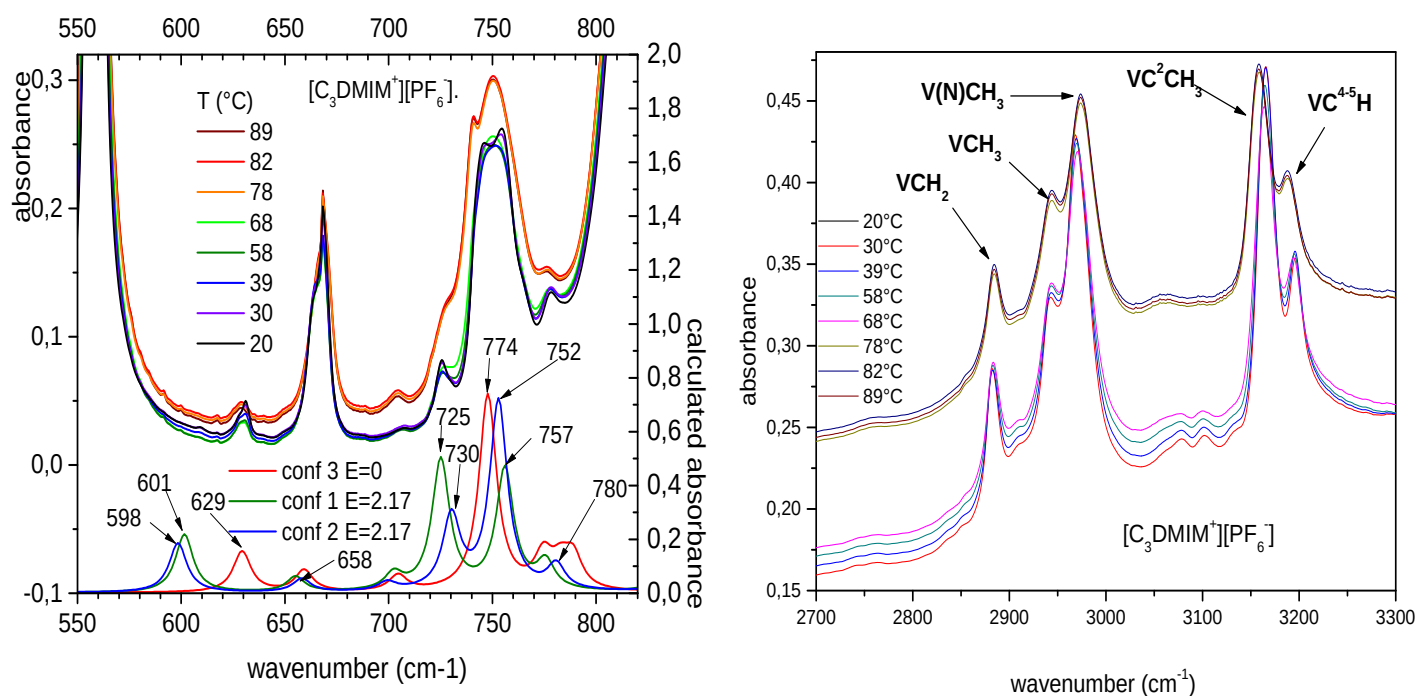


Figure (V.2) : Spectres infrarouges expérimentaux et intensité infrarouge calculée des trois conformateurs de $[C_3DMIM^+][PF_6^-]$ dans la gamme de fréquences 550-850 et 2700-3300 cm^{-1} à différentes températures.

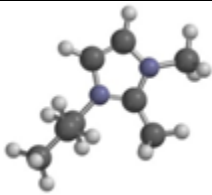
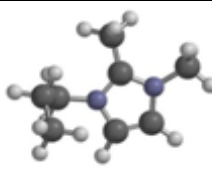
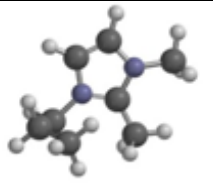
E (kJ/mol)	Conf (3), E =0	Conf (1), E = 2.17	Conf (2), 2.17
Les conformer de [C3DMIM ⁺]			

Tableau (V.2): Vue schématique des trois conformer de [C3DMIM⁺] [PF₆⁻].

L'étude théorique montre la présence de trois conformer, différents par configuration de la chaîne propyl par rapport au noyau d'imidazole. Le Conf (3) est le plus stable vue leur énergie minimale ($E=0$ (kJ/mol), d'autres part, les deux autres Conf (1) et (2) possèdent une énergie plus élevée que Conf (3) qui égale à 2,17 kJ / mol.

L'examen des spectre IR théorique, montre que quelle que soit la température mesurée (20-90 ° C), Conf (1) et (2) de cation [C3DMIM⁺] donnent des spectres IR similaires, qui sont cependant très différents de ceux de Conf (3).

D'autre part, les bandes centrées à 601/725 et 598/730 cm^{-1} sont attribuables aux conformées (1) et (2), respectivement, alors ces bandes sont totalement absentes dans dans le spectre de Conf (3).

D'autre coté, deux autres bandes observées près de 658 et 780 cm^{-1} devraient être présentes pour les trois conformées, mais elles devraient avoir une intensité beaucoup plus élevée dans Conf (3). Egalement, trois autres bandes observées à 747, 752, 757 cm^{-1} respectivement attribuées pour Conf (3), Conf (2) et Conf (1).

Finalement, la bande autour de 629 cm^{-1} est prévue pour Conf (3) et présente à des températures variables sur la plage de 20 à 90 ° C.

Cette étude conformationnelle [19,20], en analysant les données expérimentale, nous a permis de suivi l'état de configuration de ce liquide ioniques méthylé dans une gamme de température ou on peut voir les différents phénomènes thermiques à savoir sa diffusion au voisinage de 81 °C.

- [1] Turner, E. A., Pye, C. C., & Singer, R. D. (2003). Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(13), 2277-2288.
- [2] Varma, R. S., & Namboodiri, V. V. (2001). An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chemical Communications*, (7), 643-644.
- [3] Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [4] Winterton, N. (2006). Solubilization of polymers by ionic liquids. *Journal of Materials*
- [5] Xu, D. Q., Liu, B. Y., Luo, S. P., Xu, Z. Y., & Shen, Y. C. (2003). A novel and eco-friendly method for the preparation of ionic liquids. *Synthesis*, 2003(17), 2626-2628.
- [6] Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108(1), 206-237.
- [7] Anderson, J. L., Armstrong, D. W., & Wei, G. T. (2006). Ionic liquids in analytical chemistry.
- [8] Pârvulescu, V. I., & Hardacre, C. (2007). Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2615-2665.
- [9] MacLean, B., & Singer, R. (1999). 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel–Crafts acylation reactions of ferrocene. *Journal of the chemical society, Dalton Transactions*, (1), 63-66.
- [10] Ranu, B. C., Banerjee, S., & Jana, R. (2007). Ionic liquid as catalyst and solvent: the remarkable effect of a basic ionic liquid, [bmIm] OH on Michael addition and alkylation of active methylene compounds. *Tetrahedron*, 63(3), 776-782.
- [11] Iranpoor, N., Firouzabadi, H., & Azadi, R. (2006). A new diphenylphosphinite ionic liquid (IL-OPPh₂) as reagent and solvent for highly selective bromination, thiocyanation or isothiocyanation of alcohols and trimethylsilyl and tetrahydropyranyl ethers. *Tetrahedron letters*, 47(31), 5531-5534.
- [12] Khadilkar, B. M., & Rebeiro, G. L. (2002). Microwave-assisted synthesis of room-temperature ionic liquid precursor in closed vessel. *Organic process research & development*, 6(6), 826-828.
- [13] Erdmenger, T., Haensch, C., Hoogenboom, R., & Schubert, U. S. (2007). Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Macromolecular bioscience*, 7(4), 440-445.

- [14] Guerrero-Sanchez, C., Hoogenboom, R., & Schubert, U. S. (2006). Fast and “green” living cationic ring opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline in ionic liquids under microwave irradiation. *Chemical Communications*, (36), 3797-3799.
- [15] Maria, S., Biedroń, T., Poli, R., & Kubisa, P. (2007). Atom transfer radical polymerization of methyl acrylate with molybdenum halides as catalysts in an ionic liquid. *Journal of applied polymer science*, 105(1), 278-281.
- [16] Tian, K., Qi, S., Cheng, Y., Chen, X., & Hu, Z. (2005). Separation and determination of lignans from seeds of *Schisandra* species by micellar electrokinetic capillary chromatography using ionic liquid as modifier. *Journal of Chromatography A*, 1078(1-2), 181-187.
- [17] Wakai, C., Oleinikova, A., Ott, M., & Weingärtner, H. (2005). How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(36), 17028-17030.
- [18] Beyaz, A., Oh, W. S., & Reddy, V. P. (2004). Ionic liquids as modulators of the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35(2), 119-124.
- [19] Jork, C., Kristen, C., Pieraccini, D., Stark, A., Chiappe, C., Beste, Y. A., & Arlt, W. (2005). Tailor-made ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 537-558.
- [20] Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21), 3772-3789.
- [21] Carey, F. A. (2000). *Organic chemistry*. USA: The McGraw-Hill Companies. Retrieved September, 30, 2009.
- [22] Swartling, D., Ray, L., Compton, S., & Ensor, D. (2000). Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters. *Bull. Biochem. Biotechnol*, 13, 1-7.
- [23] Génisson, Y., Lauth-de Viguerie, N., André, C., Baltas, M., & Gorrichon, L. (2005). New chiral imidazolinic derivatives. *Tetrahedron: Asymmetry*, 16(5), 1017-1023.
- [24] Deetlefs, M., & Seddon, K. R. (2003). Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. *Green Chemistry*, 5(2), 181-186.
- [25] Vitz, J., Mac, D. H., & Legoupy, S. (2007). Ionic liquid supported tin reagents for Stille cross coupling reactions. *Green Chemistry*, 9(5), 431-433.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, deux liquides ioniques imidazolium couplés avec de l'hexafluorophosphate $[\text{PF}_6^-]$ comme anion, la structure de ces deux liquides ioniques différents par l'atome attaché en position C2. Ce site d'interaction dans le couple cation-anion à savoir le $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$ provoque une multitude de variations physico-chimiques au niveau de ces deux composés.

La compréhension des propriétés spectroscopiques (FTIR-Raman, RMN) et thermiques (point de fusion, température de dégradation) dans ces deux liquides ioniques est un point important pour optimiser les performances de ces systèmes.

L'objectif de cette étude est d'analyser l'évolution de ces propriétés de liquides ioniques $[\text{C}_3\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ et $[\text{C}_3\text{DMIM}^+][\text{PF}_6^-]$ élaborés à partir d'une synthèse en deux étapes.

- Réaction de quaternarisation (Alkylation)
- Réaction d'échange d'anion

Notre travail s'est déroulé en trois grandes étapes :

- Synthèse des liquides ioniques fluorés, dérivés d'imidazolium.
- Etude des propriétés thermiques
- Etude des propriétés spectroscopiques (FTIR-Raman, RMN).

Point de vue de synthèse, les résultats synthétiques sont concluants et sont obtenus avec d'excellents rendements et une grande pureté. D'autre part, les structures de ces deux liquides ioniques ont été mises en évidence par des méthodes spectroscopiques usuelles : RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , et la spectroscopie infrarouge.

L'étude des propriétés thermiques (températures de fusions et de dégradations) par ATG/DTG, montre que le liquide ionique méthylé est plus stable par rapport au liquide ionique protoné, ce qui nous a permis de dire que la méthylation augmente ces deux phénomènes thermiques (fusion et la dégradation). Ce résultat est particulièrement intéressant pour viser les applications de ces matériaux en tant qu'électrolytes fonctionnent dans les hautes températures.

D'autre part, point de vue d'interaction, le changement d'un atome (d'hydrogène) par un groupement Méthyle permis de désactivé totalement l'interaction à cette position. Autrement dire, cette méthylation supprime la charge partielle positive de l'atome d'hydrogène, conduisant à une diminution de la densité électronique à cette position C2.

Les observations spectroscopiques FTIR, Raman et RMN indiquent une augmentation de l'homogénéité de la distribution des électrons lors de la méthylation, Ce gain de symétrie se traduit au niveau macroscopique par une augmentation des propriétés thermiques.

Ces résultats reflètent le mécanisme de transport des charges dans ces types de composés ainsi que les interactions entre porteurs de charges dans le couple cation-anion lorsqu'on suit la variation d'une propriété physico-chimique, à savoir thermique que nous avons abordé dans notre thème de recherche.