

N°d'ordre :

Université de Saïda- Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat de 3^{ième} Cycle

Spécialité : Structures, propriétés et réactivité de molécules et matériaux organiques

Filière : Chimie

Par :

BOUMEDIENE Mostefa

Thème :

L'effet des paramètres structuraux sur les propriétés thermo-physiques et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques fonctionnalisés, synthèse et applications.

Thèse soutenue publiquement le 28/06/2020 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Melle. Mostefai Asmâa	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Présidente
02	Mr. Haddad Boumediene	Prof.	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Mme. Paolone Annalisa	Prof.	Université La Sapienza de Rome -Italie	Co-rapporteur
04	Mr. Belarbi El Habib	Prof.	Université Ibn Khaldoun de Tiaret	Examineur
05	Mr. Debdab Mansour	Prof.	Université Ibn Khaldoun de Tiaret	Examineur
06	Mr. Brahim Houari	MCA	Université de Saïda– Dr. Moulay Tahar	Examineur

Dédicace

À :

La mémoire de mes feus parents

Ma femme

Mes enfants

Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH, le bon Dieu qui m'a donné la force d'arriver jusqu'ici.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (LCMT) de l'université de Caen (France). En cette fin de cycle, je dois remercier le Professeur Didier VILLEMIN qui m'a accueilli dans son laboratoire, me permettant ainsi d'acquérir une expérience importante dans ce domaine.

J'adresse mes remerciements au Professeur Boumediene HADDAD, mon directeur de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet passionnant, pour son soutien technique tout en me laissant l'initiative, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette recherche, et surtout pour la confiance accordée pendant l'élaboration de cette thèse, ainsi de réaliser le travail présenté dans ce manuscrit.

Je pense aussi au Professeur Annalisa PAOLONE, ma Co-directeur de thèse, pour ses différentes collaborations apportées, pour les mesures de caractérisation et pour les calculs théoriques.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Asmâa MOSTEFAI pour avoir accepté d'être présidente de ce jury.

Je tiens à remercier le Professeur El Habib BELARBI d'avoir m'honorer en acceptant d'être membre de ce jury et examiner notre travail.

Je remercie aussi le Professeur Mansour DEBDAB d'avoir accepté d'être membre de ce jury et juger notre travail.

Sans oublier le Dr Houari BRAHIM, pour sa participation en tant que membre examinateur dans ce jury.

Je remercie l'équipe de la formation doctorale (CFD), qui nous a accompagnée durant toute la période de préparation de thèse pour nous donner une formation solide.

Je désire en outre remercier tous qui m'ont aidé de loin et de près.

M. Boumediene

Abréviations et acronymes

Unités

éq: équivalents ; g: gramme ; ml: millilitre ; mns : minutes ; hrs: heures; °C: degré Celsius; mmol: millimole; nm: nanomètre ; pm: picomètre ; ppm: partie par million.

Techniques

T_m : Point de fusion ; T_d : Température de décomposition ; **RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire ; **FTIR/ATR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier / Réflectance totale atténuée; **ATG** : Analyse thermogravimétrique ; **DM**: Dynamique moléculaire ; **DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage; **ATD** : Analyse thermogravimétrique différentielle ; **MO** : Micro-ondes ; **DRX** : Diffraction des rayons X ; **DFT**: La théorie de la fonctionnelle de la densité; **p** : pression ; δ : déplacement chimique ; **s**: singulet ; **d**: doublet ; **m**: multiplet ; **sept**: septuplet.

Produits chimiques

LIs : Liquides Ioniques ; **LIDs** : Liquides Ioniques Dicationiques ; **LIFs** : Liquides Ioniques Fonctionnalisés; **LIDFs** : Liquides Ioniques Dicationiques Fonctionnalisés;

Im: Imidazole ; **MIm**:1-Méthylimidazole **PF₆⁻** : Anion Hexafluorophosphate;

BF₄⁻ : Anion Tétrafluoroborate; **NTf₂⁻** : Anion Bis (Trifluorométhylsulfonyl) imide;

Me: Méthyle; **Ph** : Phényle ; **DCM** : Dichlorométhane; **DMSO** : Diméthylsulfoxyde;

COVs: Composés organiques volatils ;

[*m*-C₆H₄(CH₂ImMe)⁺₂]: 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,3-phénylène diméthylène)- bis (1H-imidazolium)

[*p*-C₆H₄(CH₂ImMe)⁺₂] : 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,4-phénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium)

[Bis-(PhCH₂MIm)⁺]: 3,3'-diméthyl-1,1'- (biphénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium).

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Fréquences vibrationnelles pour certains anions symétriques couramment utilisés dans des liquides ioniques.

Tableau 2.2 Fréquences vibrationnelles pour certains anions fluorés couramment utilisés dans des liquides ioniques.

Tableau 2.3 Assignation selon différents auteurs pour certaines vibrations caractéristiques du cycle imidazolium numérotées comme montré sur la Figure 2.12.

Tableau 3.1 Récapitulation des structures des LIDFs préparés (étude 1) et leur nomenclature et abréviations.

Tableau 3.2 Récapitulation des structures des LIDFs préparés (étude 2) et leur nomenclature et abréviations.

Tableau 3.3 Récapitulation des structures des LIDFs préparés (étude 3) et leur nomenclature et abréviations.

Tableau 4.1 Variation de la masse des LIDFs en fonction de la température.

Tableau 4.2 Propriétés thermiques des LIDFs synthétisés.

Tableau 4.3 Désignation du conformère, les angles dièdres et la différence d'énergie relative par rapport au conformère à la plus basse énergie parmi les sept conformères du cation.

Tableau 4.4 Quelques (distances et angles) significatifs calculés pour le conformère à plus basse énergie du cation *m*-xylène. Les des atomes étiquetés se rapportent dans la figure 4.3.

Tableau 4.5 Bandes FTIR / ATR observées et leur affectation pour les quatre LIDFs à température ambiante.

Tableau 4.6 Bandes FT-RAMAN observées et affectation pour les 4 LIDFs à temp.ambiante.

Tableau 4.7 Récapitulation des déplacements chimiques expérimentaux et calculés en RMN-¹H pour les 2 LIDFs.

Tableau 4.8 Propriétés thermiques des LIDFs synthétisés.

Tableau 4.9 Nom, type de configuration, différence d'énergie et angles dièdres des neuf conformères du cation.

Tableau 4.10 Comparaison des longueurs de liaison significatives (en Å) et des angles (en degrés) de l'ion α , α' -diimidazolium-*p*-xylène obtenus par calcul dans la présente étude pour le conformère d'énergie la plus basse et expérimentalement par Ibrahim et al.

Tableau 4.11 Données sur les paramètres structuraux des cristaux des LIDFs caractérisés par DRX.

Tableau 4.12 Comparaison des longueurs de liaison significatives (en Å) et des angles (en degrés) de l'ion α,α' -di-imidazolium-*p*-xylène obtenus par une étude computationnelle ou par DRX de manière expérimentale.

Tableau 4.13 Bandes FTIR / ATR observées et leur affectation pour les quatre LIDFs.

Tableau 4.14 Bandes FT-RAMAN observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante.

Tableau 4.15 Propriétés thermiques des LIDFs synthétisés.

Tableau 4.16 Bandes FT-Raman observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante.

Tableau 4.17 Bandes FT-IR observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante.

Tableau 4.18 Nom, différence d'énergie et angles dièdres des cinq conformères du cation.

Liste des figures

Figure 1.1 Exemples des cations pouvant être appariés avec d'anions (Fig.1.2) pour produire des liquides ioniques.

Figure 1.2 Exemples d'anions pouvant être appariés avec des cations (Fig.1.1) pour produire des liquides ioniques.

Figure 1.3 Exemples des liquides ioniques issus d'appariement des cations (Fig.1.1), anions (Fig.1.2) et leur nomenclature.

Figure 1.4 : Interactions moléculaires potentielles et régions structurales importantes dans la détermination de la viscosité des cations à base de 1-alkylimidazolium.

Figure 2.1 Spectres IR de $[C_4C_1im][CF_3SO_3]$ obtenus en transmittance (noir) et ATR (rouge). Les spectres IR ont leurs intensités normalisées par la bande la plus intense à des fins de comparaison.

Figure 2.2 Spectres Raman de $[C_4C_1im][PF_6]$ obtenus en utilisant le 514.5 nm (noir) et la ligne laser 647,1 nm (rouge).

Figure 2.3 Spectres Raman de $[C_4C_1im][NTf_2]$ dans la gamme de SO_2 , mode « balancement » enregistré avec différentes résolutions de spectromètre. Le spectre Raman obtenu avec $0,5\text{ cm}^{-1}$ de résolution spectrale est montré avec l'intensité multipliée par un facteur de 20.

Figure 2.4 Spectres IR de (A) $[C_4C_1im][NTf_2]$, (B) $[C_4C_1im][CF_3SO_3]$ et (C) $[C_4C_1im]-[CH_3COO]$ avant et après les processus de séchage montrant la gamme spectrale des bandes d'eau ($3400-3800\text{ cm}^{-1}$). L'astérisque dans chaque panneau marque la bande de liquide ionique utilisée pour normaliser les intensités IR dans la gamme spectrale représentée sur la figure. (C) compare également les mesures de transmission (rouge) et ATR (vert) des spectres IR du même échantillon de $[C_4C_1im][CH_3COO]$ après le processus de séchage.

Figure 2.5 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) de $[C_4C_1im][BF_4]$ (à gauche) et $[C_4C_1im][PF_6]$ (à droite) à température ambiante dans la gamme du mode d'élongation totalement symétrique de l'anion.

Figure 2.6 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir; trait plein, polarisé; ligne pointillée, dépolarisé) des liquides ioniques $[C_2C_1im][N(CN)_2]$ (gauche), $[C_2C_1im][C(CN)_3]$ (milieu) et $[C_2C_1im][B(CN)_4]$ (droite) à température ambiante.

Figure 2.7 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) de $[C_2C_1im][NTf_2]$ à température ambiante. Certaines bandes attribuées aux modes normaux de $[NTf_2]^-$ sont indiquées par des flèches.

Figure 2.8 Spectre Raman de $[C_2C_1im][NTf_2]$ dans les gammes spectrales couvrant les caractéristiques des bandes de $[NTf_2]^-$ dans les conformations transoïdes (marquées #) et cisoïdes (marquées *). Des structures optimisées de conformères transoïdes et cisoïdes de $[NTf_2]^-$ sont montrées.

Figure 2.9 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) de $[C_2C_1im][N(SO_2F)_2]$ à température ambiante. Certaines bandes attribuées aux modes normaux $[N(SO_2F)_2]^-$ sont indiquées par des flèches.

Figure 2.10 Spectre Raman de $[C_2C_1im][N(SO_2F)_2]$ à température ambiante. Les fréquences vibrationnelles et les intensités relatives des bandes Raman calculées par le niveau théorique DFT/B3LYP sont indiquées pour la conformation de $[N(SO_2F)_2]^-$ en C_1 (cisoïdes, lignes bleues) et C_2 (transoïdes, lignes rouges). Les structures optimisées des conformères transoïdes et cisoïdes de $[N(SO_2F)_2]^-$ sont montrées.

Figure 2.11 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et spectres Raman de $[C_4C_1im][CF_3SO_3]$ (noir) à température ambiante. Certains groupes attribués à $[CF_3SO_3]^-$, les modes normaux sont indiqués par des flèches.

Figure 2.12 Spectres IR et Raman dans la gamme $1000-1600\text{ cm}^{-1}$ de $[C_4C_1im][Br]$ (vert et bleu) et $[C_6C_1im][Br]$ (rouge et noir) en phase liquide à température ambiante.

Figure 2.13 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) dans la gamme d'élongation CH de $[C_4C_1im][PF_6]$ (lignes pleines) et $[C_4C_1im][CF_3SO_3]$ (lignes pointillées) à température ambiante.

Figure 2.14 Spectres Raman de $[C_4C_1im][Br]$ (bleu) et $[C_6C_1im][Br]$ (noir) dans la phase liquide à température ambiante. A des fins de comparaison, le spectre Raman de $[C_2C_1im][Cl]$ (rouge) à $T=360\text{ K}$ est montré. Les bandes marquées * (620 et 735 cm^{-1} dans $[C_4C_1im][Br]$) caractérisent le conformère AA ; les bandes marquées # (600 et 697 cm^{-1} dans $[C_4C_1im][Br]$) caractérisent le conformère GA. Les structures optimisées des conformères AA et GA sont présentées.

Figure 2.15 Spectre Raman de $[C_2C_1im][Cl]$ à $T = 360\text{ K}$. Les bandes marquées * appartiennent au conformère planaire, alors que les bandes marquées # appartiennent au conformère non planaire.

Figure 2.16 Spectres IR et Raman de $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ (lignes verte et bleue) et $[C_4C_1im][NTf_2]$ (lignes rouge et noire) à température ambiante. La bande marquée d'un astérisque est affectée à un mode normal d'anion. Les bandes marquées par des flèches (Raman, 1515 cm^{-1} , IR, 1540 cm^{-1}) appartenant à $[C_4C_1C_1im]^+$ ont les déplacements atomiques des modes normaux correspondants illustrés dans la figure 2.17.

Figure 2.17 Déplacement atomique des deux modes normaux de $[C_4C_1C_1im]^+$ calculé au niveau théorique DFT/B3LYP pour le cation isolé. Les fréquences vibrationnelles harmoniques calculées à 1533 et 1560 cm^{-1} correspondent à des bandes expérimentales à 1515 et 1540 cm^{-1} , respectivement, de $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ (bandes marquées par les flèches sur la figure 2.16).

Figure 2.18 Structures moléculaires de certains cations d'imidazolium fonctionnalisés.

Figure 2.19 Caractéristiques des bandes IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) du (A) dicyanamide de 1-allyl-3-méthylimidazolium, (B) dicyanamide de 1-benzyl-3-méthylimidazolium, (C) bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de 1- (3-cyanopropyl) -3-méthylimidazolium et (D) tétrafluoroborate de 1- (2-hydroxyéthyl) -3 méthylimidazolium à température ambiante.

Figure 4.1 Spectres (a) RMN 1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz) du $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][Cl]_2$, (c) RMN ^{31}P (202.47 MHz), (d) RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][PF_6]_2$ et (e) RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][NTf_2]_2$.

Figure 4.2 Thermographes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés synthétisés.

Figure 4.3 Schéma représentatif des couples (cation-anions).

Figure 4.4 Comparaison des spectres d'absorption infrarouge des quatre LIDFs.

Figure 4.5 Comparaison des spectres d'absorption infrarouge calculés des sept conformères du cation et du spectre mesuré expérimentalement de $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][Cl]_2$.

Figure 4.6 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences 1000 - 45 cm^{-1} .

Figure 4.7 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences 1700-1000 cm^{-1} .

Figure 4.8 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences 3500 - 2700 cm^{-1} .

Figure 4.9 Comparaison des spectres Raman des quatre liquides ioniques fonctionnalisés (LIDFs) dans la gamme de fréquences 3500-50 cm^{-1} .

Figure 4.10 Schémas des structures optimisées des quatre LIDFs avec différents anions (en haut à gauche: Cl; en haut à droite: BF_4 ; en bas à gauche: PF_6 ; en bas à droite: NTf_2).

Figure 4.11 Spectres (a) RMN 1H (500 MHz) et (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz), du $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][Cl]_2$.

Figure 4.12 Spectres (a) RMN 1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz) et (c) RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][BF_4]_2$.

Figure 4.13 Spectres (a) RMN 1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz), (c) RMN ^{19}F (470,62 MHz) et (d) RMN ^{31}P (202.47 MHz) du $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2][PF_6]_2$.

Figure 4.14 Spectres (a) RMN ^1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz) et (c) RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Figure 4.15 Comparaison des spectres RMN ^1H expérimentaux des quatre LIDFs synthétisés.

Figure 4.16 Thermographes par analyse thermogravimétrique (ATG) pour les liquides ioniques dicationiques synthétisés (LIDFs).

Figure 4.17 Thermographes par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques synthétisés (LIDFs).

Figure 4.18 Schéma du cation $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+$ avec des étiquettes identifiant chaque atome.

Figure 4.19 Vue de l'empilement de cristaux le long de l'axe **a** pour le $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Figure 4.20 Vue des structures moléculaires des LIDFs (a) $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$, (b) $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$ et (c) $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$ représentés par les ellipsoïdes.

Figure 4.21 Diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre du sel dicationique $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Figure 4.22 Vue schématique des géométries possibles des ions composant le liquide ionique $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Figure 4.23 Liaison hydrogène entourant chaque cation du cristal de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Figure 4.24 Comparaison des spectres d'absorption infrarouge des quatre LIDFs dans la gamme spectrale $[3500\text{-}400\text{ cm}^{-1}]$.

Figure 4.25 Comparaison des spectres Raman des quatre liquides ioniques dans la gamme de fréquences $3500\text{ - }0\text{ cm}^{-1}$.

Figure 4.26 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences $1000\text{ - }0\text{ cm}^{-1}$

Figure 4.27 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Figure 4.28 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Figure 4.29 Comparaison des spectres infrarouges expérimentaux des α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2BF_4 ; α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2Cl ; α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2PF_6 et α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2NTf_2 avec l'absorption calculée des neuf conformères du cation.

Figure 4.30 Spectres RMN ^1H (500 MHz) du $[\text{Bis}(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{Cl}^-]$.

Figure 4.31 Spectres RMN- ^{31}P (202,47 MHz) et RMN- ^{19}F (470,62 MHz) des trois LIDFs fluorés $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{PF}_6^-]$, $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{BF}_4^-]$ respectivement.

Figure 4.32 Thermographe par analyse thermogravimétrique (ATG) pour les liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés synthétisés.

Figure 4.33 Thermographe par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques synthétisés (LIDFs).

Figure 4.34 Comparaison des spectres Raman des quatre liquides ioniques dans la gamme de fréquences $3500 - 0 \text{ cm}^{-1}$.

Figure 4.35 Spectres d'absorption infrarouge des quatre LIDFs dans la gamme spectrale $[3500-400 \text{ cm}^{-1}]$.

Figure 4.36 présente la comparaison des spectres Raman calculés et des spectres mesurés pour le biphenyl-NTf₂ et le biphenyl-PF₆.

Figure 4.37 Schéma du cation biphenyle avec des étiquettes identifiant chaque atome.

Figure 4.38 Comparaison des spectres d'absorption Raman des trois LIDFs à anion commun $[\text{PF}_6^-]$ dans la gamme spectrale $[3500- 45 \text{ cm}^{-1}]$.

Liste des schémas

Schéma 1.1 Mécanisme général de la quaternisation d'une amine (a) et d'un N-alkyl-imidazolium (b).

Schéma 1.2 Mécanisme général de la protonation d'un N-alkylimidazolium.

Schéma 1.3 Mécanisme général d'alkylation du N-alkylimidazole avec du tosylate.

Schéma 1.4 Réaction de métathèse pour échanger l'anion X par l'anion cible Y.

Schéma 1.5 Réaction d'échange d'ions à base de résine.

Schéma 1.6 Synthèse de [Cho][Ac] via une réaction d'échange d'ions en deux étapes.

Schéma 1.7 Réaction d'un sel d'halogénure quaternaire avec un acide de Lewis.

Schéma 1.8 Traitement direct du sel imidazolium par l'acide de Lewis.

Schéma 1.9 Étapes typiques pour la synthèse d'un LI (type N-alkylimidazolium).

Schéma 3.1 Représentation schématique générale du dication $[N,N'-R-(R'Im)^+]_2$ [où la chaîne latérale $R' = R'' =$ méthyle et l'espaceur de lien $R = m$ -xylyle, p -xylyle, et [4,4'-(diméthylène)-1,1'-biphényle].

Schéma 3.2 Voie de synthèse du sel de dichlorure $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2] Cl_2$.

Schéma 3.3 Réactions de métathèse de $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2] X_2$ à partir du sel de dichlorure.

Schéma 3.4 Voie de synthèse du sel de dichlorure $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2] Cl_2$.

Schéma 3.5 Réactions de métathèse de $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2] X_2$ à partir du sel de dichlorure.

Schéma 3.6 Voie de synthèse du sel de dichlorure [Bis-(PhCH₂MIm)] Cl₂.

Schéma 3.7 Réactions de métathèse de [Bis-(PhCH₂MIm)] X₂ à partir du sel de dichlorure.

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements	ii
Abréviations et acronymes.....	iii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures	vi
Liste des schémas	xi
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1. Généralités sur les liquides ioniques	4
1.1. Introduction	4
1.2. Origine et nomenclature des liquides ioniques	4
1.3. Historique des liquides ioniques	9
1.4. Synthèses et purification des liquides ioniques	10
1.4.1. Réaction de quaternisation (alkylation)	10
1.4.2. Réaction d'échange de l'anion.....	13
1.4.2.1. Métathèse.....	13
1.4.2.2. Liquides ioniques à base d'acide de Lewis.....	15
1.4.3. Purification des liquides ioniques	16
1.5. Propriétés des liquides ioniques	17
1.5.1. Propriétés physiques.....	18
1.5.1.1. Viscosité.....	18
1.5.1.2. Point de fusion.....	19
1.5.1.3. Densité.....	20
1.5.1.4. Pression de vapeur.....	20
1.5.1.5. Capacité calorifique spécifique.....	21
1.5.1.6. Conductivité thermique.....	23
1.5.1.7. Stabilité thermique	24
1.5.1.8. Solubilité	25
1.5.2. Propriétés chimiques.....	26
1.5.2.1. Toxicité et dangerosité.....	26
Références bibliographiques.....	28

CHAPITRE 2. Revue de la littérature : l'art de la spectroscopie vibrationnelles des LIs....	34
2.1. Introduction	34
2.2. Analyse bibliographique	35
2.3. Spectroscopie vibrationnelle des LIs purs dans la gamme moyenne fréquence.....	38
2.3.1. Fréquences vibrationnelles des anions.....	38
2.3.1.1. Petits anions symétriques.....	38
2.3.1.2. Anions fluorés plus complexes.....	44
2.3.2. Fréquences vibrationnelles des cations.....	50
2.3.2.1. Imidazolium.....	51
2.3.2.2. Autres cations.....	62
Références bibliographiques.....	63
CHAPITRE 3. Matériels et méthodologie.....	69
3.1. Introduction	69
3.2. Matériaux et dispositifs expérimentaux.....	70
3.2.1. Produits chimiques.....	70
3.2.2. Mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	70
3.2.3. Mesures thermiques.....	70
3.2.4. Spectroscopie vibrationnelle	70
3.2.5. Titration coulométrique.....	71
3.2.6. Diffraction des rayons X (DRX).....	71
3.3. Procédure générale pour la préparation des LIDFs.....	72
3.3.1. Préparation des liquides ioniques dicationiques liés au <i>m</i> -xyllyle.....	72
3.3.1.1. Synthèse du sel de dichlorure.....	72
3.3.1.2. Synthèse du sel de di-hexafluorophosphate.....	73
3.3.1.3. Synthèse du sel de di-tétrafluoroborate.....	73
3.3.1.4. Synthèse du sel de di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide.....	74
3.3.2. Structures, nomenclature et abréviations des LIDFs synthétisés.....	74
3.3.3. Préparation des liquides ioniques dicationiques liés au <i>p</i> -xyllyle.....	76
3.3.3.1. Synthèse du sel de dichlorure.....	76
3.3.3.2. Synthèse du sel de di-hexafluorophosphate.....	77
3.3.3.3. Synthèse du sel de di-tétrafluoroborate.....	77
3.3.3.4. Synthèse du sel de di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide.....	77
3.3.4. Structures, nomenclature et abréviations des LIDFs synthétisés.....	78
3.3.5. Préparation des liquides ioniques dicationiques liés au biphényle.....	80

3.3.5.1. Synthèse du sel de dichlorure.....	80
3.3.5.2. Synthèse du sel de di-hexafluorés.....	80
3.3.5.3. Synthèse du sel de di-tétrafluoroborate.....	81
3.3.6. Structures, nomenclature et abréviations des LIDFs synthétisés.....	81
Références bibliographiques.....	83
CHAPITRE 4. Caractérisation expérimentale et calcul théorique ; Résultats et discussions	84
4.1. Introduction	84
4.2. Caractérisation expérimentale des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques dicationiques liés au méta-xylène.....	85
4.2.1. Étude structurale.....	85
4.2.2. Analyse thermique.....	89
4.2.2.1. Stabilité thermique.....	92
4.2.2.2. Point de fusion.....	94
4.2.3. Étude Conformationnelle.....	95
4.2.4. Analyse spectroscopique vibrationnelle.....	97
4.2.4.1. Étude en spectroscopie infrarouge des LIDFs m-xylène.....	97
4.2.4.2. Étude en spectroscopie Raman des LIDFs m-xylène.....	100
4.2.5. Étude théorique de la structure anions-cation.....	106
4.2.6. Conclusion.....	107
4.3. Caractérisation expérimentale des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques dicationiques liés au para-xylène.....	108
4.3.1. Étude structurale.....	108
4.3.2. Analyse thermique.....	119
4.3.2.1. Stabilité thermique et point de fusion	119
4.3.3. Étude Conformationnelle.....	122
4.3.4. Étude de diffraction des rayons X	124
4.3.5. Étude comparative des résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X (DRX) et résultats du calcul théorique du LIDF(4).....	129
4.3.6. Analyse spectroscopique vibrationnelle.....	132
4.3.6.1. Étude en spectroscopie infrarouge des LIDFs p-xylène.....	132
4.3.6.2. Étude en spectroscopie Raman des LIDFs p-xylène.....	135
4.3.7. Analyse vibrationnelle comparative des spectres expérimentaux et calculés par DFT	141
4.3.8. Conclusion.....	143

4.4. Caractérisation expérimentale des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques dicationiques liés au biphenyle.....	144
4.4.1. Étude structurale.....	144
4.4.2. Analyse thermique.....	148
4.4.2.1. Stabilité thermique et point de fusion	148
4.4.3. Analyse spectroscopique vibrationnelle.....	151
4.4.3.1. Étude en spectroscopie Raman des LIDFs biphenyle.....	151
4.4.3.2. Étude en spectroscopie infrarouge des LIDFs biphenyle	154
4.4.4. Analyse vibrationnelle comparative des spectres expérimentaux et calculés	157
4.4.5. Étude conformationnelle.....	158
4.4.6. Conclusion.....	159
4.5. Effet du cation sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques fonctionnalisés	160
4.5.1. Analyse thermique.....	160
4.5.1.1. Taille du cation	160
4.5.1.2. Symétrie du cation.....	160
4.5.2. Étude vibrationnelle.....	161
Conclusion générale	163
Références bibliographiques.....	167
Annexe : tableaux de calcul & publications.....	171

Introduction G^{le}

Introduction générale

Le secteur de la chimie est culpabilisé par le monde de la recherche industrielle et académique pour son participation à polluer l'atmosphère, qui provoque le réchauffement de notre planète et l'effet de serre lié aux gaz émis par les solvants organiques volatils, utilisés dans les synthèses organiques. La grande majorité de ces solvants organiques sont inflammables, toxiques et dangereux en manipulation et transport, ce que suscite une profonde inquiétude environnementale. La chimie moderne vise à concevoir des solvants efficaces qui seront alternatifs aux solvants organiques, et qui n'en auraient pas les mêmes inconvénients. Récemment, une nouvelle classe de composés particulièrement étudiée par plusieurs chercheurs scientifiques à travers le monde. L'objectif de ces travaux est de remplacer les solvants organiques classiques qui sont toxiques et cancérigènes par des nouveaux composés qui ne présentent pas ces inconvénients. Dans ce contexte, ces nouveaux solvants ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique. Ces chercheurs chimistes ont défriché plusieurs pistes pour la découverte d'une nouvelle classe de solvants, moins nocifs et moins volatils : " les liquides ioniques ", qui sont développés dans la dernière décennie nouveaux solvants verts, plus acceptables pour l'environnement, raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques, qui font d'eux des substituts verts exerçant un attrait par rapport aux solvants organiques usuels. Ces nouveaux solvants suscitent beaucoup d'intérêt à cause de leur impact réduit sur l'être humain et l'environnement, par leur sûreté d'utilisation. L'évaluation de leurs performances est basée sur des critères techniques, de santé et d'environnement, concernant leur production et leur utilisation conformément à une démarche d'écoconception. Les recherches indiquent que la «verdure» des liquides ioniques dépend fortement de leur structure, comme la taille de l'anion, la chaîne latérale du cation ou le groupe fonctionnalisé. Ces nouveaux composés (matériaux) possèdent un caractère respectueux de l'environnement grâce à leurs propriétés physico-chimiques convenables, comme leur grande stabilité thermique, leur très faible pression de vapeur et leur ininflammabilité....

La variation des propriétés physiques résultant de différents choix d'anions a donné lieu à la description des liquides ioniques (LIs) en tant que «solvants concepteurs». Le nombre de combinaisons anion-cation potentielles disponibles correspond à un billion de différents

LIs. Ces liquides ioniques ont reçu beaucoup d'attention dernièrement en raison de leur application potentielle dans la chimie verte et comme une gamme de nouveaux matériaux électrochimiques. Ils sont en effet devenus des «solvants de conception» avec de nombreux liquides ioniques conçus pour une application spécifique, par exemple comme électrolytes potentiels pour divers dispositifs électrochimiques [1], y compris les piles au lithium rechargeables [2]. Les possibilités de leur modulation infinies, et la facilité à changer leurs propriétés intrinsèques apportent des avantages que ces LIs soulèvent par rapport aux autres liquides moléculaires, en jouant sur la nature chimique de la combinaison [cation-anion]. Ces LIs peuvent être fonctionnalisés pour développer des nouvelles structures et obtenir des propriétés particulières, car les grands avantages de ces liquides ioniques sont leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles et leur versatilité. En effet, en modifiant la structure chimique de la combinaison cation-anion par fonctionnalisation, il est possible d'ajuster leurs propriétés. Pour cela, une connaissance détaillée de la relation structure-propriétés des liquides ioniques fonctionnalisés est indispensable. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les objectifs de notre travail.

Notre spécialité de formation en doctorat s'intitule « Structures, propriétés et réactivité de molécules et matériaux organiques », à ce sujet, cette thématique représente la pierre angulaire de notre travail de recherche, c'est à dire, la compréhension de la relation entre la structure d'un matériau et ses propriétés, qui présentent un paramètre prépondérant pour cibler une application précise.

Pour cette raison, notre stratégie de synthèse consiste à modifier les structures de ces liquides ioniques par la fonctionnalisation du cation, conduisant à ce que l'on appelle les liquides ioniques fonctionnalisés (LIFs). A cet égard, la variation de la nature et de la taille des liquides ioniques dicationiques par une fonctionnalisation, en incorporant un groupe alkyle ou aromatique comme espaceur de liaison entre les deux unités 1-alkylimidazolium donne une nouvelle classe de matériaux nommée liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs), afin de déterminer l'origine des effets significatifs sur les propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques. Les LIDFs synthétisés liés au *méta*-xylyle, *para*-xylyle et biphényle combinés aux anions chlorure, hexafluorophosphate, tétrafluoroborate et bis (trifluorométhylsulfonyl) imide.

Les informations liées à la théorie, ainsi qu'aux interactions cations / anions qui entrent dans la composition des liquides ioniques, ont fait l'objet de plusieurs études par spectroscopies vibrationnelles, ainsi que l'analyse de ces liquides ioniques par la spectroscopie Infrarouge (IR) et Raman, nous a permis l'estimation des interactions qui

existent dans ces LIs et de donner une image claire sur l'architecture de ces composés à l'échelle moléculaire, en plus l'investigation par diffraction des rayons X (DRX) est un moyen précieux qui permet d'avoir l'accès aux paramètres qui maîtrisent son état d'existence (liquide ou solide), parce que tout le monde en dehors de cette spécialité, pense que ces milieux sont totalement dissociés et liquides, la comparaison des résultats structuraux obtenus soit par spectroscopie, ou ceux des rayons X, ou par simulation donnent complète satisfaction.

Dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle et analyse thermique, on trouvera des excellentes études sur ces composés, écrites par les pionniers de ces nouveaux matériaux. Les méthodes de calcul utilisés à savoir B3LYP/6-31G** et set/6-311⁺⁺G (d,p) pour donner un support à nos résultats expérimentaux. Cette méthodologie théorique permet de contrôler de manière bien précise les différents paramètres inclus dans la relation entre la structure d'un liquide ionique fonctionnalisé et ses propriétés pour une bonne conception rationnelle.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres, en plus de l'introduction générale, dans le premier chapitre, nous présentons une analyse bibliographique sur les liquides ioniques, on discutant leurs différentes propriétés ainsi que les différentes méthodes utilisées pour y accéder, dans le deuxième chapitre et afin de mieux comprendre les différentes propriétés spectroscopiques vibrationnelles, nous allons présenter quelques travaux effectués par les pionniers dans ce domaine, le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale dont le matériel et la méthodologie de préparation de nos matériaux (synthèse des liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés 'LIDFs'), suivie dans le dernier chapitre qui est scindé en trois parties, d'une interprétation des résultats obtenus suite à des caractérisations de ces produits synthétisés et l'étude de leurs propriétés structurales, thermiques et spectroscopiques vibrationnelles. Ces résultats auxquels nous sommes parvenus seront présentés et commentés.

Dans chaque chapitre on exposera les données bibliographiques les plus intéressantes. Enfin, cette thèse sera clôturée par une conclusion résumant en générale notre travail, qui ouvre des perspectives vers l'investigation des autres liquides ioniques. Ce travail, que nous proposons est basé sur la compréhension de la relation entre la structure des LIDFs et leur propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques. La connaissance et la maîtrise de ces propriétés est un paramètre prépondérant pour cibler l'application désirée.

Certains travaux réalisés au cours de cette thèse ont fait l'objet de publications parues dans: Journal of molecular structure (2018, 2019), dont des copies figurent en annexe.

Chapitre 1

Généralités sur les liquides ioniques

1.1 Introduction

Les liquides ioniques sont des sels organiques, liquides à température ambiante (RTILs), présentent plusieurs propriétés passionnantes, telles que leurs points de fusion bas, propriétés de solvation bonnes et la non-volatilité, leurs tensions de vaporisation très faibles, leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [3,4], exigées par la communauté industrielle pour leur large gamme d'applications. C'est pour cela, les LIs ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [5,6], ils sont considérés non dangereux et acceptables pour l'environnement [7]. La plupart des études spectroscopiques vibrationnelles ou thermiques sur les liquides ioniques sont consacrées à ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium ou pyridinium jumelé avec une large variété d'anions (in)organiques. Les cations et les anions sélectionnés peuvent être adaptée pour l'ajustement des liquides ioniques sur mesure avec des propriétés physiques et chimiques souhaitées pour telle application, la recherche des meilleures structures demeure aussi un enjeu stratégique important pour les chercheurs et incite leur imagination dans ce domaine, par méthodologies de substitution ou fonctionnalisation, faisant appel à des modèles de prédiction de propriétés développées pour une tâche ciblée.

1.2 Origine et nomenclature des liquides ioniques

D'une manière générale, la définition d'un liquide ionique répond à la question générale, " Qu'est-ce qu'un liquide ionique ? ", cette question a une réponse à la fois chimique et historique. Les détails de la réponse chimique font l'objet de plusieurs chapitres dans des différents livres de spécialité.

Le nom des liquides ioniques a été créé pour séparer les sels nouvellement développés présentant des températures de fusion considérablement réduites par rapport aux sels fondus traditionnels. En outre, diverses définitions ont été données pour les liquides ioniques. L'expression «liquide ionique» n'a été inventée que relativement récemment pour faire référence à la température ambiante. Selon la convention actuelle, un sel fondant au-dessous du point d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique normale de l'eau est réputé sous le nom de "liquide ionique", donc les liquides ioniques (LIs) sont des sels organiques polaires

possédant généralement un point de fusion inférieur à cent degrés Celsius (100°C) [8], connus sous différentes appellations, "sels fondus", "sels liquides organiques" ou "liquides ioniques à température ambiante", ils sont souvent appelés solvants de synthèse ou liquides ioniques aux tâches spécifiques (LITS) pour résoudre des problèmes de synthèses particulières [5], ces différentes appellations sont liées à leurs propriétés différenciant des sels fondus classiques qui sont généralement considérés comme solides à température ambiante. La définition pratique la plus utile d'un LI est "Un liquide entièrement constitué d'ions". Le sel le plus connu, le chlorure de sodium (NaCl), devient liquide au-dessus de 803°C. Dans des conditions normales, la structure cristalline du NaCl est très stable, mais lorsque la chaleur est appliquée, chaque ion vibre progressivement et le sel fond suite à l'augmentation de l'énergie [9]. Dans cette situation, les ions ont suffisamment d'énergie pour échapper à l'attraction des ions voisins, provoquant la perte de l'ordre du réseau cristallin et la fusion de la substance. L'énergie libre de fusion de Gibbs est nulle si le système est à l'équilibre thermodynamique, est donnée par l'équation (1) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad (1)$$

et donc:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (2)$$

Où ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de Gibbs de fusion. On peut voir d'après l'équation (2) que le point de fusion est un équilibre subtil de la variation d'enthalpie à la fusion par rapport au changement d'entropie dans le processus de fusion. Ils dissolvent de nombreux composés inorganiques, organiques et stabilisent facilement des solutés chargés ou polaires [10].

Les LIs sont constitués d'un cation organique et un anion organique ou inorganique, en général les cations sont volumineux et asymétriques, les plus classiques étant à base de système aromatique de type : alkylpyrrolidinium [11], alkylpyridinium [12,13] et dialkylimidazolium [14], tétraalkylammonium [15], ou tétraalkylphosphonium [16]. Les ions méthylimidazolium et pyridinium sont révélés être de bons points de départ pour le développement de liquides ioniques. Les propriétés physiques, telles que le point de fusion, la viscosité et la solubilité des matériaux de départ et d'autres solvants, sont déterminées par les substituants sur le composé organique et par l'anion (contre-ion). Le cation du liquide ionique est généralement une structure organique de faible symétrie. Le centre cationique implique le plus souvent un azote ou un phosphore chargé positivement.

Les liquides ioniques à base de cations imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, ammonium, phosphonium, sulfonium, pyrazolium, ou thiazolium, habituellement substitués

présentent la majorité des investigations dans les différentes applications selon les propriétés obtenus. Sur la base du cation, les LIs peuvent être divisés en cinq groupes : (1) les cations hétérocycliques à cinq chaînons, (2) les cations hétérocycliques à six chaînons et benzo-condensés, (3) les cations à base d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium, (4) des cations d'imidazolium fonctionnalisés et (5) des cations chiraux.

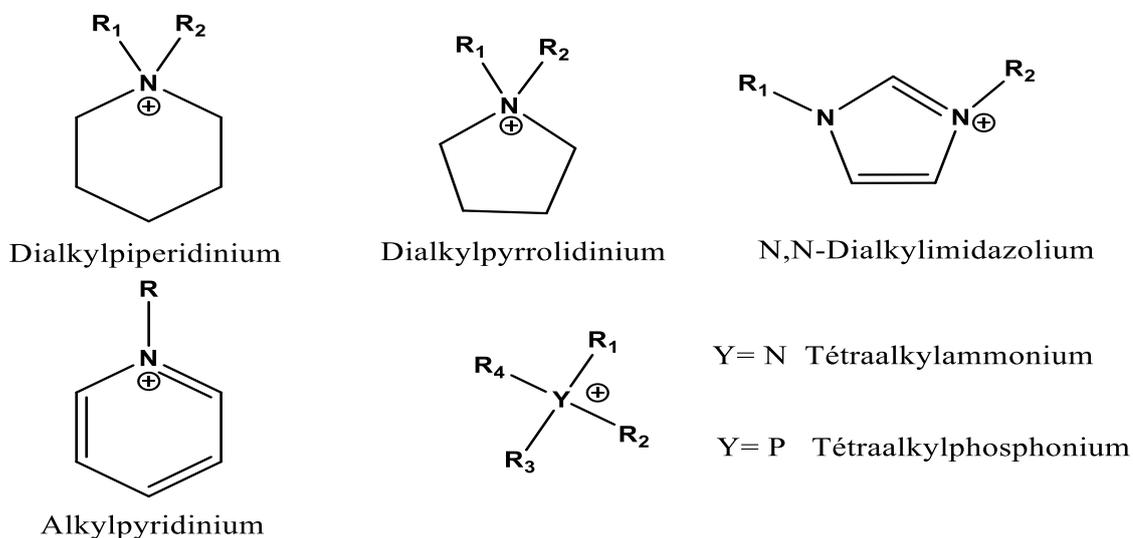


Figure 1.1 Exemples des cations pouvant être appariés avec d'anions (Fig.1.2) pour produire des liquides ioniques

Les anions associés sont des anions atomiques inorganiques comme les halogénures (F^-), (Cl^-), (I^-) et (Br^-) ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme : l'hexafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), et aussi les anions organiques comme : triflamide ($TFSI^-$ nommé NTf_2^-), dicyanamide (DCN^-), tosylate (TsO^-) et triflate (OTf^-) [3,14].

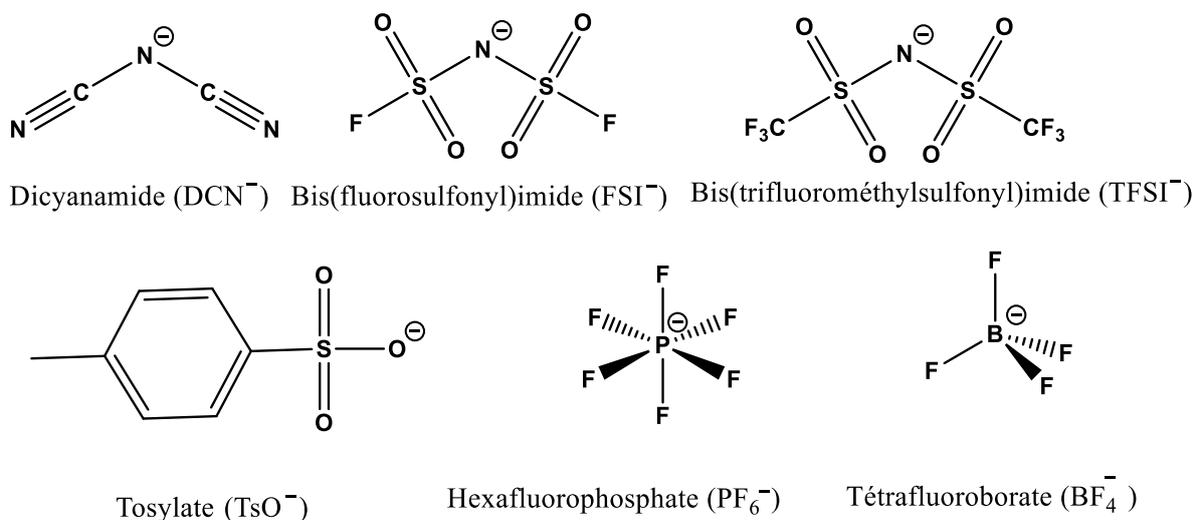


Figure 1.2 Exemples d'anions pouvant être appariés avec des cations (Fig.1.1) pour produire des liquides ioniques.

Les anions qui forment des liquides ioniques à température ambiante sont généralement des composés inorganiques ou organiques faiblement basiques qui ont une charge négative diffuse ou protégée. Sur la base de l'anion, les LIs peuvent être divisés en six groupes: (1) LIs à base d' AlCl_3 et de sels organiques [17]; (2) les LIs à base d'anions comme l'hexafluorophosphate PF_6^- [18,19], tétrafluoroborate BF_4^- [20, 21] et l'hexafluoroantimonate SbF_6^- [19]; (3) les LIs à base d'anions amide, méthanide et acétamide comme bis(trifluorométhanesulfonyl)amide [22,23], bis(perfluoroéthylsulfonyl)amide [24], 2,2,2-trifluoro-N-(trifluorométhanesulfonyl)acétamide [25] et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthanide [23]; (4) les LIs à base d'anions comme les : alkylsulfate [26], alkylsulfonate [27], alkylphosphate [28], alkylphosphinate [28] et alkylphosphonate [28]; (5) LIs à base d'anions tels que mésylate (méthanesulfonate CH_3SO_3^-) [29,30], tosylate ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$) [30], trifluoroacétate (CF_3CO_2^-) [31], acétate (CH_3CO_2^-) [25], SCN^- [32], triflate (CF_3SO_3^-) [19, 29,33] et dicyanamide [$(\text{N}(\text{CN})_2^-)$] [34,35]; (6) LIs à base d'anions tels que le borate [36] et le carborane [37].

Les noms complets de beaucoup de LIs sont très longs et difficiles à manier. Une nomenclature a été adoptée dans la plupart des publications, les acronymes utilisés pour ces substances ont été adaptés par Ranke et al. [38]. De cette manière, Les ions sont notés entre crochets, les charges sont affichées sur des ions isolés mais pas lorsqu'elles font partie d'une paire d'ions. Les ions atomiques sont indiqués sans parenthèses. Le cation étant indiqué en premier avec un nom abrégé. L'imidazolium est symbolisé par **Im**, le pyridinium par **Py**, **Pyr** pour pyrrolidinium, **Pip** pour pipéridinium, **Quin** pour le quinolinium, l'ammonium quaternaire par **N** et le phosphonium quaternaire par **P**. Les chaînes aliphatiques attachées au groupe de tête, portées par le cation sont symbolisées par la première lettre du résidu alkyle (**m** pour méthyl-, **e** pour éthyl-, **pr** pour propyl-, **b** pour butyl-, **h** pour hexyl-) et sont notées à gauche du cation, et par ordre alphabétique ou données sous forme de nombres qui correspondent au nombre de carbone dans les résidus alkyle. L'anion est indiqué par sa formule chimique (Cl, I, PF_6 ...) ou par son abréviation (NTf₂, OTs...) en fonction de leur formule structurale.

Compte tenu des combinaisons presque infinies, entre les anions et les cations, l'engouement des chercheurs d'entrevoir la formation d'un très grand nombre de liquides ioniques divers avec des propriétés physiques et chimiques très variées devient grand [11]. La figure ci-dessous montre quelques exemples de ces combinaisons pour former les LIs suivants :

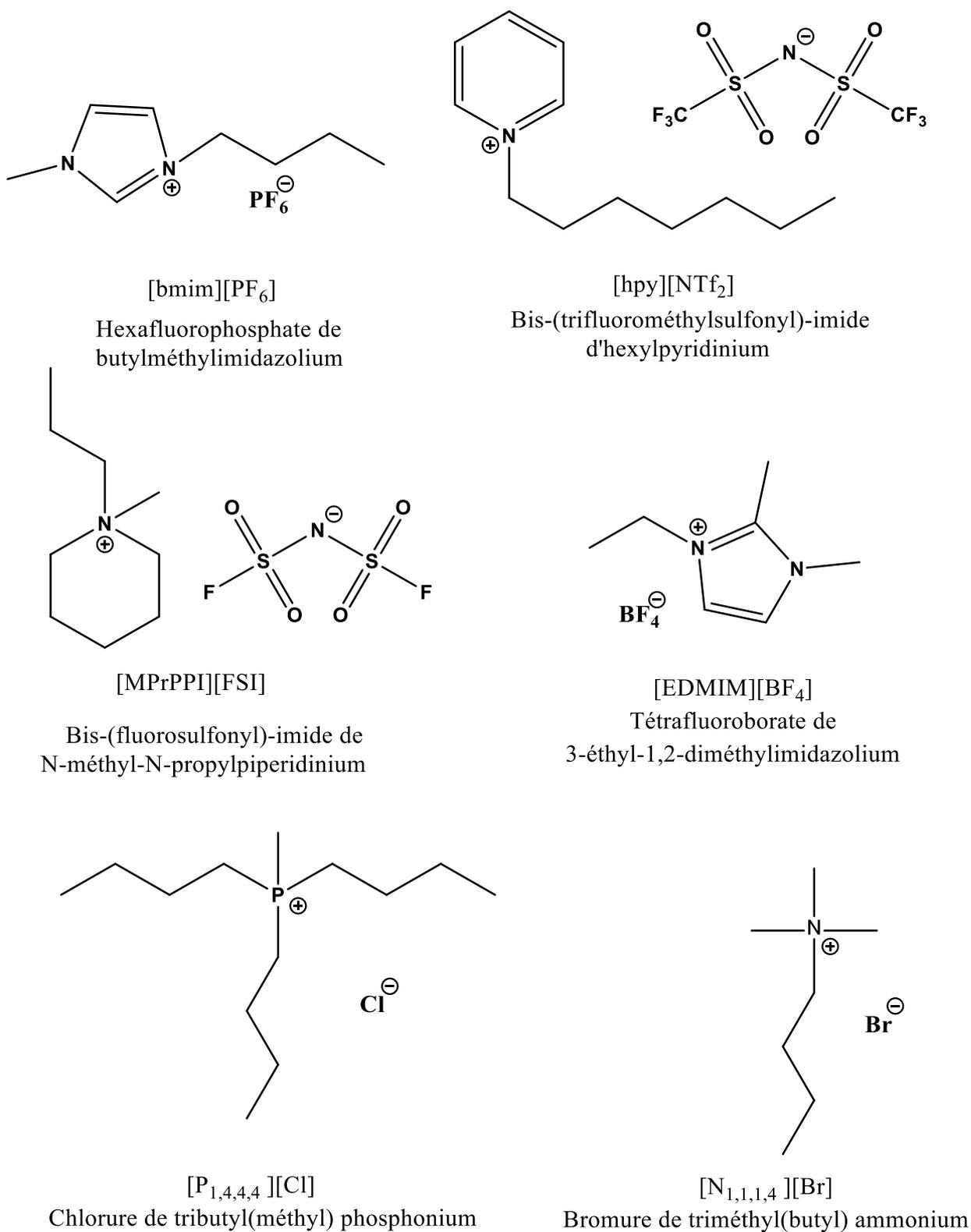


Figure 1.3 Exemples des liquides ioniques issus d'appariement des cations (Fig.1.1), anions (Fig.1.2) et leur nomenclature.

1.3 Historique des liquides ioniques

L'histoire des liquides ioniques a un début plutôt mal défini, bien qu'il soit le plus souvent daté de 1914 par le travail de Walden et al., c'était le premier liquide ionique qui a été signalé il y a plus d'un siècle sur l'utilisation des nitrates d'alkylammonium, qui a synthétisé le nitrate d'éthylammonium $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$ en protonant l'éthylamine avec l'acide nitrique, dont le point de fusion (T_f) est de 14 °C, durant la première guerre mondiale en cherchant de nouveaux explosifs [39]. La prochaine explosion d'intérêt s'est produite en 1951 par Hurley et al. [40], avec la découverte de chloroaluminates formés en combinant des cations hétérocycliques quaternaires avec du chlorure d'aluminium, permettant l'électro-dépôt à basse température. C'est l'émergence de la première génération des liquides ioniques. Ces matériaux ont montré beaucoup de choses de potentiel d'utilisation dans une variété de domaines comme l'électrochimie, mais tous ont souffert d'une extrême sensibilité à l'humidité. Il faut cependant se rappeler que le premier descriptif d'un liquide ionique revient au XIX^e siècle par Friedel et Crafts sous la forme d'une phase liquide séparée appelée « huile rouge » observée dans l'une de leurs réactions. Wilkes a fait un grand pas en avant au début des années 1990, avec la nouvelle conception des liquides ioniques stables à l'humidité créés en remplaçant le chlorure d'aluminium par d'autres anions, tels que le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate qui sont appariés avec des cations d'imidazolium dans la préparation précoce des ILs hydrophobes stables à l'eau [41]. Depuis la découverte de Wilkes et Zaworotko, la famille des RTILs a vu une croissance explosive, le nombre des publications a pris son essor, les scientifiques ont multiplié leurs recherches en basant sur les propriétés physicochimiques modifiables et adaptables en fonction des objectifs désirés. En commençant par les cations imidazolium, le composant cationique a été varié pour inclure le pyridinium, l'ammonium, le phosphonium, le thiazolium et le triazolium et faire des synthèses à l'air, et sans précautions particulières.

En général, ces cations ont été combinés par une faible coordination avec les anions, bien que tous les anions faiblement coordinants ne donnent pas de RTILs (par exemple, les anions de borane polyédriques faiblement coordinants donnent des sels à points de fusion entre 45 et 156 °C pour une série de cations imidazolium) [42].

L'intérêt de ces nouveaux composés est alors émergeait au-delà de la fabrication de batteries thermiques et ouvraient de nouvelles horizons dans plusieurs domaines : la synthèse organique et inorganique, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, de la catalyse, et des procédés des matériaux [43,44].

1.4 Synthèses et purification des liquides ioniques

Historiquement, le savoir-faire pour synthétiser et manipuler les liquides ioniques a été traité comme une symphonie de musique, doucement mais sûrement. L'immense diversité des appariements cations et anions possibles, permet l'accès à la préparation illimitée de LIs. Une masse de méthodes existe pour synthétiser les LIs, et l'existence d'un dénominateur commun entre tous: le premier pas qui se situe dans la formation du cation. Dans le cas d'un N-alkylimidazole, il consiste en la quaternisation des atomes d'azote de la molécule. Cette étape est souvent suivie par la métathèse des contre-ions résultants, ce qui signifie l'échange d'anion de la molécule par un autre, fournissant des propriétés différentes ou plus intéressantes.

En général, la synthèse de ces liquides ioniques s'articule sur deux étapes :

- la quaternisation
- l'échange anionique

1.4.1 Réaction de quaternisation (alkylation)

D'après la littérature organique, une manière de générer des cations LIs à partir d'une base organique consiste à former une quaternisation d'un sel d'halogénure. Un composé dit quaternaire si son cation est constitué d'un atome central de pnictogène (azote, phosphore...), porte une charge positive, avec un environnement de quatre substituants, en particulier des groupements organiques (alkyle, aryle..), sans compter les atomes d'hydrogène. Il existe deux mécanismes pour préparer le cation, en effectuant soit une protonation en milieu acide, soit une quaternisation d'une amine par un halogénoalcane. Les ammoniums quaternaires [45] (l'azote est l'atome central) et les phosphoniums [46] (le phosphore est l'atome central) sont les composés quaternaires les plus répandus dans ce champ. Un exemple commun du champ LIs, une amine tertiaire ou une phosphine (qui est neutre) peut être alkylée en un cation ammonium ou phosphonium quaternaire, par une réaction de substitution nucléophile avec un halogénoalcane. Alors que dans des cas, les réactions de quaternisation peuvent se dérouler sans utiliser de solvant, un solvant relativement polaire tel que l'acétonitrile ou le méthanol est généralement nécessaire pour une synthèse plus propre. Souvent, les précurseurs de départ sont solubles dans ces solvants, tandis que le produit souhaité ne l'est pas et que la précipitation / séparation du produit contribue à la réaction. Par la suite, une simple extraction biphasique (pour les liquides) ou une recristallisation (pour les solides) utilisant divers solvants peut être utilisée pour éliminer les impuretés résiduelles.

Dans les réactions ci-dessous, l'atome d'azote est dit "quaternisé" en passant de trois à quatre substituants (voir le schéma 1.1.a et b) :

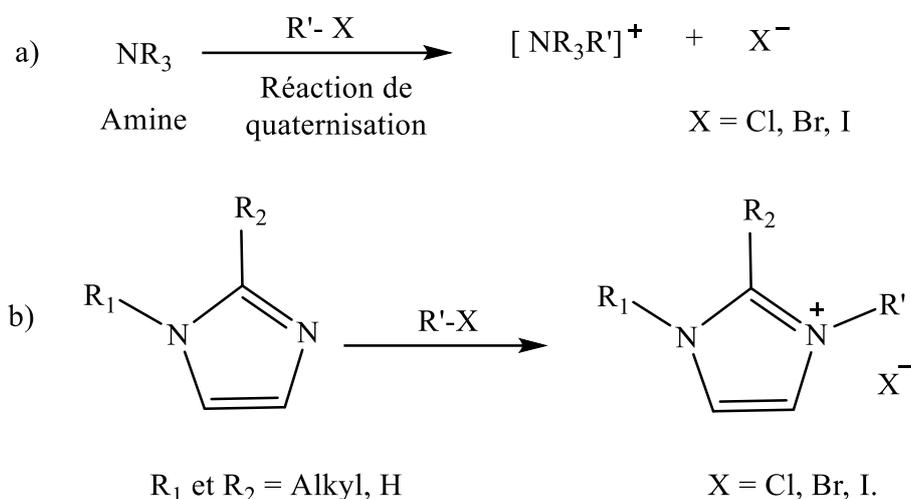


Schéma 1.1 Mécanisme général de la quaternisation d'une amine (a) et d'un N-alkylimidazolium (b).

En fonction des halogénures d'alcanes et de la température utilisée dans la première étape, le temps de réaction peut varier d'une à plusieurs heures. Néanmoins, l'utilisation de micro-ondes pour effectuer la substitution nucléophile peut réduire le temps de réaction et conduit aux bons rendements des halogénures d'imidazoliums correspondants [43,47].

L'obtention des liquides ioniques à base d'imidazolium est également devient facile en effectuant une synthèse en un seul pot de deux étapes, en utilisant l'addition de Michael. D'abord le contre-ion est introduit par la protonation du N-alkylimidazole par un acide (acide *p*-toluènesulfonique, acide méthanesulfonique, acide tétrafluoroborique...). Ensuite, dans une deuxième étape, l'addition de l'alkylimidazole N-protoné sur un composé α, β insaturé (méthyl vinyl cétone, acrylate de méthyle, acrylonitrile..) mène à obtenir des LI de type imidazolium avec un côté fonctionnalisé.

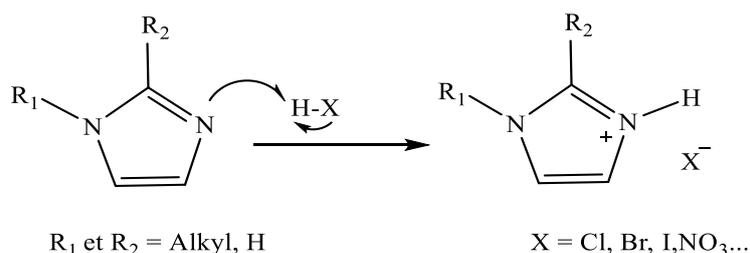


Schéma 1.2 Mécanisme général de la protonation d'un N-alkylimidazolium.

Les halogénures d'alcanes sont réactifs suivant l'ordre croissant: $R-I > R-Br > R-Cl$, les fluorures d'alcanes ne se préparent pas de cette façon. En général, la réaction de quaternisation des amines et des phosphines par des anions mésylate, triflate ou tosylate est également possible avec la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ce type de réactions peut être effectué sans solvant, sous atmosphère inerte, vu le caractère hygroscopique des réactifs et des produits. De plus, comme beaucoup de réactions de synthèse organique, les réactions nucléophiles pour synthétiser des liquides ioniques dépendent souvent de la force du nucléofuge (l'halogénure). Dans des cas, le LI cible peut être synthétisé en une étape à partir de la base, en évitant l'étape d'échange d'ions séparée, en utilisant un agent alkylant (le tosylate), comme le montre le schéma 1.3 ci-dessous.

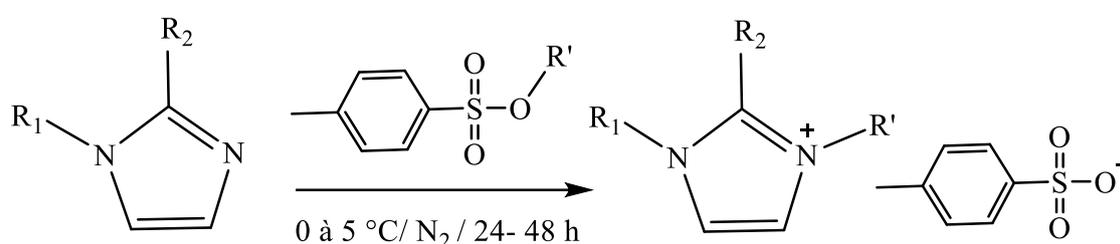


Schéma 1.3 Mécanisme général d'alkylation du N-alkylimidazole avec du tosylate.

Parmi les paramètres structuraux qui influent directement sur les propriétés thermophysiques des liquides ioniques, on peut citer :

- La longueur de la chaîne alkyle des halogénures d'alkyle ;
- Le choix de l'halogénure détermine la solubilité du sous-produit (par exemple les iodures d'alkyle réagissent plus facilement que les bromures d'alkyle et les chlorures d'alkyle), car l'électronégativité décroissante, c'est-à-dire $Cl^- > Br^- > I^-$ diminue cette solubilité [48].
- La taille du cation ;
- Les conditions de réaction, par exemple la température ou la pression. Généralement, plus la chaîne alkyle est longue, plus le temps nécessaire à une réaction complète est long. Ainsi, souvent, la réaction est portée au reflux (c'est-à-dire chauffée au point d'ébullition du solvant et veiller à ne pas décomposer les réactifs pendant le chauffage.) pour réduire le temps de réaction [8].

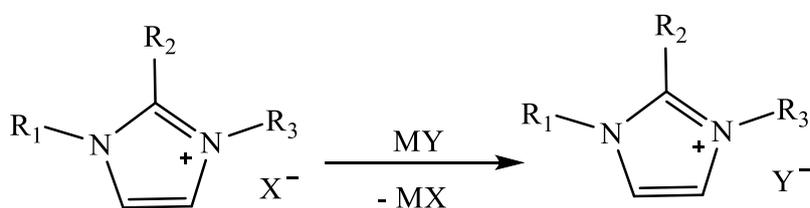
1.4.2 Réaction d'échange de l'anion

Dans de nombreux cas, le contre-ion qui est généré dans la réaction de quaternisation n'est pas celui qui est finalement souhaité. Ensuite, il est nécessaire d'effectuer une réaction d'échange d'anions. Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques peuvent être scindées en deux catégories distinctes: la métathèse des anions, et la réaction directe des sels d'halogénure avec les acides de Lewis pour la formation de liquides ioniques. Ces deux approches seront traitées séparément car des méthodes expérimentales différentes sont nécessaires pour chacune.

1.4.2.1 Métathèse

La réaction où l'halogénure du sel quaternaire est échangé avec un autre anion de choix est une réaction de métathèse qui peut être effectuée par l'une des deux voies dépendant de la solubilité dans l'eau de liquide ionique. Si le LI cible est hydrophile, alors la réaction est généralement effectuée dans des solvants polaires (l'eau, acétonitrile, DMSO, acétone...).

Dans ce cas, une gamme de sels d'argent solubles dans l'eau tels que les nitrates d'argent $\text{Ag} [\text{NO}_3]$, tétrafluoroborate d'argent $\text{Ag} [\text{BF}_4]$ ou dicyanamide d'argent $\text{Ag} [\text{N}(\text{CN})_2]$ peut être utilisée comme source de l'anion souhaité. Dans telles réactions, en plus du produit soluble dans l'eau, un halogénure d'argent insoluble dans l'eau est généré sous forme de précipité. C'est précisément parce que les sels d'halogénure d'argent sont hautement insolubles dans l'eau que le sel d'argent de l'anion désiré est utilisé pour cette réaction au lieu du sel de sodium (par exemple $\text{Na} [\text{BF}_4]$), car il permet d'éliminer le sous-produit par filtration. Si le LI désiré est immiscible dans l'eau, alors d'autres méthodes de synthèse doit être utilisé. Un exemple d'un tel cas est la synthèse de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, et cette voie de synthèse est en fait généralement utile pour la plupart des sels de $[\text{NTf}_2]$. [43,47].



R_1, R_2 et $\text{R}_3 = \text{Alkyl}$

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

$\text{MY} = \text{LiNTf}_2, \text{KPF}_6, \text{NH}_4\text{BF}_4, \dots$

Schéma 1.4 Réaction de métathèse pour échanger l'anion X par l'anion cible Y.

Dans ces cas, les sels (MY), tels que Li [NTf₂], sont mélangés avec le sel quaternaire, tel que [C_nC_{n'}im] X. Ces deux composés forment le liquide [C_nC_{n'}im] [NTf₂] insoluble dans l'eau, qui peut être séparé du sous-produit directement ou via une extraction biphasique en utilisant un solvant organique tel que le dichlorométhane (DCM).

Une autre façon de mener à bien la métathèse consiste à utiliser une résine échangeuse d'ions [49], comme le montre le schéma 1.5.



Schéma 1.5 Réaction d'échange d'ions à base de résine.

Dans cette méthode, une colonne de chromatographie est garnie d'une résine [Résine] [X₂], portant l'anion cible [X₂]⁻. Passer une solution du sel de départ [A] [X₁] dans la colonne entraînera en principe l'échange de [X₂] par [X₁] si l'affinité pour la colonne pour [X₂]⁻ n'est pas trop grande. Généralement, les réactions d'échange d'ions sont en équilibre et la réaction indiquée ne sera donc favorisée que si le matériau résineux a une affinité supérieure pour [X₁] que pour [X₂] [50]. Si l'affinité du matériau résineux est légèrement inférieure, alors une séquence en deux étapes d'un échange d'hydroxyde suivie d'une neutralisation de l'acide est souvent effectuée, comme le montre l'exemple du schéma 1.6. Le schéma illustre la formation de l'acétate de choline, dans lequel une solution aqueuse de la matière première, l'iodure de choline [Cho][I], est d'abord passée à travers une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions à base d'hydroxyde pour produire le [Cho][OH] (voir schéma I.6, réaction (a)). L'hydroxyde de choline fraîchement produit peut ensuite être mis à réagir avec de l'acide acétique en excès dans l'eau pour former l'acétate de choline requis, [Cho][Ac] (voir schéma I.6, réaction (b)).

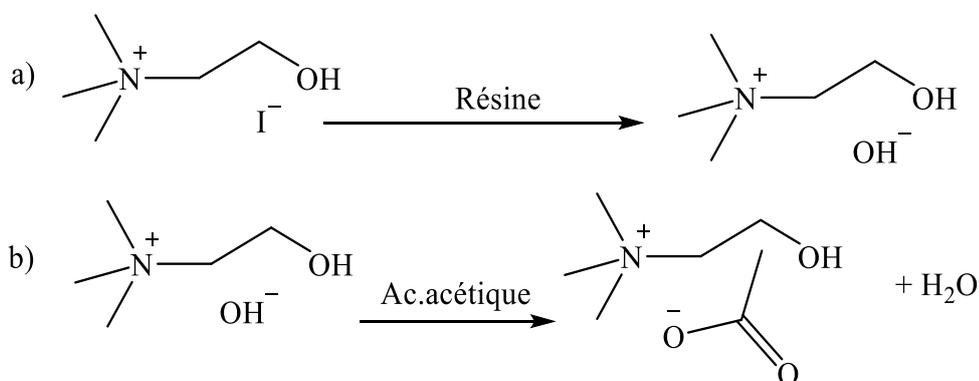


Schéma 1.6 : Synthèse de [Cho][Ac] via une réaction d'échange d'ions en deux étapes.

1.4.2.2 Liquides ioniques à base d'acide de Lewis

La formation de liquides ioniques par la réaction de sels d'halogénures avec des acides de Lewis a dominé les premières années de ce domaine de la chimie. La grande émergence a eu lieu en 1951 avec l'investigation de Hurley et Weir sur la production d'un sel liquide à température ambiante issu du mélange réactionnel du 1-butylpyridinium avec AlCl_3 dans les proportions molaires relatives 1: 2 [51], la réaction est généralement très exothermique, ce qui nous oblige de faire attention lors de l'ajout d'un réactif à l'autre. Récemment, les groupes Osteryoung et Wilkes ont développé la technologie des chloroaluminates fondus à température ambiante à base de cations 1-alkylpyridinium [52] et $[\text{RMIM}]^+$ [53]. En général, la réaction d'un sel d'halogénure quaternaire Q^+X^- avec un acide de Lewis MX_n entraîne la formation de plus d'une espèce d'anion, en fonction des proportions relatives de Q^+X^- et MX_n . une série d'équilibres de (a) à (c) peut illustrer la réaction de $[\text{RMIM}] \text{X}$ avec AlCl_3 :



Schéma 1.7 Réaction d'un sel d'halogénure quaternaire avec un acide de Lewis.

- Lorsque $[\text{RMIM}][\text{Cl}]$ est en excès molaire par rapport à AlCl_3 , seul l'équilibre (a) doit être pris en compte et le liquide ionique $[\text{RMIM}][\text{AlCl}_4]$ est basique.

- Lorsque, par contre, AlCl_3 est en excès molaire de sur $[\text{RMIM}][\text{Cl}]$, les équilibres (b) et (c) prédominent et un liquide ionique acide se forme [54].

En général, les chloroaluminates ne sont pas les seuls liquides ioniques préparés de cette manière, les méthodes de préparation employées pour tous ces sels sont similaires à celles indiquées pour les liquides ioniques à base d' AlCl_3 , comme indiqué ci-dessous.

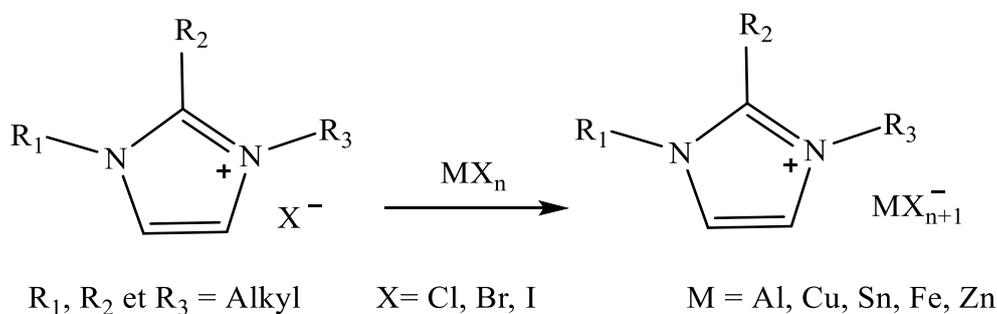


Schéma 1.8 : Traitement direct du sel imidazolium par l'acide de Lewis.

Les synthèses des liquides ioniques s'effectuent soit par les méthodes traditionnelles classiques (reflux,...), soit par les méthodes modernes (irradiation par micro-ondes, irradiation par ultrasons..). Le schéma ci-dessous montre le cheminement d'une synthèse d'un liquide ionique par plusieurs voies y compris par l'acide de Brønsted [55].

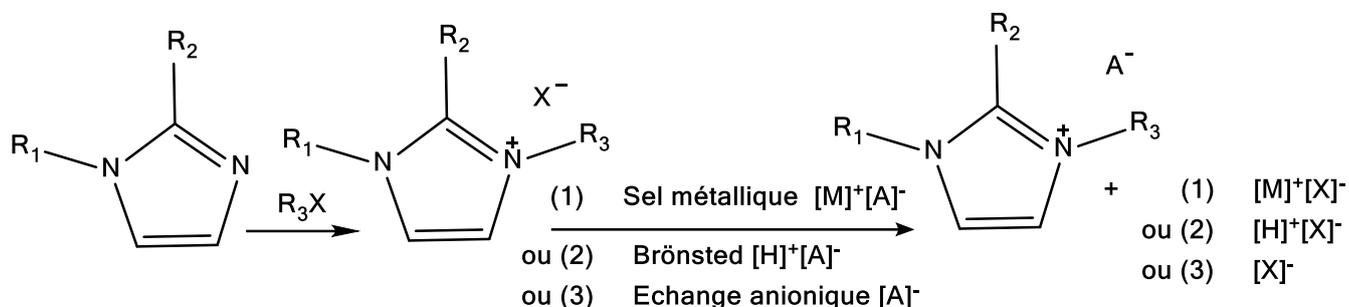


Schéma 1.9 : Étapes typiques pour la synthèse d'un LI (type N-alkylimidazolium).

1.4.3 Purification des liquides ioniques

La purification des produits commerciaux est toujours requise pour les investigations fondamentales. Les liquides ioniques, par exemple, peuvent absorber une quantité d'eau considérable, ce qui entraîne une modification des propriétés physiques du liquide telles que les coefficients de diffusion dans ceux-ci [56]. Si le produit synthétisé à partir d'une réaction métathésique est un solide à une température accessible (par exemple, la température de congélation), alors une recristallisation peut être effectuée. Pour les LIs hydrosolubles, l'extraction biphasique des impuretés grâce à un solvant organique peut également aider à purifier le LI. De même, les LIs insolubles dans l'eau peuvent souvent être dissoutes dans un solvant organique tel que le dichlorométhane (DCM), et ensuite lavé à maintes fois avec de l'eau afin d'éliminer les impuretés ioniques. Souvent, une décoloration des LIs peut se produire même avec de faibles impuretés, même un lavage biphasique ne suffit pas pour résoudre ce problème, auquel cas il faudra peut-être purifier davantage le LI par le procédé en trois étapes suivantes :

- Tout d'abord, le LI est agité dans un solvant polaire, tel que l'acétone, sur du charbon actif pendant une nuit.
- Deuxièmement, cette solution est filtrée à travers de l'alumine acide ou neutre.
- Enfin, le produit est passé à travers un adjuvant de filtration à base de silice, puis à travers un filtre seringue microporeux hydrophobe pour éliminer les particules fines d'alumine. Le LI

est ensuite séché sous vide pendant quelques jours, avec un chauffage modéré, pour éliminer les traces d'eau et d'autres solvants organiques [57].

Des travaux ont été effectués pour une synthèse très pure, des chercheurs ont montré que la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [58,59], et la réactivité des systèmes catalytiques [60]. Donc la pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications.

Les LIs sont très peu volatils, il n'est pas envisageable de les purifier par distillation excepté dans des conditions sévères parce que, et même par chromatographie la purification est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [61]. Donc pour limiter le maximum des impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ un grand soin doit être apporté lors de la synthèse de ces LIs.

Il existe plusieurs possibilités pour mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl- Fischer [62], par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie Ultra-Violet ou par spectrométrie de masse [63]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par le test au nitrate d'argent, mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [64] ou par électrophorèse capillaire [65]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [66].

1.5 Propriétés des liquides ioniques

Pour développer davantage de telles applications, il est intéressant de bien comprendre l'origine et les caractéristiques uniques des liquides ioniques. La discussion ci-dessus donne une indication de la manière dont différentes applications bénéficient des propriétés des LIs. Cette compréhension nous permettra ensuite de concevoir des anions et des cations qui apporteront d'autres améliorations aux propriétés et aux performances du LI. En particulier, des données expérimentales sont rapportées pour une large gamme de propriétés, la viscosité et la densité étant les plus largement examinées. Un autre avantage d'un tel référentiel est qu'il facilite la recherche sur le développement d'outils prédictifs permettant de générer des paramètres de contribution de groupe pour ces propriétés physiques importantes, ce qui augmente globalement notre compréhension de base de la relation structure – propriété de ces nouveaux fluides. Actuellement, peu de travaux ont été consacré à l'étude des relations qualitatives et / ou quantitatives entre les structures des LIs et leurs

propriétés fondamentales [67], telles que point de fusion, viscosité, densité, tension superficielle, conductivité thermique et électrochimique, propriétés du solvant,....

1.5.1 Propriétés physiques

Il existe une gamme de propriétés thermiques importantes pour les applications des LIs. Leur stabilité thermique est la plus importante et la plus largement citée; malheureusement, cela est souvent sous-estimé. Des données plus utiles sont la température maximale d'utilisation recommandée du LI en dessous de laquelle la dégradation est négligeable, quantification du taux de décomposition et compréhension des produits de décomposition. Cette dernière information peut être obtenue par un ATG couplé à un spectromètre de masse ou par spectrométrie de masse à pyrolyse. Il existe donc un intérêt croissant pour la capacité de prédire les propriétés physiques et le comportement des liquides ioniques à partir d'informations structurelles simples. Compte tenu de l'importance de ces propriétés, les progrès récents dans notre compréhension, prédiction et corrélation de certaines propriétés physiques des liquides ioniques [69].

1.5.1.1 Viscosité

La viscosité en tant que sans doute la propriété physique la plus importante, demeure l'une des objectifs les plus importants de la recherche en LIs, leur souci est de réduire les viscosités, pour permettre d'améliorer les performances des dispositifs électrochimiques en améliorant le transport des ions, de faciliter l'utilisation à grande échelle,. Les liquides ioniques possèdent une viscosité déterminée essentiellement par leur affinité à former des fortes interactions intermoléculaires : liaisons hydrogène et interactions π - π , et les forces coulombiennes d'attraction de Van der Waals [70]. La viscosité des liquides ioniques est relativement élevée que celle des autres solvants classiques (au moins 10 fois plus que celle de l'eau, η (H₂O) = 0.89 cP à 25 °C), sa mesure expérimentale nécessite un LI propre et sec sous atmosphère inerte, si le LI se comporte comme un fluide newtonien [71], c'est-à-dire que la viscosité ne change pas avec la vitesse, la viscosité peut être mesurée avec précision par un viscosimètre à bille, capillaire ou rotationnel. Elle prend des valeurs hautes, en augmentant la longueur des chaînes alkyles des cations induisant des interactions plus fortes de Van der Waals [72,73]. Il est utile de noter que la viscosité des LIs peut être diminuée relativement par une augmentation légère de la température ou par l'ajout de faibles quantités de cosolvant organique, le mélange des LIs avec des solvants moléculaires est un moyen efficace de réduire la viscosité [74], mais cela se traduit généralement par une augmentation de la

pression de vapeur, de l'inflammabilité et de la stabilité électrochimique. Pour un même cation, la viscosité des LIs évolue dans le sens : $I^- > Cl^- > CH_3COO^- > PF_6^- > BF_4^- > OTf^- > NTf_2^-$ [68, 75,76]. La délocalisation de la charge anionique dans le cas des LIs constitués de l'anion NTf_2^- affaiblit davantage les liaisons hydrogène avec le cation, ce qui conduit à décroître la viscosité. En général, les liquides ioniques ayant des anions hautement symétriques ou presque sphériques sont plus visqueux et la viscosité diminue avec l'augmentation de l'asymétrie des anions. Pour les liquides ioniques ayant le même anion et une longueur de chaîne alkyle similaire sur le cation, la viscosité augmente avec les cations suivant l'ordre : imidazolium < pyridinium < pyrrolidinium, qui est en accord avec les résultats de Crosthwaite et al. [76], qui montre que les sels de pyridinium sont généralement plus visqueux que les sels d'imidazolium équivalents. Enfin d'après les études précédentes une relation entre la structure chimique et les propriétés physiques a été établie [67, 68, 73], les chercheurs ont suggéré que la viscosité des liquides ioniques est principalement contrôlée par les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals, le poids moléculaire et la mobilité.

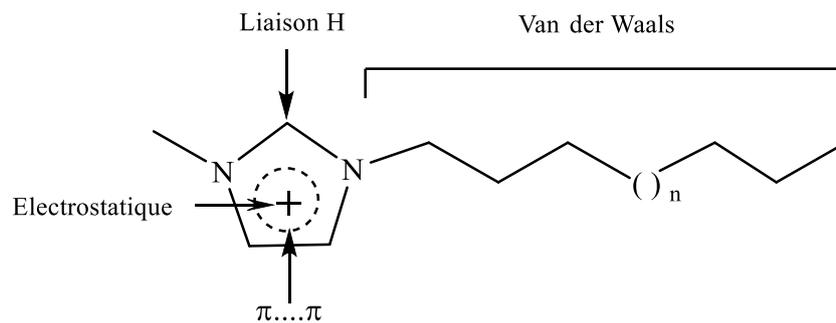


Figure 1.4 : Interactions moléculaires potentielles et régions structurales importantes dans la détermination de la viscosité des cations à base de 1-alkylimidazolium.

1.5.1.2 Point de fusion

L'autre propriété souvent rapportée des LIs est le point de fusion bas, par définition, un liquide ionique est évalué par son point de fusion inférieur à 100°C. La technique la plus courante pour mesurer le point de fusion, est l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La mesure du point de fusion peut également être compliquée par la tendance de nombreuses LIs à la surfusion et à la formation de verres, qui est une autre propriété significativement affectée par les impuretés présentes dans le LI. Malgré la difficulté de corréler le point de fusion avec la composition chimique, des chercheurs ont utilisé des

descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des sels de bromure [77]. Le point de fusion d'un composé ionique est déterminé par l'énergie du réseau cristallin entre le cation et l'anion. Cette énergie de réseau est contrôlée par trois facteurs principaux: (1) forces intermoléculaires de Van der Waals et liaisons hydrogène, (2) symétrie moléculaire et (3) degrés de liberté conformationnels, en plus les paramètres structuraux qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la taille de l'anion, car son augmentation fait abaisser le point de fusion [78], tandis que des faibles interactions intermoléculaires abaissent aussi la température de fusion [79]. L'augmentation de la taille des cations et le nombre de substitutions asymétriques réduisent le point de fusion (lorsqu'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis des chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyles substituées supérieure à l'hexyle) [77, 80].

1.5.1.3 Densité

Un pack de données expérimentales a été mesuré pour la densité en fonction de la température pour une gamme de liquides ioniques à base d'imidazolium, de pyridinium, d'ammonium, de phosphonium et de pyrrolidinium. Pour les LIs purs, les valeurs varient en fonction du choix de l'anion et du cation. La majorité des LIs sont plus denses que l'eau, leur valeurs typiques vont de 1,05 à 1,64 g.cm⁻³ à 20 °C et diminuent entre 1,01 et 1,57 g.cm⁻³ à une température de 90 °C. Comme avec les solvants moléculaires, les densités sont étroitement liées à la masse molaire du liquide, les LIs contenant des atomes lourds se révélant les plus denses. La densité mesurée pour chaque liquide ionique d'imidazolium ou d'ammonium séché en fonction de la température (de 20 °C à 120 °C) et à 0,1 MPa, est une fonction forte de type anionique et diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour le même anion commun [81]. Pour un cation commun, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion, selon l'ordre : Cl⁻ < BF₄⁻ < CF₃SO₃⁻ < PF₆⁻ < NTf₂⁻ < [méthide]⁻ ou [(CF₃ SO₂)₃C]⁻ [82,83], tous ces effets semblent reliés au gêne stérique du cation et/ou de l'anion du liquide ionique. De même, il a été rapporté que l'augmentation de la contamination (impact des impuretés) par les halogénures (tels que le chlorure et le bromure) tend également à diminuer la densité sur une large gamme de valeurs [84].

1.5.1.4 Pression de vapeur

La pression de vapeur négligeable et sa dépendance à la température (elle n'est pas nulle, car il s'agit d'une impossibilité thermodynamique, sauf au zéro absolu kelvin) est sans

doute la propriété physique des LIs la plus communément appelée bénéfique pour l'application mais l'une des moins étudiées. Elle fait partie des propriétés fondamentales requises pour contribuer au développement et à l'essai de modèles moléculaires précis. La modélisation moléculaire des liquides ioniques est un défi majeur pour la validation de nouveaux champs de force utilisés dans les études de dynamique moléculaire: en l'absence de valeurs expérimentales de la pression de vapeur (ou d'autres données de transition de phase dépendantes de l'énergie), il est difficile de justifier l'attribution de sites d'interaction électrostatique issus uniquement d'études de mécanique quantique de molécules isolées, à l'état correspondant s'est révélée essentielle pour rationaliser les données expérimentales P, V et T de substances pures et de leurs mélanges, ainsi que pour les prédire.

Contrairement à ce que l'on avait compris sur le terrain, Earle et ses collaborateurs ont montré que certaines LIs aprotiques sont en fait distillables et doivent donc avoir une pression de vapeur importante [85]. Une technique pour quantifier cela en fonction de la température est une combinaison d'un appareil de Knudsen associé à une microbalance à cristal quartz, des pressions de vapeur des liquides ioniques à base d'alkylimidazolium étaient mesurées [86, 87]. Les informations sur l'enthalpie de vaporisation des LIs, nous aident également à comprendre la force des interactions entre les ions dans la phase liquide. Des études plus approfondies de la pression de vapeur de différentes LIs et une compréhension des structures en phase gazeuse sont considérées comme des domaines importants. Même si la force et la nature des interactions intermoléculaires sont difficiles à quantifier dans la masse d'un liquide ionique, il est possible de le faire pour sa surface, où des tensions de surface deviennent disponibles, ce fait suggère deux stratégies possibles: (i) valider de nouveaux champs de force en utilisant des simulations de dynamique moléculaire (DM) non isotropes capables de reproduire les données de tension superficielle et / ou ii) calculer les propriétés pertinentes en utilisant les données des résultats de tension superficielle.

1.5.1.5 Capacité calorifique (thermique) spécifique

Les études des capacités calorifiques à basse température et des paramètres des transitions de phase pour les LIs présentent un intérêt particulier. Surtout, cela concerne la dépendance des propriétés thermiques sur la nature de l'anion, elle représente la relation entre l'énergie et la température pour une quantité donnée de matière. En général, cette valeur concerne l'énergie cinétique stockée dans les vibrations de la molécule d'intérêt et peut être corrélée à celle-ci. Par exemple, Strechan et al. [89] ont rapporté une méthode prédictive pour déterminer les capacités calorifiques de six liquides ioniques différents en corrélant cette

propriété avec la contribution vibrationnelle intramoléculaire. Plus tôt, les auteurs ont étudié une série de LIs à base de 1-butyl-3-méthylimidazolium ($[\text{bmim}]^+$) [90, 91,92]. Il a été constaté que le comportement thermique des LI est fortement en fonction de la nature de l'anion. Dans ce travail, les capacités calorifiques ont été mesurées pour deux liquides ioniques d'imidazolium. Les propriétés thermodynamiques de ces composés ont été calculées à partir de ces données. Il a été constaté que le comportement thermique d'acétate du 1-butyl-3-méthylimidazolium dépend de la procédure de cristallisation. Le schéma de corrélation pour l'estimation de C_p de liquides ioniques dans une gamme de (190 à 370) K a été développé. Le fait que ces fluides soient ioniques ne devrait pas avoir d'effet significatif sur la capacité calorifique spécifique des liquides ioniques et les valeurs effectivement rapportées correspondent à celles attendues pour les molécules organiques. Par exemple, la capacité calorifique du chlorobenzène est de $152,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $1,36 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ lorsqu'il est écrit en termes de poids, est similaire à celle rapportée pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, soit $525 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $1,34 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Lorsqu'elles sont écrites sur une base molaire, les capacités calorifiques des liquides ioniques sont généralement supérieures à celles des solvants organiques typiques, étant donné leur poids moléculaire relativement élevé, par exemple, à 298 K, les capacités calorifiques de l'eau, de l'éthanol, du nitrométhane et du benzène $292 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [93, 94]. D'après les résultats de Ge et al. [95], chaque groupe supplémentaire «-CH₂-» augmente la capacité calorifique d'environ $35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 298 K, ce qui est similaire aux observations faites par Holbrey et al. [96] Archer et al. [97] et Paulechka et al. [98] qui ont rapporté des augmentations incrémentielles de C_p de 40, 30 et $31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivement. Ge et al. [95] ont également signalé des mesures de l'influence des impuretés sur la capacité calorifique, où il a été constaté que la capacité calorifique était abaissée avec l'augmentation de l'eau ou du chlorure et que cela suivait une relation linéaire. Dans une étude [99], pour une série de LIs à base de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, aucun auto-échauffement n'a été observé avec les anions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ ou diéthylphosphate, ce qui est le comportement souhaité pour leur utilisation en tant que solvants ou électrolytes. Cependant, les LIs avec les anions $[\text{FSI}]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ et tricyanométhanide ont présenté un comportement auto-échauffant exothermique et une augmentation de pression associée, avec des températures de début de 165, 316 et 230 °C, respectivement. Une conclusion d'analyse de Kauzman était la suivante: La capacité calorifique d'un liquide est toujours supérieure à celle de la phase cristalline du même composé.

1.5.1.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un LI est la vitesse à laquelle la chaleur le traverse en réponse à un gradient de température. Ainsi, de la même manière que les matériaux à conductivité ionique élevée permettent un transport rapide des ions, les LIs à conductivité thermique élevée permettent une conduction thermique rapide (cependant, ces deux propriétés physiques ne sont pas liées). Les liquides ioniques ont des conductivités ioniques raisonnablement bonnes comparées à celles des systèmes solvants organiques / électrolytes (jusqu'à $\sim 10 \text{ mS cm}^{-1}$) [100]. Aux températures élevées, par ex. 200°C , une conductivité de $0,1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ peut être obtenue pour certains systèmes. Cependant, à température ambiante, leurs conductivités sont généralement inférieures à celles des électrolytes aqueux concentrés. Compte tenu du fait que les liquides ioniques sont composés uniquement d'ions, on peut s'attendre à ce que les liquides ioniques présentent une conductivité élevée. Ce n'est pas le cas car la conductivité de toute solution dépend non seulement du nombre de porteurs de charge mais aussi de leur mobilité. Les gros ions constitutifs des liquides ioniques réduisent la mobilité des ions, ce qui entraîne une diminution de la conductivité. De plus, la formation de paires d'ions et / ou l'agrégation d'ions entraînent une diminution de la conductivité. La conductivité des liquides ioniques est inversement liée à leur viscosité. Par conséquent, les liquides ioniques de viscosité plus élevée présentent une conductivité plus faible. L'augmentation de la température augmente la conductivité et diminue la viscosité. Actuellement, il existe de données disponibles sur la conductivité thermique des liquides ioniques. La conductivité thermique des LIs est importante pour leur application, par exemple, les fluides de transfert de chaleur [101]. Cette technique ne mesure pas directement la conductivité thermique mais estime cette valeur à partir de la diffusivité thermique mesurée et des valeurs précédemment rapportées pour la capacité thermique et la densité. Il existe une corrélation générale entre la viscosité et la conductivité, et donc une équation de forme :

$$\Lambda = \sigma \cdot V_m \quad (3)$$

Les données de conductivité sont adaptées en :

$$\log \Lambda = x \log \Lambda_1 + (1 - x) \log \Lambda_2 \quad (4)$$

Comme pour l'équation (3), lorsque les volumes molaires des LIs sont similaires, l'équation (4) peut être simplifiée :

$$\sigma = x \log \sigma_1 + (1 - x) \log \sigma_2 \quad (5)$$

Étant donné que dans la plupart des LIs, la conductivité et la viscosité sont liées par l'équation de Stokes – Einstein, on pourrait s'attendre à ce qu'une tendance idéale de la viscosité

entraîne également une tendance idéale de la conductivité. Every et al. [102] suggèrent qu'une conductivité molaire souvent plus élevée est observée dans les mélanges binaires en raison de plus grand nombre de porteurs de charge introduits dans le système. Par exemple, en comparaison avec le [C₂mim][OTf] pur, qui semble être plus agrégé, l'ajout de [C₂mim]-[NTf₂] décompose ces groupes d'ions et augmente ainsi la conductivité du mélange, ce qui entraîne une plus grande déviation de l'équation (4) .

1.5.1.7 Stabilité thermique

Les liquides ioniques peuvent être thermiquement stables dans la gamme de 400 °C jusqu'à 450°C. La stabilité thermique des LIs est limitée par la force de leurs liaisons hétéroatome-carbone et leurs liaisons hétéroatome-hydrogène, respectivement [103]. La température de décomposition calculée à partir des balayages ATG rapides dans une atmosphère protectrice n'implique pas une stabilité thermique à long terme inférieure à cette température. Même à des températures aussi basses que 200 ° C, les phosphates de 1-alkyl-3-méthylimidazolium (alkyle = C₄-C₁₀) et le triflate de 1-décyl-3-méthylimidazolium ont présenté une perte de masse lente mais appréciable. Par ailleurs, le triflate de 1-butyl-3-méthylimidazolium était stable à 200 ° C. La carbonisation a eu lieu dans la plupart des sels d'étude, quelle que soit la nature de l'anion (hexafluorophosphate, triflate), mais les sels ayant une chaîne latérale plus courte (C₄) n'ont pas changé de couleur après 10 heures de conditionnement [104]. Le bon déroulement des réactions de synthèse des liquides ioniques dépend de la pureté des précurseurs, ce qui se reflète à son tour sur la pureté de ces LIs, car la présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures. Généralement, les températures de décomposition des cations d'imidazolium sont supérieures à celles des cations ammonium, ce qui permet à les utiliser à des températures supérieures de 250°C à 400°C dans certains cas [68]. La stabilité thermique pour un liquide ionique à base de cation imidazolium dépend de la structure anionique. Ainsi, Wilkes et al [105] ont rapporté que les anions qui engendrent les plus faibles interactions intermoléculaires, les températures de décomposition de leurs LIs sont très élevées (jusqu'à 457 °C), suivant l'ordre : Tf₂N⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻. Les expériences montrent que ces températures élevées ne sont tolérées par la plupart des liquides que pendant une courte période. Une longue exposition à de telles températures entraîne inévitablement une décomposition. La plupart des liquides ioniques ont des pressions de vapeur extrêmement basses, ce qui permet d'éliminer l'eau par simple chauffage sous vide. Les teneurs en eau inférieures à 1 ppm sont assez faciles à obtenir avec la plupart des liquides.

1.5.1.8 Solubilité

Les études sur les propriétés de solubilité des liquides ioniques indiquent bien sa dépendance de leurs structures. Ces propriétés peuvent être totalement différentes, en faisant varier le cation ou l'anion [106]. Les solubilités de divers gaz dans plusieurs liquides ioniques ont été rapportées. L'eau et le benzène étaient les plus solubles, suivis de l'oxyde nitreux et du dioxyde de carbone [107], puis de l'éthylène, de l'éthane et de l'oxygène pour les liquides ioniques considérés. La solubilité du monoxyde de carbone était inférieure à la limite de détection de l'appareil. Les gaz ayant des moments dipolaires importants (par exemple, l'eau) ou quadripolaires (par exemple, CO₂ et N₂O), ainsi que ceux susceptibles d'interactions spécifiques (par exemple, des liaisons hydrogène) ont la solubilité la plus élevée dans les liquides ioniques. Les gaz non polaires sont bien corrélés avec leur polarisabilité. Cependant, la solubilité du monoxyde de carbone ne suit pas cette tendance, ce qui indique que les moments dipolaires et quadripolaires, ainsi que la polarisabilité, ne peuvent décrire complètement le comportement des gaz dans les LIs. L'anion semble jouer le rôle le plus important dans la détermination de la solubilité des gaz. L'anion [Tf₂N⁻] augmente toutes les solubilités des gaz par rapport aux LIs à base de [BF₄⁻] et [PF₆⁻], alors que l'anion [BF₄⁻] n'a que peu d'effet sur la solubilité de ces gaz par rapport à [PF₆⁻] [108]. Le changement du cation d'imidazolium en ammonium quaternaire ou en pyrrolidinium, avec le même anion [Tf₂N⁻], n'a que peu d'incidence sur la solubilité du dioxyde de carbone CO₂ et du dioxygène O₂. Les mesures de solubilité indiquent clairement que les composés aromatiques sont plus solubles dans [bmim][PF₆] que les composés non aromatiques de poids moléculaire et de polarité équivalents. Par exemple, les halogènes, les éthers et les cétones des familles du benzène et de l'hexane ont des moments dipolaires comparables, mais la solubilité des composés à base de benzène est plusieurs fois supérieure à celle de leurs homologues à base d'hexane. De plus, le benzène et le chlorobenzène sont les seuls liquides aromatiques à ne pas être miscibles avec [bmim][PF₆] [109]. En revanche, l'hexane, le plus petit aliphatique, et le 2-hexanone sont les seuls produits organiques miscibles de la famille des hexanes. Les données indiquent également que les composés ayant des moments dipolaires plus importants, à l'exclusion des composés solides, sont généralement complètement miscibles [110] ou très solubles dans [bmim][PF₆]. Les solubilités des solides dans un LI, sont inférieures à celles des liquides organiques, comme on pouvait s'y attendre, le phénol étant la seule exception. Les solubilités des solides dans [bmim][PF₆] peuvent être utilisées pour déterminer leurs coefficients d'activité dans la phase liquide riche en liquide ionique.

1.5.2 Propriétés chimiques

1.5.2.1 Toxicité et dangerosité

Au cours de la dernière décennie, la croissance spectaculaire de l'élaboration des liquides ioniques a entraîné le développement d'un grand nombre de nouveaux LIs, ainsi que de nombreuses applications connexes. La nature écologique perçue des liquides ioniques, ne peut pas garantir leur sécurité, même qu'ils ne s'évaporent pas dans l'air, d'après les résultats indiquant leur pression de vapeur négligeable. Les progrès des études de recherche sur la toxicité, y compris l'écotoxicité, ont récemment reçu une large attention et la notion communément admise que les LIs ont une faible toxicité s'est révélée incorrecte.

La toxicité des liquides ioniques a été, récemment, l'objet de plusieurs études afin d'évaluer les propriétés toxicologiques [111]. Pham et al. ont répertorié toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques [112]. Il en ressort plusieurs conclusions. La toxicité des LIs constitués du cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. 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. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement.

La dernière décennie, il a été démontré que de nombreux liquides ioniques couramment utilisés ont un certain niveau de toxicité. Ce fait a été prouvé par de nombreuses études de recherche toxicologique concernant les liquides ioniques, et le résultat est inattendu pour les chimistes. De nouvelles applications de liquides ioniques apparaissent régulièrement dans diverses publications, e.g. synthèse catalytique [3,113,114,115], coordination chimique [116], chimie analytique [117], matériaux polymères [118], et nanotechnologie [119,120], etc. Cependant, la toxicité des liquides ioniques a récemment suscité la conscience des chimistes, en particulier ceux qui travaillent dans le domaine de la chimie verte. L'essentiel raison de croire que les liquides ioniques sont non toxiques, leurs propriétés non volatiles, ce qui les rend verts potentiels substitués aux solvants organiques volatils conventionnels. Malheureusement, cette image verte est mal placée et a conduit à des affirmations selon lesquelles les liquides ioniques sont non toxiques. Les liquides ioniques courants sont conçus avec de grands cations organiques, tels que l'imidazolium, le pyridinium, le pipéridinium et le pyrrolidinium, etc., avec des substituants de chaînes alkyles. Les anions communs utilisés comprennent l'hexafluorophosphate (PF_6^-), le tétrafluoroborate (BF_4^-), le bis-

(trifluorométhylsulfonyl) imide (Tf_2N^-), le dicyanamide ($(\text{CN})_2\text{N}^-$), le chlorure, les nitrate et le bromure. Il est facile d'établir que les précurseurs pour préparer ces sels fondus sont marqués avec divers symboles de danger, y compris corrosif (par exemple, 1-méthylimidazole), nocif (par exemple, dicyanamide de sodium) et toxique (par exemple, $\text{Li} [\text{Tf}_2\text{N}]$). C'est tort de supposer que les risques de ces précurseurs vont s'estomper loin après leur conversion en liquides ioniques. Un autre facteur contribuant à la croissance du liquide ionique est l'énorme gamme de combinaisons cation / anion et potentiel d'ajustement de la structure, permettant le contrôle des propriétés pour tâches spécifiques, qui donnent naissance à des liquides ioniques à une tâche spécifique, ou liquides ioniques fonctionnalisés. Beaucoup de différents fonctionnels des groupes ont déjà été incorporés dans des cations et des anions liquides ioniques, e. g., alcènes [121,122], alcynes [123,124], amides [125], éthers [126], alcools [127,128], acides [129,130], thiols [131], urée et thiourée [132], chaînes fluorées [133,134], chaînes glycidyles [135], phosphonyles [136], et les groupes ferrocényles [137]. Par conséquent, comprendre la toxicité de ces liquides ioniques fonctionnalisés devient plus compliqué en raison de leur virulence potentielle des fonctionnalités incorporées.

Références

- [1] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., Beaudoin, B., & Tarascon, J. M. (2000). Réactivité et réversibilité électrochimiques d'oxydes de cobalt vis-à-vis du lithium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 3(8), 681-691.
- [2] Volel, M. (2005). Effet de l'organisation nanométrique sur les propriétés de matériaux pour piles solides au lithium. *papyrus.bib.umontreal.canada*.
- [3] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [4] Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In *Green solvents II* (pp. 1-32). Springer, Dordrecht.
- [5] Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (Eds.). (2005). *Ionic liquids IIIB: fundamentals, progress, challenges, and opportunities: transformations and processes*. American Chemical Society.
- [6] Han, X., & Armstrong, D. W. (2007). Ionic liquids in separations. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1079-1086.
- [7] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206.
- [8] Wilkes, J. S. (2003). Introduction to Ionic Liquids in Synthesis. *ChemInform*, 34(27), no-no.
- [9] Hussey, C. L. (1983). Room temperature molten salt systems. *Advances in Molten Salt Chemistry*, 5, 185-230.
- [10] Billy, E. (2012). *Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte* (Doctoral dissertation, Grenoble).
- [11] Macfarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., & Deacon, G. B. (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.
- [12] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [13] Crosthwaite, J. M., Muldoon, M. J., Dixon, J. K., Anderson, J. L., & Brennecke, J. F. (2005). Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 559-568.
- [14] 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.
- [15] Charpin, P., Lance, M., Nierlich, M., Vigner, D., Livet, J., & Musikas, C. (1986). Structures de complexes d'azoture d'uranyle et de tétraalkylammonium.(I) Triazoture d'uranyle et de tétraéthylammonium.(II) μ 3-oxo-azoture d'uranyle et de tétraméthylammonium. *Acta Crystallographica Section C*, 42(12), 1691-1694.
- [16] Fukumoto, K., & Ohno, H. (2006). Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. *Chemical Communications*, (29), 3081-3083.
- [17] Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2005). Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4), 275-297.
- [18] Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2001). New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetrical imidazolium cations Electronic supplementary information (ESI) available: ¹H NMR and IR spectra and elemental analysis results consistent with the indicated structures for all of the [(C_n)₂-Im] Br and [(C_n)₂-Im] PF₆ compounds. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b104512c>. *Chemical Communications*, (16), 1466-1467.
- [19] Wasserscheid, P., Hilgers, C., & Boesmann, A. (2000). Solvent Innovation GmbH. EP1182196-A1 Google Scholar.
- [20] 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.
- [21] Forsyth, S., Golding, J., MacFarlane, D. R., & Forsyth, M. (2001). N-methyl-N-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate salts: ionic solvents and solid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 46(10-11), 1753-1757.
- [22] MacFarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N., & Forsyth, M. (1999). Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(20), 4164-4170.

- [23] Goldman, J. L., & McEwen, A. B. (1999). EMIm and EMIBeti on aluminum anodic stability dependence on lithium salt and propylene carbonate. *Electrochemical and solid-state letters*, 2(10), 501-503.
- [24] Visser, A. E., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2001). Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations. *Chemical Communications*, (23), 2484-2485.
- [25] Forsyth, S. A., Pringle, J. M., & MacFarlane, D. R. (2004). Ionic liquids-an overview. *Australian Journal of Chemistry*, 57(2), 113-119.
- [26] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Swatloski, R. P., Broker, G. A., Pitner, W. R., Seddon, K. R., & Rogers, R. D. (2002). Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1, 3-dialkylimidazolium salts containing methyl-and ethyl-sulfate anions. *Green Chemistry*, 4(5), 407-413.
- [27] Brinchi, L., Germani, R., & Savelli, G. (2003). Ionic liquids as reaction media for esterification of carboxylate sodium salts with alkyl halides. *Tetrahedron letters*, 44(10), 2027-2029.
- [28] Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J., & Zhou, Y. (2003). Industrial preparation of phosphonium ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(2), 143-152.
- [29] Kitazume, T., & Tanaka, G. (2000). Preparation of fluorinated alkenes in ionic liquids. *Journal of Fluorine Chemistry*, 106(2), 211-215.
- [30] 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.
- [31] Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [32] Pringle, J. M., Golding, J., Forsyth, C. M., Deacon, G. B., Forsyth, M., & MacFarlane, D. R. (2002). Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion. *Journal of Materials Chemistry*, 12(12), 3475-3480.
- [33] 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.
- [34] MacFarlane, D. R., Golding, J., Forsyth, S., Forsyth, M., & Deacon, G. B. (2001). Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chemical communications*, (16), 1430-1431.
- [35] MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., & Deacon, G. B. (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.
- [36] Xu, W., Wang, L. M., Nieman, R. A., & Angell, C. A. (2003). Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(42), 11749-11756.
- [37] Larsen, A. S., Holbrey, J. D., Tham, F. S., & Reed, C. A. (2000). Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions. *Journal of the American Chemical Society*, 122(30), 7264-7272.
- [38] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206.
- [39] Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800.
- [40] Hurley, F. H., & Wier, T. P. (1951). The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(5), 207-212.
- [41] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [42] Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination chemistry reviews*, 248(21-24), 2459-2477.
- [43] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [44] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [45] Sun, J., Forsyth, M., & MacFarlane, D. R. (1998). Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(44), 8858-8864.
- [46] Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J., & Zhou, Y. (2003). Industrial preparation of phosphonium ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(2), 143-152.
- [47] Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids-solvents of the future? *Science*, 302(5646), 792-793.
- [48] Rogers, R. D., Seddon, K. R., & Volkov, S. (Eds.). (2012). *Green industrial applications of ionic liquids* (Vol. 92). Springer Science & Business Media.

- [49] Helfferich, F. (1962). Ion-exchange kinetics. III. Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion exchange. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(1), 39-44.
- [50] Alcalde, E., Mesquida, N., Ibáñez, A., & Dinarès, I. (2012). A Halide-for-Anion Swap Using an Anion-Exchange Resin (A-Form) Method: Revisiting Imidazolium-Based Anion Receptors and Sensors. *European Journal of Organic Chemistry*, 2012(2), 298-304.
- [51] Hurley, F. H., & Wier, T. P. (1951). Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(5), 203-206.
- [52] Shiddiky, M. J., & Torriero, A. A. (2011). Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1775-1787.
- [53] 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.
- [54] Øye, H. A., Jagtoyen, M., Oksefjell, T., & Wilkes, J. S. (1991). Vapour pressure and thermodynamics of the system 1-methyl-3-ethyl-imidazolium chloride-aluminium chloride. In *Materials Science Forum* (Vol. 73, pp. 183-190). Trans Tech Publications.
- [55] Johnson, K. E., Pagni, R. M., & Bartmess, J. (2007). Brønsted acids in ionic liquids: fundamentals, organic reactions, and comparisons. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(11), 1077-1101
- [56] Schröder, U., Wadhawan, J. D., Compton, R. G., Marken, F., Suarez, P. A. Z., & Consorti, C. S. (2000). RF de Souza, J. Dupont. *New J. Chem*, 24, 1009-1015.
- [57] Earle, M. J., Gordon, C. M., Plechkova, N. V., Seddon, K. R., & Welton, T. (2007). Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Analytical chemistry*, 79(2), 758-764.
- [58] Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- [59] 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.
- [60] Daguene, C., & Dyson, P. J. (2004). Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents. *Organometallics*, 23(26), 6080-6083.
- [61] Kolosky, M., Vialle, J., & Cotel, T. (1984). Determination of trioctylphosphine oxide and its impurities by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 299, 436-444.
- [62] O'Mahony, A. M., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C., & Compton, R. G. (2008). Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(12), 2884-2891.
- [63] Nockemann, P., Binnemans, K., & Driesen, K. (2005). Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications. *Chemical physics letters*, 415(1-3), 131-136.
- [64] Villagrán, C., Deetlefs, M., Pitner, W. R., & Hardacre, C. (2004). Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography. *Analytical chemistry*, 76(7), 2118-2123.
- [65] Berthier, D., Varenne, A., Gareil, P., Digne, M., Lienemann, C. P., Magna, L., & Olivier-Bourbigou, H. (2004). Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids. *Analyst*, 129(12), 1257-1261.
- [66] Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- [67] Harris, K. R., Kanakubo, M., & Woolf, L. A. (2007). Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquids 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(3), 1080-1085.
- [68] Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [69] Jacquemin, J., Nancarrow, P., Rooney, D. W., Costa Gomes, M. F., Husson, P., Majer, V. & Hardacre, C. (2008). Prediction of ionic liquid properties. II. Volumetric properties as a function of temperature and pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(9), 2133-2143.
- [70] Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108(1), 206-237.
- [71] Burrell, G. L., Dunlop, N. F., & Separovic, F. (2010). Non-Newtonian viscous shear thinning in ionic liquids. *Soft Matter*, 6(9), 2080-2086.

- [72] McHale, G., Hardacre, C., Ge, R., Doy, N., Allen, R. W., MacInnes, J. M. & Newton, M. I. (2008). Density-viscosity product of small-volume ionic liquid samples using quartz crystal impedance analysis. *Analytical chemistry*, 80(15), 5806-5811.
- [73] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2005). Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6103-6110.
- [74] Iglesias-Otero, M. A., Troncoso, J., Carballo, E., & Romani, L. (2007). Density and refractive index for binary systems of the ionic liquid [Bmim][BF₄] with methanol, 1, 3-dichloropropane, and dimethyl carbonate. *Journal of Solution Chemistry*, 36(10), 1219.
- [75] 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.
- [76] Crosthwaite, J. M., Muldoon, M. J., Dixon, J. K., Anderson, J. L., & Brennecke, J. F. (2005). Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 559-568.
- [77] Trohalaki, S., Pachter, R., Drake, G. W., & Hawkins, T. (2005). Quantitative structure- property relationships for melting points and densities of ionic liquids. *Energy & Fuels*, 19(1), 279-284.
- [78] 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.
- [79] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2004). Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(42), 16593-16600.
- [80] Ngo, H. L., Le Compte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [81] Jacquemin, J., Husson, P., Padua, A. A., & Majer, V. (2006). Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry*, 8(2), 172-180.
- [82] 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.
- [83] Jacquemin, J., Ge, R., Nancarrow, P., Rooney, D. W., Costa Gomes, M. F., Pádua, A. A., & Hardacre, C. (2008). Prediction of ionic liquid properties. I. Volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(3), 716-726.
- [84] Troncoso, J., Cerdeiriña, C. A., Sanmamed, Y. A., Romaní, L., & Rebelo, L. P. N. (2006). Thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids: densities, heat capacities, and enthalpies of fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(5), 1856-1859.
- [85] Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., ... & Widgren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831.
- [86] Santos, L. M., Lima, L. M. S. S., Lima, C. F., Magalhães, F. D., Torres, M. C., Schröder, B., & da Silva, M. A. R. (2011). New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(6), 834-843.
- [87] Rocha, M. A., Ribeiro, F. M., Schröder, B., Coutinho, J. A., & Santos, L. M. (2014). Volatility study of [C₁C₁im][NTf₂] and [C₂C₃im][NTf₂] ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 317-321.
- [88] Law, G., & Watson, P. R. (2001). Surface tension measurements of N-alkylimidazolium ionic liquids. *Langmuir*, 17(20), 6138-6141.
- [89] Strechan, A. A., Paulechka, Y. U., Blokhin, A. V., & Kabo, G. J. (2008). Low-temperature heat capacity of hydrophilic ionic liquids [BMIM][CF₃COO] and [BMIM][CH₃COO] and a correlation scheme for estimation of heat capacity of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(4), 632-639.
- [90] Paulechka, Y. U., Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Vydrov, O. A., Magee, J. W., & Frenkel, M. (2003). Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(3), 457-462.
- [91] Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., Strechan, A. A., Paulechka, Y. U., Tschersich, A., Verevkin, S. P., & Heintz, A. (2006). Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(22), 7303-7306.

- [92] Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Paulechka, Y. U., Kabo, A. G., Shymanovich, M. P., & Magee, J. W. (2004). Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the condensed state. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(3), 453-461.
- [93] García-Miaja, G., Troncoso, J., & Romani, L. (2007). Density and heat capacity as a function of temperature for binary mixtures of 1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate + water + ethanol, and + nitromethane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), 2261-2265.
- [94] Graziano, G. (2005). On the hydration heat capacity change of benzene. *Biophysical chemistry*, 116(2), 137-144.
- [95] Ge, R., Hardacre, C., Jacquemin, J., Nancarrow, P., & Rooney, D. W. (2008). Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa. Measurement and prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(9), 2148-2153.
- [96] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Reddy, R. G., & Rogers, R. D. (2003). Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In ACS symposium series (Vol. 856, pp. 121-133). American Chemical Society Washington, DC.
- [97] Archer, D. G., Widegren, J. A., Kirklin, D. R., & Magee, J. W. (2005). Enthalpy of solution of 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water and in aqueous sodium fluoride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(4), 1484-1491.
- [98] Paulechka, Y. U., Blokhin, A. V., Kabo, G. J., & Strechan, A. A. (2007). Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (triflamides). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(6), 866-877.
- [99] Vijayaraghavan, R., Surianarayanan, M., Armel, V., MacFarlane, D. R., & Sridhar, V. P. (2009). Exothermic and thermal runaway behaviour of some ionic liquids at elevated temperatures. *Chemical Communications*, (41), 6297-6299.
- [100] Tanaka, K., & Toda, F. (2003). Solvent-free Organic Synthesis Wiley. New York; (b) Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [101] Van Valkenburg, M. E., Vaughn, R. L., Williams, M., & Wilkes, J. S. (2005). Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochimica Acta*, 425(1-2), 181-188.
- [102] Every, H., Bishop, A. G., Forsyth, M., & MacFarlane, D. R. (2000). Ion diffusion in molten salt mixtures. *Electrochimica Acta*, 45(8-9), 1279-1284.
- [103] Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21), 3772-3789.
- [104] Kosmulski, M., Gustafsson, J., & Rosenholm, J. B. (2004). Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta*, 412(1-2), 47-53.
- [105] Van Valkenburg, M. E., Vaughn, R. L., Williams, M., & Wilkes, J. S. (2005). Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochimica Acta*, 425(1-2), 181-188.
- [106] Muldoon, M. J., Aki, S. N., Anderson, J. L., Dixon, J. K., & Brennecke, J. F. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(30), 9001-9009.
- [107] Crosthwaite, J. M., Muldoon, M. J., Aki, S. N., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2006). Liquid phase behavior of ionic liquids with alcohols: experimental studies and modeling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(18), 9354-9361.
- [108] Anthony, J. L., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2002). Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(29), 7315-7320.
- [109] Machida, H., Kawasumi, T., Endo, W., Sato, Y., & Smith, R. L. (2010). Ionic liquid structural effects on solute partitioning in biphasic ionic liquid and supercritical carbon dioxide systems. *Fluid Phase Equilibria*, 294(1), 114-120.
- [110] Blanchard, L. A., & Brennecke, J. F. (2001). Recovery of organic products from ionic liquids using supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1), 287-292.
- [111] LOMBARD, A. (2015). Toxicologie industrielle.
- [112] Pham, T. P. T., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, 44(2), 352-372.
- [113] Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 68(4), 351-356.
- [114] Sheldon, R. (2001). Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, (23), 2399-2407.
- [115] Gordon, C. M. (2001). New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2), 101-117.

- [116] Cocalia, V. A., Gutowski, K. E., & Rogers, R. D. (2006). The coordination chemistry of actinides in ionic liquids: A review of experiment and simulation. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(7-8), 755-764.
- [117] Koel, M. (2005). Ionic liquids in chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35(3), 177-192.
- [118] Kubisa, P. (2005). Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(20), 4675-4683. (b) Xue, H., Verma, R., & Jean'ne, M. S. (2006). Review of ionic liquids with fluorine-containing anions. *Journal of Fluorine Chemistry*, 127(2), 159-176.
- [119] Antonietti, M., Kuang, D., Smarsly, B., & Zhou, Y. (2004). Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(38), 4988-4992.
- [120] Fei, Z., Geldbach, T. J., Zhao, D., & Dyson, P. J. (2006). From dysfunction to bis-function: on the design and applications of functionalized ionic liquids. *Chemistry—A European Journal*, 12(8), 2122-2130.
- [121] Chan, B. K., Chang, N., & Grimmett, M. R. (1977). The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts. *Australian Journal of Chemistry*, 30(9), 2005-2013.
- [122] Chen, W., & Liu, F. (2003). Synthesis and characterization of oligomeric and polymeric silver-imidazol-2-ylidene iodide complexes. *Journal of organometallic chemistry*, 673(1), 5-12.
- [123] Fei, Z., Zhao, D., Scopelliti, R., & Dyson, P. J. (2004). Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts. *Organometallics*, 23(7), 1622-1628.
- [124] Herrmann, W. A., Köcher, C., Gooßen, L. J., & Artus, G. R. (1996). Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia. *Chemistry—A European Journal*, 2(12), 1627-1636.
- [125] Lee, K. M., Lee, Y. T., & Lin, I. J. (2003). Supramolecular liquid crystals of amide functionalized imidazolium salts. *Journal of Materials Chemistry*, 13(5), 1079-1084.
- [126] Zhou, Z. B., Matsumoto, H., & Tatsumi, K. (2004). Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-alkyl (alkyl ether) -3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate. *Chemistry—A European Journal*, 10(24), 6581-6591.
- [127] Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry—A European Journal*, 8(16), 3671-3677.
- [128] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. (2004). Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures. *Inorganic chemistry*, 43(11), 3447-3452.
- [129] Cole, A. C., Jensen, J. L., Ntai, I., Tran, K. L. T., Weaver, K. J., Forbes, D. C., & Davis, J. H. (2002). Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent– catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 124(21), 5962-5963.
- [130] Brausch, N., Metlen, A., & Wasserscheid, P. (2004). New, highly acidic ionic liquid systems and their application in the carbonylation of toluene. *Chemical communications*, (13), 1552-1553.
- [131] Kim, K. S., Demberelnyamba, D., & Lee, H. (2004). Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids. *Langmuir*, 20(3), 556-560.
- [132] Visser, A. E., Swatoski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., & Rogers, R. D. (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, (1), 135-136.
- [133] Merrigan, T. L., Bates, E. D., Dorman, S. C., & Davis Jr, J. H. (2000). New fluorous ionic liquids function as surfactants in conventional room-temperature ionic liquids. *Chemical Communications*, (20), 2051-2052.
- [134] Mirzaei, Y. R., Twamley, B., & Shreeve, J. N. M. (2002). Syntheses of 1-alkyl-1, 2, 4-triazoles and the formation of quaternary 1-alkyl-4-polyfluoroalkyl-1, 2, 4-triazolium salts leading to ionic liquids. *The Journal of organic chemistry*, 67(26), 9340-9345.
- [135] Demberelnyamba, D., Yoon, S. J., & Lee, H. (2004). New epoxide molten salts: Key intermediates for designing novel ionic liquids. *Chemistry letters*, 33(5), 560-561.
- [136] Mu, Z., Liu, W., Zhang, S., & Zhou, F. (2004). Functional room-temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system. *Chemistry letters*, 33(5), 524-525.
- [137] Gao, Y., Twamley, B., & Shreeve, J. N. M. (2004). The first (ferrocenylmethyl) imidazolium and (ferrocenylmethyl) triazolium room temperature ionic liquids. *Inorganic chemistry*, 43(11), 3406-3412.

Chapitre 2

L'art de la spectroscopie vibrationnelle des liquides ioniques

2.1 Introduction

Les spectroscopies vibrationnelles et la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont continué d'être utilisées comme des outils fondamentaux puissants pour caractériser les liquides ioniques puisque les techniques d'infrarouge (IR) et de Raman imprègnent essentiellement la littérature sur toutes les applications réelles ou potentielles prévues pour les sels fondus à température ambiante, qui a connu une augmentation rapide du nombre de publications depuis les années 1990. Dans les années passés, la spectroscopie infrarouge (IR) et Raman ont fourni des informations sur les interactions ioniques et la structure résultante dans les liquides ioniques. Un grand nombre d'informations est maintenant disponible concernant les spectres vibrationnels de liquides ioniques constitués de nombreuses combinaisons différentes d'anions et de cations, mais les revues sur cette littérature sont rares. Certains soins de base nécessaires lors de l'enregistrement des spectres IR ou Raman des liquides ioniques sont expliqués. Les fréquences vibrationnelles observées dans les spectres IR et Raman de liquides ioniques basés sur différents anions et cations sont discutés dans notre revue et les éventuels désaccords entre différentes sources sont examinés de manière critique. Le but est que le lecteur peut utiliser cette information tout en assignant des spectres vibrationnels d'un liquide ionique contenant une autre combinaison particulière d'anions et de cations. Les liquides ioniques purs et les solutions sont destinés pour différentes applications des spectroscopies IR, Raman et autres. Des questions abordées dans ce chapitre sont les vibrations intermoléculaires qui sont plus directement sondées par la gamme de basse fréquence des spectres IR et Raman et les applications de la spectroscopie vibrationnelle dans l'étude des transitions de phase des liquides ioniques. Ces informations sont généralement disponibles à partir d'études plus dédiées à la théorie et les problèmes de calcul liés à la spectroscopie vibrationnelle [1].

Les méthodes de chimie quantique sont maintenant couramment utilisées pour calculer les fréquences vibrationnelles et à comparer aux données des expériences. En fait, en scrutant le grand corpus de littérature sur la spectroscopie vibrationnelle des liquides ioniques, de fortes interactions ioniques peuvent impliquer une comparaison entre les fréquences

expérimentales et calculées. Par la suite, nous allons présenter des résultats trouvés dans la littérature concernant des études des propriétés spectroscopiques des liquides ioniques (LIs) par les techniques infrarouge et Raman.

2.2 Analyse bibliographique

Selon *Buffeteau et al.* [2] le spectre IR de la transformée de Fourier ATR peut être utilisé pour obtenir les constantes [3-8] (c'est-à-dire l'indice de réfraction dépendant de la fréquence et le coefficient d'extinction molaire), pour différents liquides ioniques. La figure 2.1 illustre les différences d'intensités relatives et de fréquences vibrationnelles qui peuvent être trouvées entre la transmission et les mesures ATR des spectres IR d'un liquide ionique donné, $[C_4C_1im][CF_3SO_3]$. Dans une autre étude, une combinaison de transmission et de spectroscopie infrarouge ATR a été utilisée par *Burba et al.* [9-11] comme une méthodologie pour inférer de l'organisation de charge dans la série $[C_nC_1im][CF_3SO_3]$, $n= 2-8$. Ces auteurs ont considéré la bande IR intense du mode d'élongation symétrique de l'anion, $\nu_s (SO_3)$, avec un maximum à 1031 cm^{-1} . Par ailleurs, l'approche est basée sur une première estimation du moment dipolaire à partir d'une mesure de transmission selon la théorie du couplage dipolaire, qui suppose une organisation quasi latérale des ions. Une deuxième estimation du dipôle, la dérivée du moment est obtenue à partir de constantes optiques obtenues à partir d'une mesure ATR, qui n'est pas basée sur le modèle de quasilattice. Le rapport entre ces deux valeurs des dérivées du moment dipolaire indique le degré de structure quasi latérale dans le liquide ionique. Ce groupe de chercheurs [10,11] ont montré que cet ordre de charge diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle dans $[C_nC_1im][CF_3SO_3]$. Il faut noter que tous les spectres IR enregistrés dans ce travail sont rapportés en transmittance, sauf les figures 2.1 et 2.4 où les spectres IR sont présentés en absorbance. Les spectres sont obtenus avec des excitations à 514,5 et 647,1 nm.

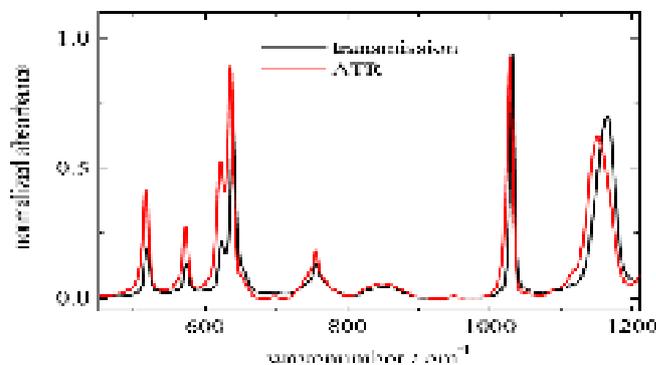


Figure 2.1 Spectres IR de $[C_4C_1im][CF_3SO_3]$ obtenus en transmittance (noir) et ATR (rouge). Les spectres IR ont leurs intensités normalisées par la bande la plus intense à des fins de comparaison. (Réf : 11)

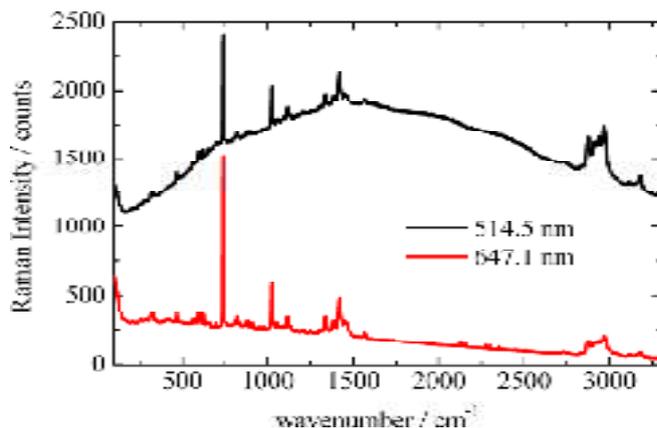


Figure 2.2 Spectres Raman de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ obtenus en utilisant le 514,5 nm (noir) et la ligne laser 647,1 nm (rouge). (Réf 10)

Un autre résultat obtenu, puisque une résolution spectrale relativement stricte est finalement nécessaire, car les structures moléculaires complexes des ions entraînent un chevauchement des bandes. La figure 2.3 illustre l'effet de la résolution spectrale dans le spectre Raman de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ à l'intérieur de la gamme spectrale du mode balancement 'wagging' de l'anion SO_2 . Cette figure présente une bande large unique apparaissant à $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant une résolution spectrale médiocre, mais en utilisant une meilleure résolution spectrale, la même bande est résolue en deux pics à 397 et 404 cm^{-1} . Dans ce travail, les spectres Raman ont été obtenus avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} , en prenant en considération le compromis sur un bon rapport signal/bruit.

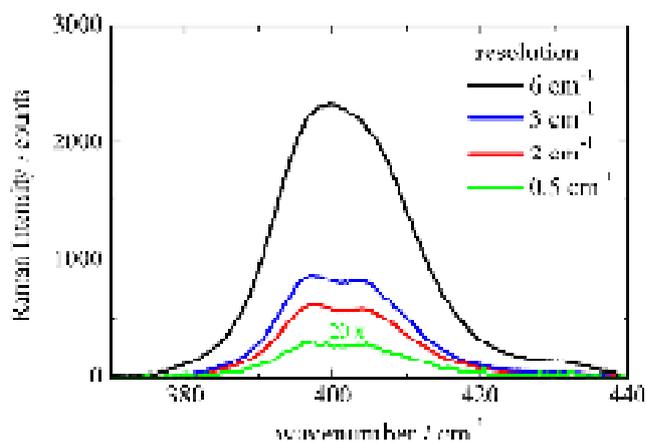


Figure 2.3 Spectres Raman de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ dans la gamme de SO_2 , mode « balancement » enregistré avec différentes résolutions de spectromètre. Le spectre Raman obtenu avec $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de résolution spectrale est montré avec l'intensité multipliée par un facteur de 20. (Réf 14)

Il faut rappeler que tous les échantillons utilisés dans ce travail ont été soumis à un séchage, traités sous vide poussé (10^{-5} mbar) à $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures (hrs) avant l'analyse. Les échantillons ont ensuite été manipulés à l'intérieur d'une boîte sèche avec atmosphère d'argon. Il a été montré dans plusieurs travaux de recherche qu'une petite quantité d'eau peut avoir un effet significatif sur les propriétés des liquides ioniques [12-15]. La titration coulométrique Karl Fischer est la méthode habituelle pour quantifier l'eau, mais la spectroscopie IR a été

appliquée pour mesurer la teneur en eau dans les liquides ioniques. *Andanson et al.* [14] ont utilisé le mode d'élongation O–H de l'eau dans la gamme 3400-3800 cm^{-1} , pendant que *Fadeeva et al.* [15] ont utilisé une bande combinée d'eau à $\sim 5250 \text{ cm}^{-1}$ pour mesurer la teneur en eau dans les liquides ioniques. En outre *Cammarata et al.* [16] ont montré en utilisant la spectroscopie IR que les interactions entre l'eau et les ions sont dominées par les interactions anion-eau dans le cas des liquides ioniques aprotiques à base de cations d'imidazolium. Dans le cas d'un mélange de liquides, il convient de noter qu'une analyse précise de l'intensité de la bande doit prendre en compte le fait que la longueur effective du trajet change finalement dans les mesures ATR-IR parce que l'indice de réfraction de l'échantillon dépend de la concentration de la solution [17]. La figure 2.4 (panneaux A-C) illustre l'évolution du processus de séchage suivi par spectroscopie IR pour trois liquides ioniques ayant le même cation $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ avec des anions ayant une force de coordination ou une basicité distincte, à savoir $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ et $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$. Les analyses Karl Fischer de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ ont indiqué une teneur en eau de 284, 835 et 22353 ppm, respectivement, pour les échantillons prélevés directement dans leur flacon avant toute tentative de séchage. La teneur en eau chute à 214, 298 et 18795 ppm après 48 h sous vide poussé à température ambiante, et lorsque l'échantillon est chauffé simultanément à $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$, la teneur en eau atteint respectivement 45, 118 et 8580 ppm. Cette tendance se manifeste dans les spectres IR de la figure 2.4 (panneaux A-C) par la comparaison entre les intensités relatives des bandes d'eau (3400-3800 cm^{-1}) et des bandes des liquides ioniques (2800-3200 cm^{-1}). Le protocole de séchage utilisant un vide poussé à température ambiante semble suffisant pour un liquide ionique moins visqueux et un anion moins coordinant tel que $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. Sinon, le chauffage est nécessaire pour réduire la viscosité et faciliter la méthode de séchage pour des liquides ioniques plus visqueux et des anions plus fortement coordinants, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$. *Gurau et al.* [18] ont discuté l'augmentation de la température qui implique un certain degré de décomposition comme pour $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$. Ce groupe de chercheurs ont trouvé que même dans une situation où la quantité mineure d'impureté est générée, cet effet de chauffage peut avoir une conséquence directe dans la spectroscopie Raman en raison de l'augmentation éventuelle du fond de fluorescence. Les spectres IR rapportés par *Andanson et al.* [14] pour les deux LIs $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, et par *Thomas et al.* [19] & *Marekha et al.* [1] pour le LI $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ montrent des bandes d'eau moins intenses dans la comparaison avec les spectres montrés dans la figure 2.4. Cependant, il convient de noter que ces auteurs ont rapporté des spectres IR obtenus par ATR alors que nous rapportons les spectres IR de

transmission. En fait, la figure 2.4 C compare les spectres de transmission et d'ATR de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$, ce dernier spectre présentant une intensité de bandes d'eau plus faible en comparaison avec le premier, les spectres étant normalisés par une bande de liquide ionique.

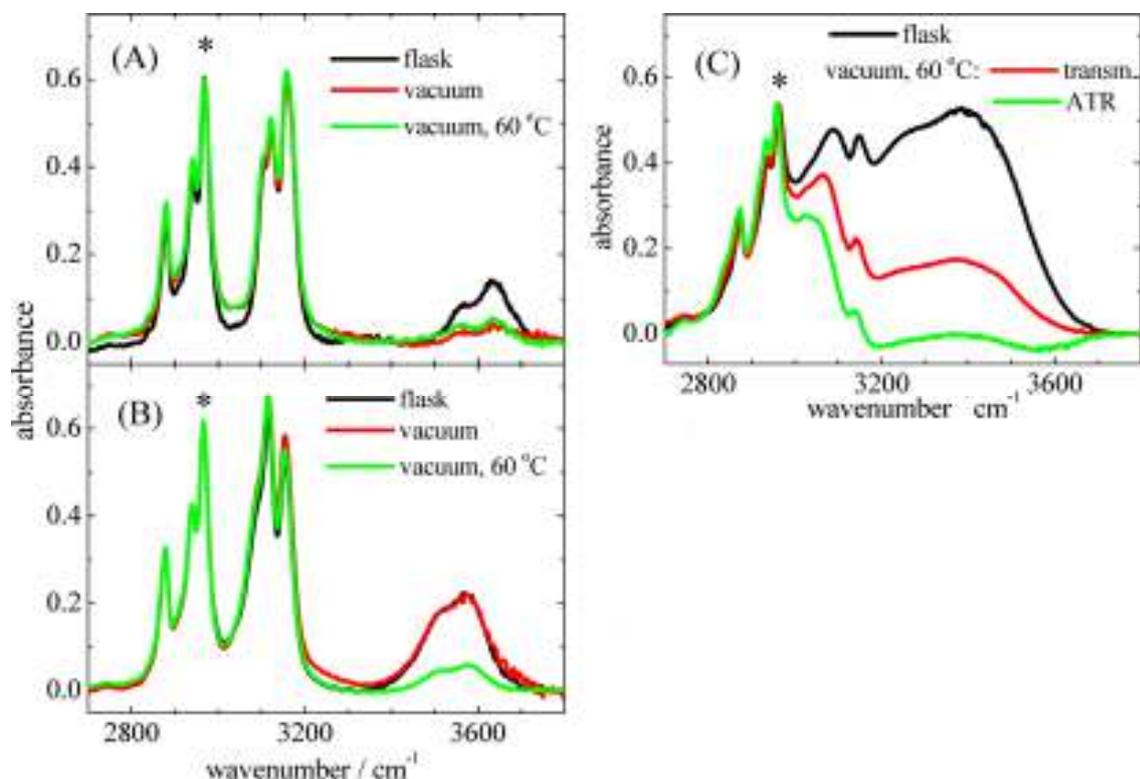


Figure 2.4 Spectres IR de (A) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, (B) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ et (C) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ avant et après les processus de séchage montrant la gamme spectrale des bandes d'eau ($3400\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$). L'astérisque dans chaque panneau marque la bande de liquide ionique utilisée pour normaliser les intensités IR dans la gamme spectrale représentée sur la figure. (C) compare également les mesures de transmission (rouge) et ATR (vert) des spectres IR du même échantillon de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CH}_3\text{COO}]$ après le processus de séchage. (Réf 14,19)

2.3 Spectroscopie vibrationnelle des liquides ioniques purs dans la gamme moyenne fréquence

2.3.1 Fréquences vibrationnelles des anions

2.3.1.1 Petits anions symétriques

La spectroscopie vibrationnelle est utilisée depuis longtemps pour l'étude (à haute température) des sels fondus d'anions inorganiques polyatomiques, dont certains sont des espèces courantes dans les liquides ioniques. L'affectation fiable des fréquences vibrationnelles est nécessaire afin d'utiliser les spectroscopies IR et Raman comme outils utiles pour distinguer les conformations moléculaires, les interactions intermoléculaires, les

liaisons hydrogène, etc. Les structures très symétriques des anions inorganiques permettent l'affectation des fréquences de vibration plus directes par rapport aux liquides ioniques formant des anions organiques. Il y a des connaissances accumulées sur la façon dont les fréquences vibrationnelles des anions dépendent de la charge et de la taille des cations, de la transition de phase solide-liquide, de la température et de la dilution dans les solvants de différentes constantes diélectriques. La fréquence vibrationnelle du mouvement d'élongation de l'anion simple diminue lorsque le cation est remplacé par un autre ayant un pouvoir de polarisation inférieur (c'est-à-dire, le rapport entre la charge et le rayon ionique du cation) [20]. Le fait même que les fréquences vibrationnelles des anions augmentent avec la force de l'interaction avec le cation souligne le rôle joué par les forces répulsives à courte portée sur l'oscillateur de la sonde [20]. Comme les liquides ioniques sont habituellement constitués de cations organiques volumineux, le mode d'élongation des anions est attendu à une fréquence plus basse que celle des sels fondus à base des cations alcalins. Prenons exemple, la fréquence vibrationnelle du mode d'élongation totalement symétrique de l'anion nitrate, $\nu_s(\text{NO}_3)$, dans les nitrates alcalins fondus (à $T \sim 400^\circ \text{C}$) présente un important déplacement vers le bas de 1067 à 1043 cm^{-1} lorsque le contre-ion est modifié suivant la séquence de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ [21]. En conséquence, le mode $\nu_s(\text{NO}_3)$ est observé à 1041 cm^{-1} dans $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$ fondu à 313 K. Un effet analogue du pouvoir de polarisation cationique est trouvé dans le mode d'élongation νCN de $[\text{SCN}]^-$ dans LiSCN fondu, NaSCN et KSCN , $\nu(\text{CN})$ suit les tendances 2083, 2074 et 2068 cm^{-1} . Après des années, *Chabanel et al.* [22] ont affirmé que les cations fortement polarisants stabilisent les orbitales σ de l'anion. Cet effet de renforcement du lien CN est partiellement contrebalancé par l'effet de la résonance des structures, $^- \text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \leftrightarrow [\text{S}=\text{C}=\text{N}]^-$, qui ramollit la liaison CN et devient prédominante à mesure que le cation est plus grand. En conséquence, le mode $\nu(\text{CN})$ est observé à 2054 cm^{-1} dans le liquide ionique $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{SCN}]$. Étant donné qu'il existe une vaste littérature rapportant des fréquences de vibration pour des anions simples avec différents contre-ions dans des phases solides ou liquides [23], à titre de référence les valeurs effectivement observées pour certains anions hautement symétriques dans des LIs à base des cations $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ ou $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ sont collectées dans le tableau 2.1 ci-dessous. Ce tableau présente des fréquences fondamentales de certains anions hautement symétriques utilisés couramment dans les liquides ioniques.

^a Les valeurs $\nu(\text{cm}^{-1})$ correspondent aux fréquences observées dans les spectres IR et Raman à la température ambiante pour les liquides ioniques avec le cation $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ pour les anions $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{PF}_6]^-$, le cation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ pour les anions cyanates. ν , stretch; δ , bend; γ ,

out-of-plane; s, symmetric; as, antisymmetric; w, weak; m, medium; s, strong; v, very. ^b
Inactif selon la symétrie des espèces isolées.

Tableau 2.1 Fréquences vibrationnelles pour certains anions symétriques couramment utilisés dans des liquides ioniques ^a

[NO ₃] ⁻			[BF ₄] ⁻			[PF ₆] ⁻		
IR	Raman	D _{3h}	IR	Raman	T _d	IR	Raman	O _h
1346 vs		v _{as} (E')	1062 vs		v _{as} (F ₂)	843 vs	864 w ^b	v _{as} (F _{1u})
1041 w ^b	1041 vs	vs(A ₁)	764 m ^b	764 vs	vs(A ₁)	741 m ^b	740 vs	vs(A _{1g})
830 m		γ(A ₂ '')	522 m	521 w	δ(F ₂)	565 w ^b	568 m	v(E _g)
708 w	706 m	δ(E')		352 w	δ(E)	558 s	560 w ^b	δ(F _{1u})
						.470 w ^b	471 m	δ(F _{2g})

[SCN] ⁻			[N(CN) ₂] ⁻			[C(CN) ₃] ⁻		
IR	Raman	C _{∞v}	IR	Raman	C _{2v}	IR	Raman	D _{3h}
2056 vs	2054 s	v(CN)(Σ ⁺)	2192 s	2192 s	v _s (C≡N)(A ₁)	2209 vw ^b	2209 vs	v _s (C≡N)(A ₁)
737 w	738 m	v(CS)(Σ ⁺)	2133 vs	2133 w	v _{as} (C≡N)(B ₂)	2165 vs	2163 s	v _{as} (C≡N)(E')
471 w		δ(Π)	1309 s		v _{as} (N-C)(B ₂)	1257 m	1257 m	δ((CN)C(CN)) + v(C-CN)(E')
			904 w	904 w	v _s (N-C)(A ₁)	647 w ^b	646 m	v _s (C-C)(A ₁)
				666 m	δ(CNC)(A ₁)	563 s	565 w ^b	δ(CCN)(A ₂ '')
			524 w ^b		γ _s (N-C≡N)(A ₂)		483 w	δ(CCN)(E'')
			508 w		γ _{as} (N-C≡N)(B ₁)			
			496 w		δ _{as} (N-C≡N)(B ₂)			

[B(CN) ₄] ⁻		
IR	Raman	T _d
	2223 vs	v _s (C≡N)(A ₁)
2223 m		v _{as} (C≡N)(F ₂)
938 s		v(B-C)(F ₂)
	521 w	δ(BCN)(E)
496 m		δ(BCN)(F ₂)
	483 m	v(B(CN) ₄)(A ₁)

Les considérations de symétrie sont plus faciles à appliquer pour les vibrations d'anions inorganiques relativement rigides que pour les cations complexes de liquides ioniques. La spectroscopie vibrationnelle est un outil puissant pour distinguer la présence d'espèces anioniques complexes au début de la période des liquides ioniques fortement hygroscopiques basés sur le mélange AlCl₃ et le chlorure de cations organiques. En utilisant la spectroscopie Raman, le groupe *Takahashi et al.* [24] ont montré que dans la solution basique de AlCl₃ / [C₂C₁im] Cl, x(AlCl₃) = 0,54, les espèces anioniques dominantes sont [AlCl₄]⁻ appartenant au groupe des points T_d, alors que dans une solution acide, x(AlCl₃) = 0,67, l'espèce dominante est [Al₂Cl₇]⁻ appartenant au groupe C₂ (les acides fondus contiennent AlCl₃ : sel organique, dont le rapport molaire est supérieur à 1). Un autre groupe de chercheurs, *Grondin et al.* [25] ont suggéré que la symétrie octaédrique de l'anion [PF₆]⁻ est perturbée dans le liquide ionique [C₄C₁im] [PF₆] puisque le mode d'élongation totalement symétrique (A_{1g}), qui est inactif dans IR sur la base du point du groupe O_h de l'anion isolé [PF₆]⁻, est effectivement observé dans le spectre IR. Un effet analogue a été trouvé par *Katsyuba et al.* [26] qui ont

observé la bande $[\text{BF}_4]^-$ correspondante au mode $\nu_s(A_1)$ dans le spectre IR de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.5, qui compare les spectres IR et Raman de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ dans la gamme où le mode totalement symétrique des anions est observé.

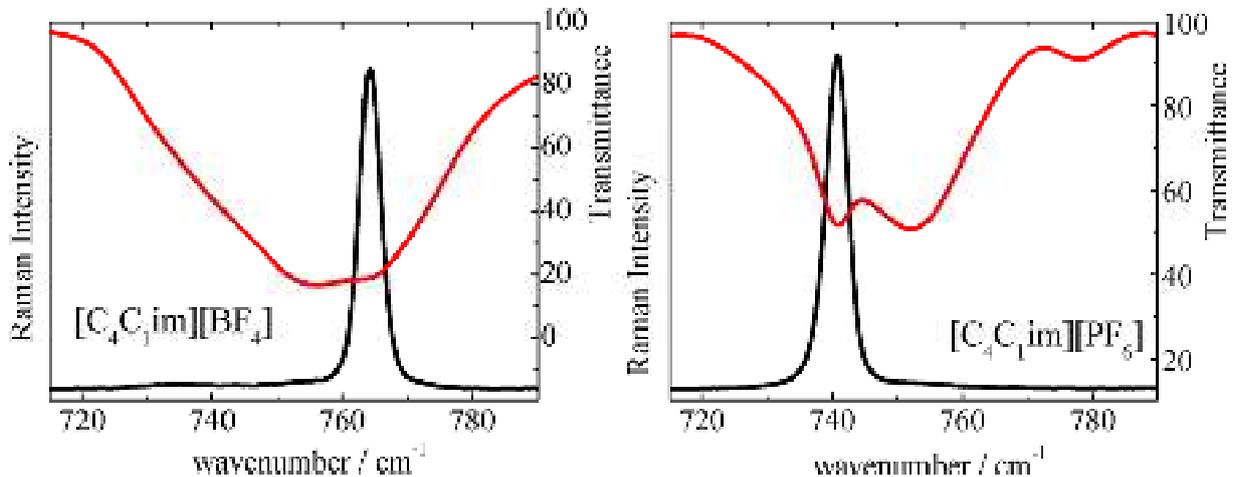


Figure 2.5 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ (à gauche) et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ (à droite) à température ambiante dans la gamme du mode d'élongation totalement symétrique de l'anion. (Réf 25,26)

L'effet environnemental sur la symétrie des anions est un problème en spectroscopie vibrationnelle des sels fondus [20], le nitrate étant certainement l'anion le plus étudié [21, 27,28]. L'évidence expérimentale de la perturbation de la symétrie D_{3h} de $[\text{NO}_3]^-$ est la bande IR des $\nu_s(A_1')$ ou la bande Raman du mode $\gamma(A_2'')$ et la division de $\nu_{as}(E')$ due à la dégénérescence. La scission de $\nu_{as}(E')$ est vue dans le LiNO_3 fondu mais pas dans les sels fondus : NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 et CsNO_3 . Ces effets de phase condensée dans les vibrations $[\text{NO}_3]^-$ pourraient être compris sur la base d'un appariement ionique relativement fort conduisant à une symétrie C_{2v} lorsque le cation possède un haut pouvoir polarisant. Pour les cations moins polarisants, on considère que la symétrie D_{3h} de $[\text{NO}_3]^-$ est conservée, mais les effets environnementaux sont suffisants pour décomposer les règles de sélection du nitrate isolé. En conséquence, le tableau 2.1 indique que le mode $\nu_s(A_1')$ est observé comme une bande faible dans le spectre IR de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$. Dans le cas de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, même si $\nu_s(A_{1g})$ est observé dans le spectre IR, aucune augmentation de la dégénérescence des bandes anioniques n'a été observée dans les spectres IR et Raman [25]. *Grondin et al.* [25] ont donc proposé que $[\text{PF}_6]^-$ conserve une symétrie quasi-octaédrique dans le liquide ionique. Ils ont trouvé le mode $\nu_{as}(F_2)$ de $[\text{BF}_4]^-$ en tant que bande large avec un maximum de 1062 cm^{-1} dans le spectre IR de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$. En revanche, *Holomb et al.* [29] ont constaté que le mode

$\nu_{\text{as}} (F_2)$ se divise en trois pics (1015, 1033 et 1045 cm^{-1}) dans le spectre IR de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{[BF}_4\text{]^-}$. Dans le spectre Raman de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{[BF}_4\text{]^-}$ une bande trouvée à 493 cm^{-1} , qui peut être le résultat de la division du mode de déformation 'bending' F_2 de $[\text{BF}_4\text{]^-}$ [30]. Cette assignation est confirmée par des calculs ab initio effectués dans ce travail (Niveau de théorie MP2, ensemble de base aug-cc-pVDZ) pour un anion $[\text{BF}_4\text{]^-}$ sous la perturbation d'une charge positive externe. La réduction de symétrie n'est pas le seul effet de phase condensée conduisant à l'activité IR ou Raman d'une vibration, autrement inactive selon le groupe de points de la molécule isolée. La contribution dite induite par interaction au dipôle moléculaire ou à la polarisabilité ajoute un mécanisme supplémentaire de fluctuation de propriétés électriques au-delà de la dynamique vibrationnelle et de la rotation de la molécule sonde. Le disulfure de carbone liquide (CS_2) est un exemple bien connu d'effet d'interaction- induction contribuant aux spectres de vibration [31-33]: les modes de déformation doublement dégénérés et d'élongation antisymétrique, qui sont inactifs en Raman pour une molécule CS_2 isolée, deviennent actifs en spectre Raman de la phase liquide. L'empreinte supplémentaire de l'effet induit par l'interaction est une longue queue exponentielle, $e^{-\omega/\Delta}$ où Δ est un paramètre dans une bande Raman correspondant à un mode normal qui est permis par la symétrie de la molécule isolée [31,32]. Des champs de force intramoléculaires classiques pour calculer les fréquences de vibration sont disponibles pour certains anions formant des liquides ioniques (par exemple, $[\text{NO}_3\text{]}^-$ [28], $[\text{SCN}]^-$ [34], et $[\text{C}(\text{CN})_3\text{]}^-$ [35]). D'autre part, les structures moléculaires complexes des ions impliqués dans les liquides ioniques invitent la chimie quantique comme l'approche la plus appropriée pour calculer les fréquences de vibration. *Hipps et Aplin* [35] représentent les vibrations de $[\text{C}(\text{CN})_3\text{]}^-$ dans le sel de potassium par un champ de force quadratique avec des constantes de force pour les coordonnées internes des déplacements et les angles des connexions à partir des calculs ab initio. La distance carbone-carbone et la constante de force obtenue pour $[\text{C}(\text{CN})_3\text{]}^-$ sont similaires aux valeurs pour le benzène, indiquant une stabilisation par résonance élevée dans $[\text{C}(\text{CN})_3\text{]}^-$. Ils ont trouvé des bandes à 1231 et 1230 cm^{-1} respectivement dans les spectres IR et Raman pour $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{C}(\text{CN})_3]$. Conformément à l'affectation suggérée par *Hipps et Aplin* pour des sels plus simples de $[\text{C}(\text{CN})_3]$, il s'agit d'une bande de combinaison intensifiée par la résonance de Fermi avec le mode E' fondamental observé à 1257 cm^{-1} dans les spectres IR et Raman de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{[C}(\text{CN})_3\text{]^-}$. L'occurrence de cette résonance de Fermi a été confirmée par des calculs anharmoniques ab initio d'un anion isolé $[\text{C}(\text{CN})_3\text{]}^-$ effectué dans ce travail (niveau théorique de MP2 / VPT2, ensemble de base d'aug cc VDZ). Le calcul a montré que la bande de 1230 cm^{-1} est la combinaison de modes $A_1'\delta$ (CCN) et E' $\nu_s(\text{C}-\text{CN})$ calculés respectivement à 606 et

641cm^{-1} . La fréquence vibrationnelle du mode d'élongation CN totalement symétrique diminue selon la séquence $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ et $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ à mesure que la délocalisation électronique augmente respectivement de 2223 , 2209 , et 2192 cm^{-1} , dans les liquides ioniques avec le même cation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ (voir figure 2.6) [36].

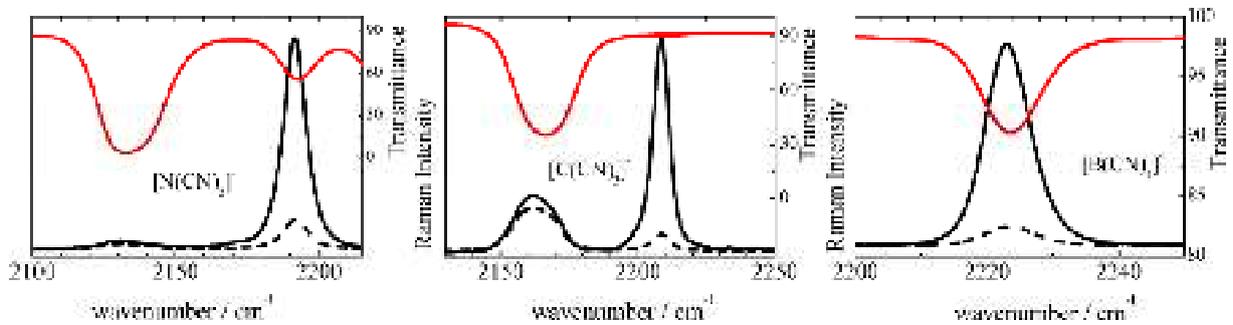


Figure 2.6 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir; trait plein, polarisé; ligne pointillée, dépolarisé) des liquides ioniques $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ (gauche), $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ (milieu) et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (droite) à température ambiante. (Réf 37)

Dans une étude par spectroscopie IR de solides $[\text{NH}_4][\text{N}(\text{CN})_2]$, *Sprague et al.* [37] ont attribué le mode non symétrique $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$ à une fréquence plus élevée que le mode totalement symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$. C'est une règle de base dans la spectroscopie vibrationnelle en attribuant l'élongation non symétrique à une fréquence supérieure à l'élongation totalement symétrique d'une fraction donnée. Le contraire est vrai pour $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ et $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, les spectres IR, polarisés et Raman dépolarisés présentés dans la figure 2.6 pour $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{C}(\text{CN})_3]$ dans la gamme spectrale couvrant les modes $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$ supportent l'attribution. L'analyse cristallographique [38] de $\text{Li}[\text{N}(\text{CN})_2]$ montre que la longueur de la liaison N–C (131 pm) se situe entre les valeurs typiques des liaisons simples et doubles, alors que la longueur de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ (116 pm) est comprise entre les « double et triple » liaisons. Par conséquent, *Reckeweg et al.* [38] ont conclu que la structure électronique est mieux représentée par la résonance hybride $\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{N}$ plutôt que $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$. Sur la base de cette résonance, il est raisonnable qu'une vibration ait moins d'énergie lorsque les deux fractions CN oscillent de manière antisymétrique. Le spectre IR de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2]$ présente une autre bande à 2227 cm^{-1} (juste en dehors de la fenêtre spectrale représentée dans la figure 2.6), qui a été affectée [39] à une bande de combinaison des modes $\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{C})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C})$ dont la fréquence est décalée et l'intensité est améliorée en raison de la résonance de Fermi avec le mode fondamental $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$. Dans le cas de $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, le Raman actif $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ et l'IR actif $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ sont observés dans la même fréquence [40].

2.3.1.2 Anions fluorés plus complexes

Le bis-(trifluorométhanesulfonyl) imide, $[\text{NTf}_2]^-$ ou $[\text{TFSI}]^-$, est l'un des anions les plus populaires, il produit des sels à bas point de fusion lorsqu'il est associé à la majorité des cations organiques courants. L'assignation des fréquences de vibration de $[\text{NTf}_2]^-$ a posé un problème dans la littérature, car le sel de lithium $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ est couramment utilisé dans les électrolytes polymères. A cet effet, *Rey et al.* [41] ont fourni une analyse détaillée des modes normaux de cet anion $[\text{NTf}_2]^-$ sur la base des calculs de chimie quantique pour son conformère C_2 . De l'autre côté, une étude spectroscopique IR et Raman, menée par *Herstedt et al.* [42], qui ont pu distinguer les bandes caractéristiques des deux conformères C_2 et C_1 de $[\text{NTf}_2]^-$ respectivement appelés transoïdes et cisoïdes, dans les solutions de $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ dans les éthers $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, où $n = 1, 2, 3$ et 4 . Un tableau complet des fréquences vibrationnelles expérimentales et calculées, les constantes de force internes et la distribution d'énergie potentielle de $[\text{NTf}_2]^-$ des modes normaux peuvent être trouvées dans ces articles [41,42]. Certaines bandes attribuées aux vibrations $[\text{NTf}_2]^-$ observées dans les spectres IR et Raman d'un liquide ionique typique, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, sont indiquées sur la figure 2.7.

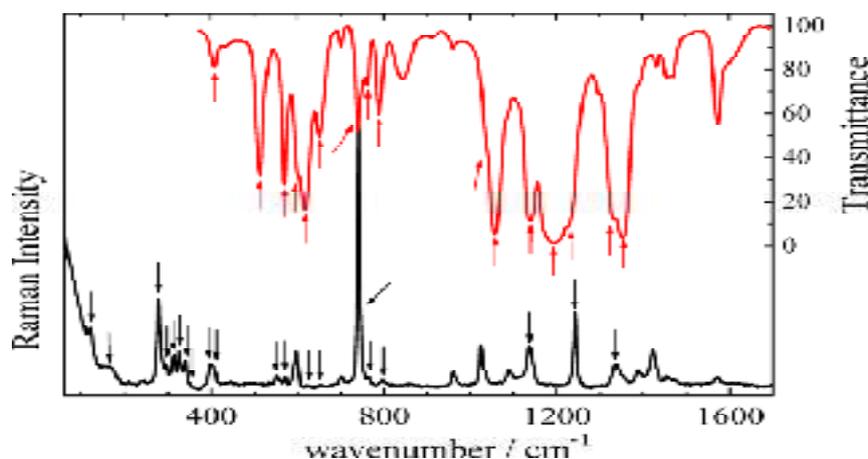


Figure 2.7 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ à température ambiante. Certaines bandes attribuées aux modes normaux de $[\text{NTf}_2]^-$ sont indiquées par des flèches. (Réf 42)

Des tableaux contenant les fréquences de vibration $[\text{NTf}_2]^-$ sont disponibles dans la plupart des papiers [41-53], mais les valeurs dépendent fortement du contre-ion, de l'état physique du LI et du solvant. Ainsi, le tableau 2.2 répertorie les valeurs réelles observées dans $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ à température ambiante. Les vecteurs propres des modes normaux $[\text{NTf}_2]^-$ présentent alors un motif complexe impliquant des déplacements de nombreux atomes [42] de sorte que l'attribution dans le tableau 2.2 n'est qu'une simplification de la distribution

d'énergie potentielle parmi les différentes coordonnées internes données dans la référence 41. Il ressort clairement de la figure 2.9 que le spectre Raman de $[C_2C_1im][NTf_2]$ est dominé par des bandes anioniques en raison de la grande fluctuation de la polarisabilité résultant des vibrations anioniques. Les bandes restantes affectées au cation sont facilement identifiées par comparaison avec le spectre d'un équivalent anionique atomique (par exemple, $[C_2C_1im][Cl]$). Une application réussie de la spectroscopie Raman révèle la coexistence des conformères transoïdes et cisoïdes $[NTf_2]^-$ dans la phase liquide normale des liquides ioniques. Les liquides ioniques dans lesquels ils ont trouvé des conformères $[NTf_2]^-$ par spectroscopie vibrationnelle comprennent des systèmes basés sur des dérivés de l'imidazolium [49, 54,55], du pyrrolidinium [56,57] (dérivés protiques ou non prototiques de ces cations) [46,48], pipéridinium [50] et ammonium [52, 53,58]. Les calculs de chimie quantique indiquent que les gammes spectrales $260-370\text{ cm}^{-1}$ et $620-660\text{ cm}^{-1}$ sont bien adaptées à la recherche de bandes caractérisant la conformation transoïde ou la conformation cisoïde.

Tableau 2.2 Fréquences vibrationnelles pour certains anions fluorés couramment utilisés dans des liquides ioniques ^a

IR	$[NTf_2]^-$		$[N(SO_2F)_2]^-$		$[CF_3SO_3]^-$			
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman		
	120	t (CF ₃)		291	τ(SO ₂ F)	210	ρ (CF ₃)	
	165			326	δ _{op} (SO ₂ F)	312		
	278	ρ (CF ₃)		359	δ _{op} (SO ₂ F)	348	ρ (SO ₃)	
	297		454	456	δ _{sci} (SOF) + δ(OSNSO)	518	518	δ _{as} (SO ₃)
	313	ρ (SO ₂)	482	482	δ _{sci} (SOF) + δ _{op} (SO ₂ F)	573	573	δ _{as} (CF ₃)
	326	ρ (SO ₂)	524	524	δ _{sci} (SO ₂) + ν(SF)	638	640	δ _s (SO ₃)
	340	τ (SO ₂)	572	568	δ _{ip} (O ₂ SNSO ₂) + ν(SF) + δ _{ip} (SO ₂ F)	755	755	δ _s (CF ₃)
	351	τ (SO ₂)	725	727	δ _{sci} (SO ₂) + ν(SF) + δ _{sci} (SNS)	1031	1034	ν _s (SO ₃)
	397	ω (SO ₂)	831	831	ν(SF) + ρ(SO ₂) + νs(SNS)	1162	1167	ν _{as} (CF ₃)
408	404	ω (SO ₂)	1218	1218	ν _s (SO ₂)	1225	1226	ν _s (SO ₃)
514			1365	1365	ν _{as} (SO ₂)	1261	1259	ν _{as} (SO ₃)
	551	δ _s (SO ₂)	1383	1380	ν _{as} (SO ₂)	1281	1281	ν _{as} (SO ₃)
571	571	δ _{as} (CF ₃)		1388	ν _{as} (SO ₂)			
602	590	δ _{as, ip} (SO ₂)						
619	623	δ _{as, op} (SO ₂)						
651	650	δ(SNS)						
741	741	ν _s (SNS)						
762	764	ν _s (SNS)						
790	796	ν(CS)						
1058								
1139	1136	ν _{s, ip} (SO ₂)						
1195								
1231								
	1243	ν _s (CF ₃)						
1333	1337	ν _{as, op} (SO ₂)						
1352	1353							

^a Les valeurs ν (cm⁻¹) correspondent aux fréquences observées dans les spectres IR et Raman à la température ambiante pour les liquides ioniques avec le cation $[C_2C_1im]^+$ pour les anions $[NTf_2]^-$ et $[N(SO_2F)_2]^-$ et le $[C_4C_1im]^+$ pour $[CF_3SO_3]^-$. ν, stretch; δ, bend; δ_{sci}, scissoring; ω, wagging; τ, twisting; ρ, rocking; t, torsion; s, symmetric; as, antisymmetric; ip, in plane; et op, out-of-plane.

Ces gammes spectrales du spectre Raman de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ sont mises en évidence dans la figure 2.8. L'antisymétrie du SO_2 avec le mode déformation hors plan $\delta_{\text{as,op}}(\text{SO}_2)$ à 623 cm^{-1} caractérise le conformère transoïde, tandis que le S-N-S en déformation à 650 cm^{-1} caractérise le conformère cisoïde. Ce sont des bandes Raman très faibles, de sorte que la gamme $260\text{-}370 \text{ cm}^{-1}$ est plus appropriée pour identifier la conformation $[\text{NTf}_2]^-$. En particulier, le basculement de SO_2 à 326 cm^{-1} est caractéristique du conformère cisoïde. Les affectations de chimie quantique présentées dans la figure 2.8 sont prises en charge par des changements spectraux remarquables enfin observées dans les phases cristallines, car les bandes appartenant à un conformère donné pourraient être absentes. La suite des transitions de phase des liquides ioniques par spectroscopie vibrationnelle sera discutée ultérieurement. La bande Raman la plus intense à 741 cm^{-1} , correspond à un mode normal dans lequel l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ respire dans son ensemble, présente une forme de bande asymétrique qui a été également attribuée aux conformères transoïdes et cisoïdes, donnant deux composantes avec une petite différence de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ [46]. D'un autre côté, la bande $[\text{NTf}_2]^-$ à 741 cm^{-1} est très sensible à la coordination aux petits cations de pouvoir polarisant fort.

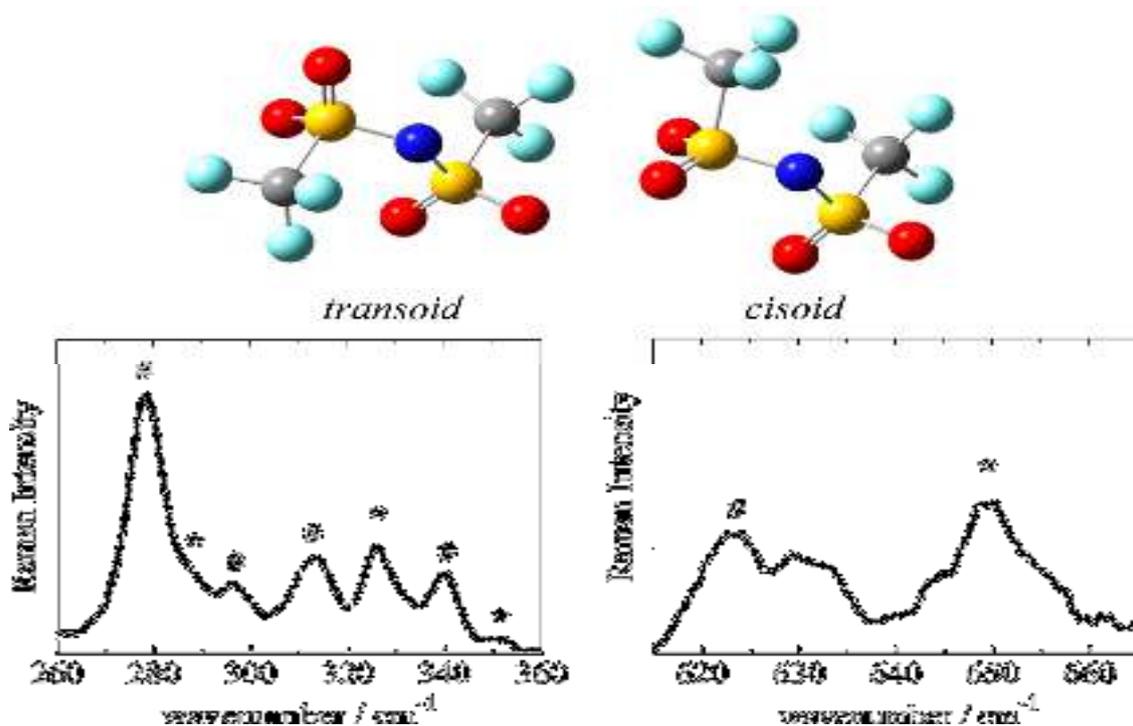


Figure 2.8 Spectre Raman de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ dans les gammes spectrales couvrant les caractéristiques des bandes de $[\text{NTf}_2]^-$ dans les conformations transoïdes (marquées #) et cisoïdes (marquées *). Des structures optimisées de conformères transoïdes et cisoïdes de $[\text{NTf}_2]^-$ sont montrées. (Réf 46)

L'anion de bis (fluorosulfonyl) imide étroitement apparenté, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$, présente également un équilibre entre les conformères C_1 et C_2 dans les liquides ioniques. À cet égard, *Fujii et al.* [59] ont discuté l'empreinte de l'équilibre conformationnel de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$ dans les spectres vibrationnels de liquides ioniques contenant les cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium [59] et N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium [60]. En outre, la figure 2.9 montre les spectres vibrationnels de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ avec les bandes anioniques indiquées par des flèches. L'assignation des modes normaux de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$ n'a pas été fournie dans les références 59 et 60, mais elle est disponible dans les travaux de *Matsumoto et al* [61]. concernant le polymorphisme dans les cristaux de sels Na^+ , K^+ et Cs^+ de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$.

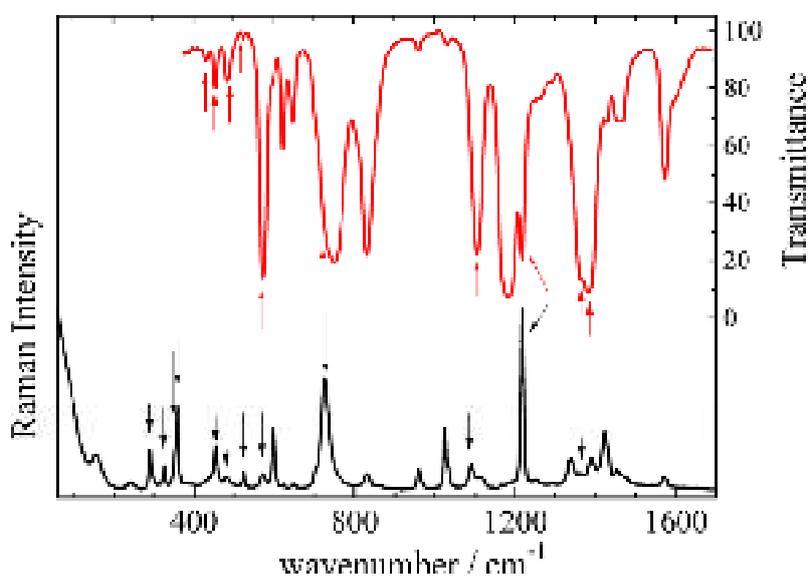


Figure 2.9 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ à température ambiante. Certaines bandes attribuées aux modes normaux $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$ sont indiquées par des flèches. (Réf 59)

Sur la base des calculs de chimie quantique au niveau théorique DFT / B3LYP, *Fujii et al.* [59,60] ont proposé que les bandes Raman du spectre de phase $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$ dans la gamme spectrale de $250\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ soient asymétriques en raison de la présence des deux conformères $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$. Les bandes observées dans la figure 2.10 à 291 , 326 et 359 cm^{-1} dans le spectre Raman de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ correspondent à une déformation hors-plan du SO_2F pour le conformère cisoïde ou SO_2F en torsion pour le conformère transoïde, le basculement de SO_2 pour le conformère cisoïde ou la déformation hors plan du SO_2F pour le conformère transoïde, et la déformation dans le plan ' δ_{ip} ' du SO_2F pour un conformère cisoïde ou une déformation hors-plan ' δ_{op} ' de SO_2F pour le conformère transoïde, respectivement [61].

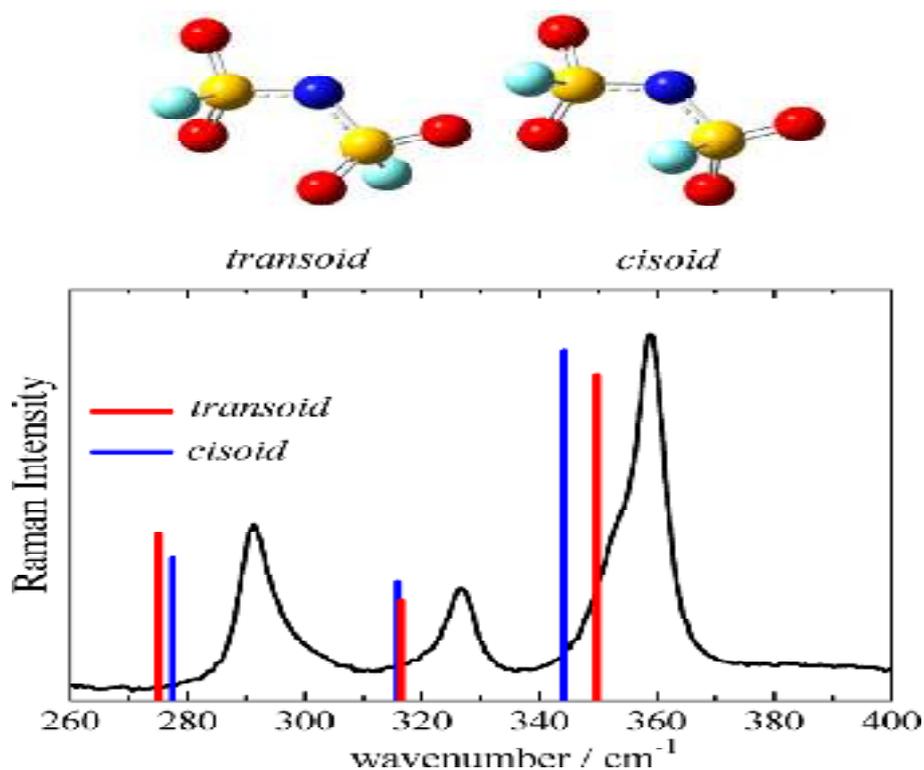


Figure 2.10 Spectre Raman de $[C_2C_1im][N(SO_2F)_2]$ à température ambiante. Les fréquences vibrationnelles et les intensités relatives des bandes Raman calculées par le niveau théorique DFT/B3LYP sont indiquées pour la conformation de $[N(SO_2F)_2]^-$ en C_1 (cisoïdes, lignes bleues) et C_2 (transoïdes, lignes rouges). Les structures optimisées des conformères transoïdes et cisoïdes de $[N(SO_2F)_2]^-$ sont montrées. (Réf 60)

Les fréquences calculées pour chaque conformère $[N(SO_2F)_2]^-$ sont relativement proches, de sorte que l'évidence expérimentale plus forte en faveur de l'équilibre conformationnel dans le liquide ionique est la dépendance de la température du modèle spectral [59, 60,62]. Les intensités relatives des composants appartenant au conformère transoïde diminuent en augmentant la température, fournissant un support aux calculs ce qui indique que transoïde est le conformère à énergie inférieure entre eux [59, 60]. Dans un travail original, Giffin *et al.* [63] ont préparé des liquides ioniques à base de pyrrolidinium avec un anion dont la structure moléculaire nommée (fluorosulfonyl) (trifluorométhanesulfonyl) imide $[N(SO_2F)(CF_3SO_2)]^-$ se situe entre $[NTf_2]^-$ et $[N(SO_2F)_2]^-$. La bande Raman la plus intense de $[N(SO_2F)(CF_3SO_2)]^-$ à 730 cm^{-1} est la contrepartie de la bande caractéristique due aux modes de dilatation et de contraction de $[NTf_2]^-$. Ces chercheurs [63] ont souligné que cette bande de $[N(SO_2F)(CF_3SO_2)]^-$ est plus large que la bande analogue de $[NTf_2]^-$ propre à la distribution de

trois 'rotamères' de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$. Les auteurs de la référence 63 ont fourni un tableau des fréquences vibrationnelles expérimentales et calculées et une affectation en mode normal pour les différents conformères de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$, mais le chevauchement des bandes dans la gamme spectrale $280\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ implique que la distinction de la présence des conformères de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$ par spectroscopie Raman est une tâche plus difficile que celle des conformères $[\text{NTf}_2]^-$.

L'anion trifluorométhanesulfonate (triflate), $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, a fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie vibrationnelle, car il a été largement utilisé dans les électrolytes polymères [64-67]. Un problème récurrent dans ces travaux est de dévoiler, à partir du décalage de fréquence et de la séparation de bande, l'appariement ionique entre $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ et les cations alcalins. Ici encore, les fréquences vibrationnelles de certains modes normaux dépendent beaucoup du pouvoir polarisant du cation. Par exemple, les $\delta_s(\text{CF}_3)$ et les $\nu_s(\text{SO}_3)$ sont observés respectivement à 755 et 1034 cm^{-1} , dans le spectre Raman de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$. Ces fréquences sont proches des valeurs de l'anion $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ "libre" dans la solution de 2-méthyltétrahydrofurane [68], alors que ces modes sont observés à 767 et 1053 cm^{-1} pour $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ dans les agrégats avec le cation Li^+ fortement polarisant. Dans une étude de chimie quantique de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ coordonné à Li^+ , *Geji et al.* [69] ont calculé la distribution d'énergie potentielle des modes normaux parmi les coordonnées internes de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$. En plus, *Huang et al.* [68] ont comparé la nature des modes normaux de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ libre et coordonné au lithium. La distribution d'énergie potentielle indique des modes normaux moins délocalisés pour $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ que $[\text{NTf}_2]^-$ ou $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$, comme on peut s'attendre de la structure électronique de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$. Comme les fréquences de vibration $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ sont très sensibles à l'environnement local rencontré par l'anion [70-73], la figure 2.11 montre les spectres IR et Raman du liquide ionique à base de $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ commun. Les fréquences vibrationnelles appartenant aux modes normaux $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ observés dans les spectres de $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ sont énumérées dans le tableau 2.2. Dans le contexte des liquides ioniques, les assignations sont disponibles à partir des travaux précédents sur les électrolytes polymères et reconsidéré par *Schwenzer et al.* [74]. Une particularité d'une étude publiée par *Akai et al.* [75] est l'enregistrement du spectre IR de la paire ionique après évaporation de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ et son piégeage dans une matrice de néon cryogénique. Les bandes dans le spectre IR de la matrice isolée, la paire ionique devient beaucoup plus nette que le spectre de la phase liquide normale illustré dans la figure 2.11. Cela a permis une comparaison fine entre les fréquences expérimentales et calculées au niveau théorique DFT /

B3LYP pour deux arrangements différents de la paire $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ [75]. Le spectre IR expérimental isolé de la matrice de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ est plus cohérent avec un arrangement local dans lequel les groupes SO_3 de l'anion pointent vers l'atome C_2 du cation avec cinq liaisons hydrogène cation-anion [75].

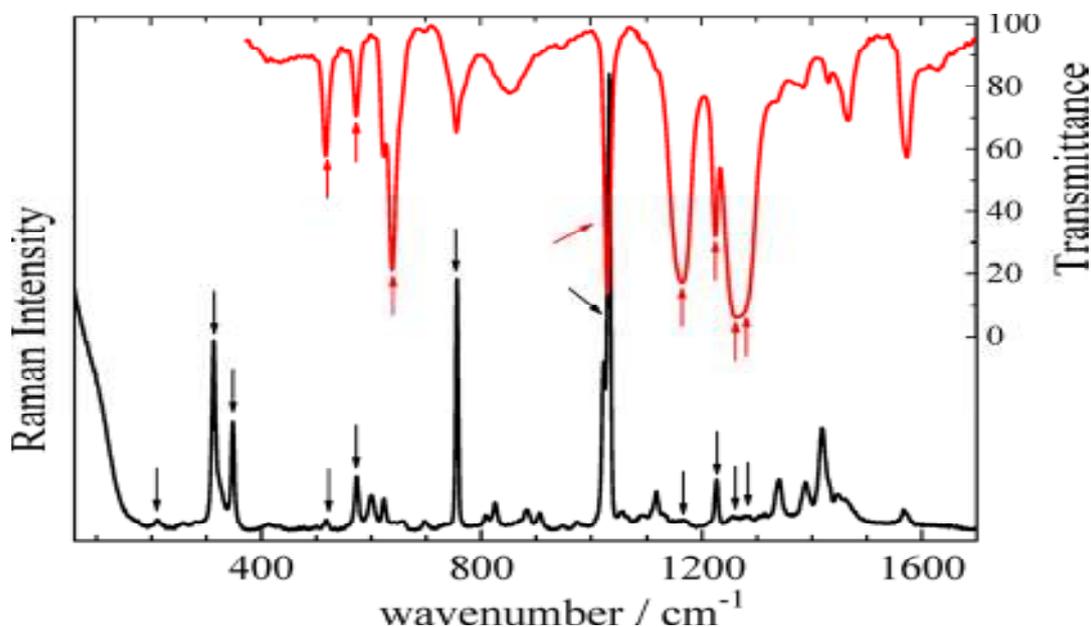


Figure 2.11 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et spectres Raman de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (noir) à température ambiante. Certains groupes attribués à $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ les modes normaux sont indiqués par des flèches. (Réf 68)

Dans une étude IR et Raman par *Mao et Damodaran* [76] et dans une autre étude IR de *Voroshylova et al.* [77], les vibrations du tri- (pentafluoroéthyl) - trifluorophosphate, nommé $[\text{FAP}]^-$, dans le liquide ionique $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ ont été discutées. Ces deux travaux fournissent une liste complète des fréquences observées de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ et des affectations basées sur la distribution d'énergie potentielle des modes normaux calculés pour la paire ionique au niveau de la théorie DFT / B3LY. En ce qui concerne les bandes appartenant aux modes normaux $[\text{FAP}]^-$, il existe des désaccords sur les affectations proposées dans ces travaux. Par exemple, *Mao et Damodaran* [76] ont affecté la bande intense IR à 1209 cm^{-1} au mode $\nu(\text{CC})$ par, tandis que, *Voroshylova et al.* [77] ont affecté la même bande à $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_2)$. Deux isomères de $[\text{FAP}]^-$ sont possibles, méridionaux et faciaux, chacun avec plusieurs conformères. Les calculs théoriques de *Voroshylova et al.* [77] ont indiqué des bandes IR à 800 et $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des isomères méridionaux et faciaux, respectivement, et du mélange de conformères anioniques dans $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$.

2.3.2 Fréquences Vibrationnelles des Cations

2.3.2.1 Imidazolium

Les vibrations des cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium ont été discutées plus en détail que d'autres cations formant des liquides ioniques. L'affectation des fréquences de vibration a été effectuée à l'aide de calculs de chimie quantique pour les paires de cations ou d'ions isolés. *Berg* [78] a utilisé le niveau de théorie MP2 pour calculer les fréquences vibrationnelles de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ avec deux conformations différentes de la chaîne butyle. D'autres travaux ont utilisé un niveau théorique DFT / B3LYP avec un ensemble de base typique pour calculer les fréquences de vibration est, par exemple 6-31⁺⁺ G (d, p). Plusieurs publications ont apparu dans ce contexte, par exemple *Dhumal et al.* [49] ont utilisé DFT / B3LYP pour des ions isolés et paires ioniques de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ et $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, *Talaty et al.* [79] pour les paires ioniques de $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, les auteurs *Heimer et al.* [30] pour $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$, $n = 2, 3$, et 4, et enfin *Katsyuba et al.* [26] pour $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$. Une fois que les fréquences harmoniques découlent de ces calculs standards, des facteurs d'échelle sont nécessaires pour obtenir un accord entre les données calculées et les données expérimentales. *Grondin et al.* [25] ont calculé des fréquences harmoniques et aussi anharmoniques de $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$ et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ en utilisant la méthode perturbatrice du second ordre proposée par *Barone* [79,80] afin d'éviter de tels facteurs d'échelle des fréquences harmoniques.

De longs tableaux de fréquences vibrationnelles calculées pour les cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium sont disponibles dans ces articles. La composition des modes normaux est naturellement compliquée du fait de la structure électronique des cations imidazolium. De plus, l'inspection visuelle des vecteurs propres sur un écran d'ordinateur implique que la description de la même coordonnée normale peut varier d'un auteur à l'autre. Pour cette raison, *Grondin et al.* [25] ont fourni la distribution de l'énergie potentielle permettant une affectation plus rigoureuse des modes normaux en termes de coordonnées internes. Dans ce qui suit, nous distinguerons trois gammes spectrales dans les spectres vibrationnelles des cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium. La gamme de hautes fréquences, 2800-3200 cm^{-1} , présente un motif complexe de bandes superposées propres à plusieurs modes d'élongation C-H. La gamme 800-1600 cm^{-1} comprend des bandes caractéristiques de vibrations du cycle imidazolium. La gamme de 400-800 cm^{-1} , qui contient également des vibrations du cycle, est intéressante, car elle permet de mieux comprendre les conformations des chaînes alkyles.

La figure 2.12 montre les spectres IR et Raman de $[C_4C_1im][Br]$ et de $[C_6C_1im][Br]$ dans la gamme spectrale couvrant les vibrations des cycles imidazolium. (Il y a aussi des vibrations des cycles hors plan à moins de $600-650\text{ cm}^{-1}$). Il ressort clairement de cette figure que les spectres de vibration dans cette gamme sont essentiellement les mêmes quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle. Le tableau 2.3 illustre les différentes manières dont les auteurs décrivent la nature des vibrations des bandes marquées dans les spectres Raman de 1 à 5.

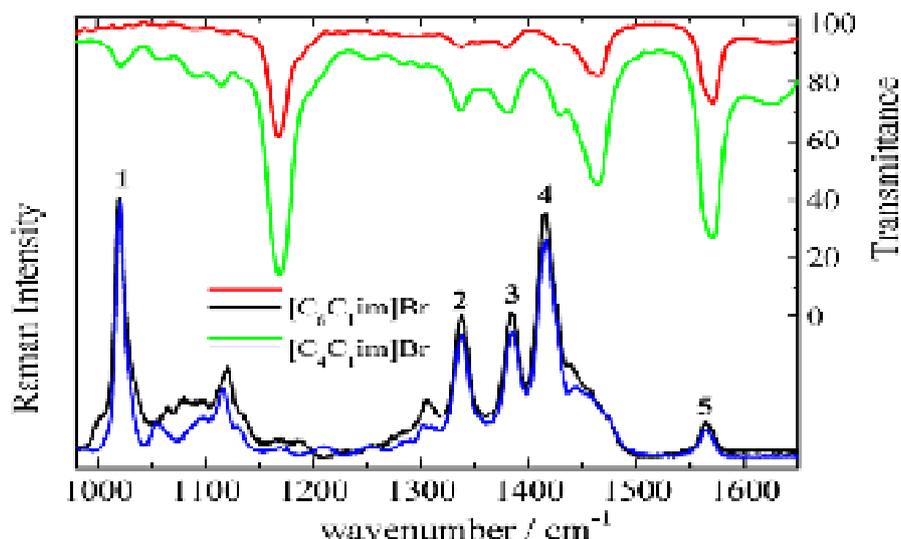


Figure 2.12 Spectres IR et Raman dans la gamme $1000-1600\text{ cm}^{-1}$ de $[C_4C_1im][Br]$ (vert et bleu) et $[C_6C_1im][Br]$ (rouge et noir) en phase liquide à température ambiante. Le tableau 2.3 donne l'affectation des bandes Raman marquées 1-5. (Réf 25)

Tableau 2.3 Assignation selon différents auteurs pour certaines vibrations caractéristiques du cycle imidazolium numérotées comme montré sur la Figure 2.12^a
^a ν , stretch; δ , bend; ρ , rocking; s , symmetric; as , antisymmetric; ip , in plane.

#	IR	Raman	Affectation
1	1021	1021	ref 25: $\nu(CN_{ring}) + \delta(CNC_{ring}) + \delta(CH)$ ref 30: $\nu_{ring, ip, s}$ ref 26: breathing + $\nu(N-CH_2) + \nu(N-CH_3)$
2	1337	1337	ref 25: $\nu_{ip}(C_{(2)}H_3N) + \nu_{ip}(CN_{ring}) + w(CH_2)$ ref 53: $\nu[CN-CH_3(N)] + \nu[CN-CH_2(N)] + \nu_{ring, ip, s}$ ref 26: breathing + $\nu(N-CH_2) + \nu(N-CH_3)$
3	1378	1385	ref 25: $\nu_{as}(C_{(2,4)}N) + \delta(CH) + \delta_s(CH_3)$ ref 30: $\delta_s[HCH-CH_3(N)] + \nu[CN-CH_2(N)] + \nu_{ring, ip, s}$ ref 26: $\nu_{as}(C_{(2)}N_{(1)}C_{(5)}) + \delta_s(CH_3)$
4		1416	ref 25: $\nu_{as}(C_{(2,5)}N) + \delta(CH_2) + \delta(C_{(2,4,5)}H) + \nu(C_{(2)}N)$ ref 53: $\nu_{ring, ip, s} + \nu[CN-CH_2(N)] + \delta_s[HCH\text{ butyl}]$ ref 26: $\nu_{ring} + \delta(CH_2)$
5	1568	1564	ref 25: $\nu(C_{(2)}N) + \delta(CH) + \nu(CCring)$ ref 30: $\nu_{ring, ip, as} + \nu[CN-CH_2(N)] + \nu[CN-CH_3(N)]$ ref 26: $\nu_{as}(N_{(1)}C_{(2)}N_{(3)}) + r(C_{(2)}-H)$

L'élongation des liaisons C–H des cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium peut être séparée en deux groupes de bandes: 2800- 3000 cm^{-1} , appartenant aux modes CH des chaînes alkyles attachées au cycle imidazolium, et 3000-3200 cm^{-1} , appartenant à CH du cycle imidazolium. La figure 2.13 montre pour $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ une telle séparation de deux groupes de bandes de modes d'élongation CH, et la comparaison faite dans cette figure illustre la présence bien connue dans cette gamme spectrale d'interactions ioniques: les modes d'élongation des noyaux imidazolium CH se déplacent vers des nombres d'ondes plus faibles pour les liquides ioniques contenant des anions à interactions plus fortes [26,49,81,82]. En outre, la bande à $\sim 3115 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre IR de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ est beaucoup plus large que $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, ce qui suggère une liaison hydrogène plus forte dans le premier LI. Les vibrations du cycle hors plan à l'intérieur de 700-900 cm^{-1} sont également sensibles à la force des interactions anion-cation, se déplaçant vers un nombre d'onde inférieur avec une basicité anionique croissante. L'utilisation de ces vibrations γ (CH) comme sondes d'interactions ioniques est mieux réalisée avec la spectroscopie IR que Raman en raison d'une activité IR plus élevée. La figure 2.13 illustre également une dépendance anionique plus forte pour les cycles CH que les modes d'élongation alkyle CH, comme on peut s'y attendre d'après l'emplacement préféré des anions autour de la tête polaire imidazolium. En outre, la caractéristique à double pic observée dans la gamme de 3100 à 3200 cm^{-1} est généralement attribuée à l'élongation de $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ (composante basse fréquence) et de $\text{C}_{(4),(5)}\text{-H}$ (composante haute fréquence). Cette interprétation est appuyée par des calculs de chimie quantique de paires ioniques [26,30, 49, 81,82] mettant l'anion devant les atomes $\text{C}_{(2)}$ ou $\text{C}_{(4),(5)}$ du cycle imidazolium. Ces résultats sont considérés comme évidence en faveur de la liaison hydrogène anion-cation, la disposition $\text{C}_{(2)}\text{-H}\cdots\text{A}^-$ étant préférée à $\text{C}_{(4),(5)}\text{-H}\cdots\text{A}^-$.

Les travaux de Lassègues et al. [83] ont touché le fond du sujet vers l'interprétation de cette gamme spectrale en termes de différentes forces entre les liaisons hydrogène $\text{C}_{(2)}\text{-H}\cdots\text{A}^-$ et $\text{C}_{(4),(5)}\text{-H}\cdots\text{A}^-$. Ces auteurs affirment que la caractéristique à deux pics au-dessus de 3100 cm^{-1} est plutôt une résonance de Fermi, résultant du mélange des états des vibrations fondamentales des cycles de CH avec des harmoniques et des combinaisons de modes de cycle dont les transitions fondamentales sont observées dans la gamme 1550-1585 cm^{-1} (voir Figure 2.12). Ces auteurs ont fondé leur interprétation par la substitution isotopique de chaque atome d'hydrogène lié au cycle afin de faire disparaître la gamme spectrale de 3100-3200 cm^{-1} , laissant l'élongation C-D correspondante dans la gamme de 2300-2400 cm^{-1} .

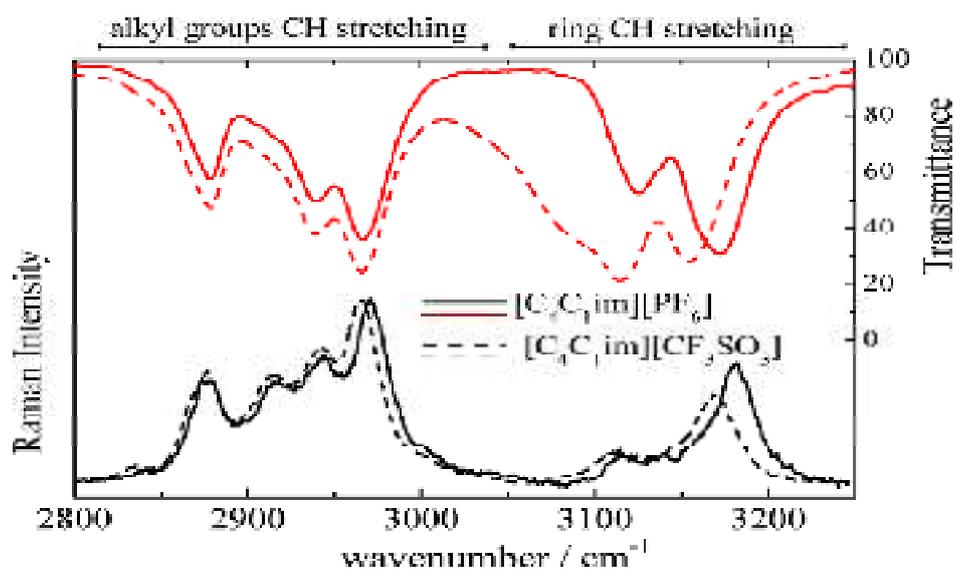


Figure 2.13 Spectres IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) dans la gamme d'élongation CH de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ (lignes pleines) et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (lignes pointillées) à température ambiante. (Réf 83)

Conformément à leur proposition, la bande à $\sim 3170 \text{ cm}^{-1}$ (voir Figure 2.13) comprend toutes les vibrations $\text{C}_{(2),(4),(5)}-\text{H}$ et la bande à $\sim 3115 \text{ cm}^{-1}$ est constituée de bandes harmoniques et de combinaisons de modes de cycle améliorées par la résonance de Fermi. L'affectation alternative proposée par *Lassègues et al.* [83] a suscité un vif débat dans la littérature [84,85] proposant qu'il n'y a pas besoin de liaisons hydrogène anion-cation pour expliquer les spectres vibrationnels, $\text{C}_{(2)}-\text{H}$ étant un site interagissant plus fort que $\text{C}_{(4),(5)}-\text{H}$. Dans le même contexte, *Wulf et al.* [85] ont renforcé le point de vue habituel avec d'autres calculs de chimie quantique montrant que les modes $\text{C}_{(2)}-\text{H}$ sont toujours obtenus à une fréquence inférieure à celle des modes $\text{C}_{(4),(5)}-\text{H}$ dans de nombreuses paires d'ions. Cependant, les anions cyanates choisis par *Wulf et al.* [85] sont des espèces fortement interactives, tandis que *Lassègues et al.* [84] rappellent que leur interprétation concerne les liquides ioniques à base d'imidazolium contenant d'anions moins coordinants (par exemple, $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{PF}_6]^-$). Néanmoins, il existe un consensus sur le fait que les anions fortement coordonnés décalent les modes d'élongation CH vers le nombre d'onde inférieur, même si l'attribution définitive de cette gamme spectrale est une question ouverte dans la spectroscopie vibrationnelle des liquides ioniques à base d'imidazolium. Indépendamment de l'attribution des spectres de vibration, la nature de la liaison hydrogène entre les cations imidazolium et les anions est un problème plus délicat [86].

La spectroscopie vibrationnelle est un outil puissant pour révéler les conformations moléculaires dans les liquides ioniques. Des études dans ce sens ont suivi la découverte du polymorphisme cristallin dans $[C_4C_1im][Cl]$ par *Hayashi et al.* [87] & *Holbrey et al.* [88]. Ces auteurs ont conclu par la diffraction des rayons X que $[C_4C_1im][Cl]$ forme deux phases cristallines différant par la conformation de la chaîne butyle. Dans ce sens, *Hayashi et al.* [87] ont trouvé que ces polymorphes présentaient des profils différents dans la gamme 500-800 cm^{-1} du spectre Raman, où un groupe de bandes (625, 730 et 790 cm^{-1}) et (500, 600 et 700 cm^{-1}) est caractéristique de chaque cristal. Toutes ces bandes apparaissent dans le spectre Raman de la phase liquide de $[C_4C_1im][Cl]$, de sorte que l'on conclut qu'il y a un mélange de conformères dans le liquide ionique [87, 89,90]. D'autre part, *Hamaguchi et Ozawa* [91] ont passé dans une revue leurs premières études de spectroscopie Raman sur les changements conformationnels de $[C_nC_1im]^+$ dans les liquides ioniques avec Cl^- , Br^- , I^- , $[BF_4]^-$ et $[PF_6]^-$. Dans une revue précédente, *Berg* [78] a proposé une analyse détaillée de la manière dont la conformation de la chaîne alkyle de $[C_nC_1im]^+$ ajoute des empreintes digitales dans les spectres Raman des liquides ioniques. Un travail très détaillé récemment publié par *Endo et al.* [92] concernant les calculs DFT de la flexibilité conformationnelle et des fréquences vibrationnelles des cations formant des liquides ioniques typiques (imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et pipéridinium). Il convient de noter que cette question a été abordée principalement par spectroscopie Raman, car les caractéristiques indiquant la conformation $[C_nC_1im]^+$ ne sont pas si évidentes dans le spectre IR [29]. La figure 2.14 illustre la gamme de fréquences présentant des bandes caractérisant les conformations anti-anti (AA, 620 et 735 cm^{-1}) et gauche-anti (GA, 600 et 697 cm^{-1}) de $[C_4C_1im]^+$. Les calculs de chimie quantique montrent que ces bandes appartiennent à des déformations de cycle couplées à des mouvements de balancement CH_2 [78, 91], de sorte que la fréquence vibrationnelle réelle est sensible à la conformation de la chaîne butyle. Comme souligné par *Berg* [78], la figure 2.14 montre également un mélange de gauche et d'anti conformères dans la chaîne alkyle longue du cation $[C_6C_1im]^+$. Dans une autre étude, *Kiefer et Pye* [93] ont signalé la présence d'autres bandes de trois conformères de $[C_6C_1im]^+$ dans $[C_6C_1im][HSO_4]$, par exemple, modes de déformation dans la gamme 340-510 cm^{-1} et modes d'élongation C-C dans la gamme 900-1100 cm^{-1}

Neuf conformères de $[C_4C_1im]^+$ ont des énergies relatives calculées par des méthodes de chimie quantique [94,95]. Dans un réexamen du spectre Raman de $[C_4C_1im][BF_4]$, *Holomb et al.* [29] ont pu distinguer quatre conformères (GG, GA, TA et AA) coexistant en phase liquide en considérant des bandes supplémentaires couvrant une gamme spectrale plus large

(200-1200 cm^{-1}). D'autres études réalisées par *Umebayashi et al.* [95], *Katayanagi et al.* [96] & *Singh et al.* [97] concentrées sur la dépendance anionique des intensités relatives des bandes de 600 et 620 cm^{-1} . Le rapport des intensités I_{600} / I_{620} augmente dans la séquence $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] \text{I}$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] \text{Br}$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}] \text{Cl}$, de sorte que l'on conclut que la conformation gauche est stabilisée en interaction plus forte pour des anions d'halogénure. A ce sujet, *Umebayashi et al.* [98] & *Lassègues et al.* [55] ont montré que les conformères $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ avec la chaîne éthylique plane ou non plane peuvent être distingués par des bandes caractéristiques dans la gamme spectrale de 200-500 cm^{-1} du spectre Raman.

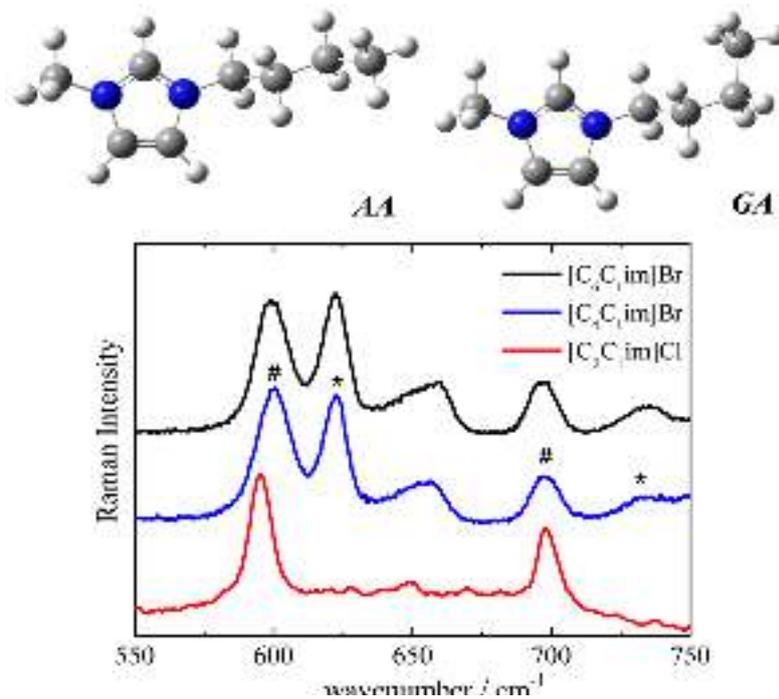


Figure 2.14 Spectres Raman de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ (bleu) et $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ (noir) dans la phase liquide à température ambiante. A des fins de comparaison, le spectre Raman de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ (rouge) à $T = 360 \text{ K}$ est montré. Les bandes marquées * (620 et 735 cm^{-1} dans $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$) caractérisent le conformère AA ; les bandes marquées # (600 et 697 cm^{-1} dans $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$) caractérisent le conformère GA. Les structures optimisées des conformères AA et GA sont présentées. (Réf : 97,98)

La figure 2.15 montre cette gamme spectrale du spectre Raman de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ avec la présence des bandes proposées par ces auteurs de la conformation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$. *Endo et Nishikawa* [99] ont trouvé deux isomères (symétriques et asymétriques) du cation 1-isopropyl-3-méthylimidazolium dans les liquides ioniques $[i\text{-C}_3\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ et $[i\text{-C}_3\text{C}_1\text{im}]\text{I}$. Les bandes Raman affectées pour la conformation symétrique de $[i\text{-C}_3\text{C}_1\text{im}]^+$ sont trouvées à ~ 315 et 688 cm^{-1} et pour la conformation asymétrique à ~ 340 et 699 cm^{-1} [99]. Le diagramme spectral des spectres Raman des liquides ioniques peut devenir très différent après la transition de phase lorsque certaines bandes caractérisant un mélange de conformères dans la phase liquide sont absentes dans la phase cristalline. Au dessous, on va discuter de l'utilisation de la spectroscopie vibrationnelle pour étudier la transition de phase des liquides ioniques.

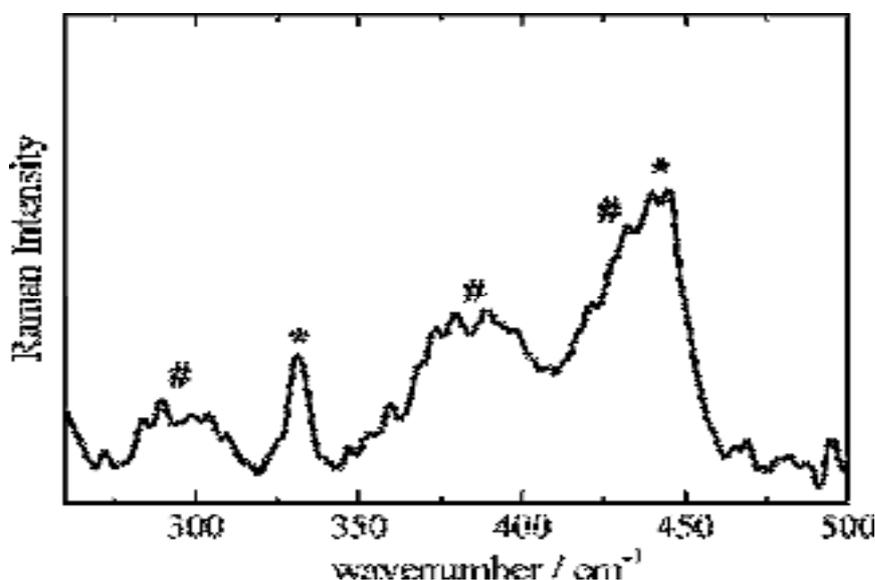


Figure 2.15 Spectre Raman de $[C_2C_1im][Cl]$ à $T = 360$ K. Les bandes marquées * appartiennent au conformère planaire, alors que les bandes marquées # appartiennent au conformère non planaire. (Réf 99)

La méthylation en position $C_{(2)}$ des cations imidazolium, conduisant à $[C_nC_1C_1im]^+$, bloque le site le plus important pour la liaison hydrogène $C-H \cdots A^-$. Malgré l'élimination de ce site pour la formation d'une liaison hydrogène, pour un anion donné, le liquide ionique basé sur $[C_nC_1C_1im]^+$ est plus visqueux que son homologue $[C_nC_1im]^+$. La raison de cet effet n'est pas entièrement comprise et des différentes explications ont été proposées [100-103]. En ce qui concerne la spectroscopie vibrationnelle, la différence la plus significative entre $[C_nC_1im]^+$ et $[C_nC_1C_1im]^+$ est observée dans la gamme spectrale des vibrations du cycle. *Noack et al.* [104] ont discuté des spectres IR et Raman de liquides ioniques à base de $[C_nC_1im]^+$ et $[C_nC_1C_1im]^+$, $n = 2$ et 4 , avec l'anion $[NTf_2]^-$. La figure 2.16 compare les spectres vibrationnels de $[C_4C_1im][NTf_2]$ et $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$. En prenant la bande $[NTf_2]^-$ marquée d'un astérisque sur la figure 2.16 comme motif d'intensité, il est remarquable de constater la force de la bande Raman de $[C_4C_1C_1im]^+$ à 1515 cm^{-1} . La figure 2.17 montre les déplacements atomiques calculés dans ce travail au niveau de la théorie DFT / B3LY pour deux modes normaux, compte tenu des nouvelles caractéristiques spectrales des spectres IR (1540 cm^{-1}) et Raman (1515 cm^{-1}) de $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$.

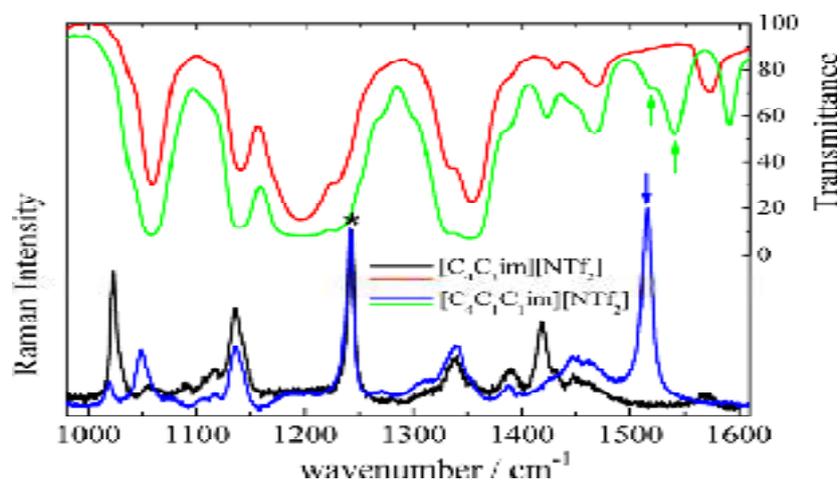


Figure 2.16 Spectres IR et Raman de [C₄C₁C₁im][NTf₂] (lignes verte et bleue) et [C₄C₁im][NTf₂] (lignes rouge et noire) à température ambiante. La bande marquée d'un astérisque est affectée à un mode normal d'anion. Les bandes marquées par des flèches (Raman, 1515 cm⁻¹, IR, 1540 cm⁻¹) appartenant à [C₄C₁C₁im]⁺ ont les déplacements atomiques des modes normaux correspondants illustrés dans la figure 2.17. (Réf 104,105)

La petite masse d'hydrogène implique de grands déplacements d'atomes d'hydrogène dans les vecteurs propres présentés dans la figure 2.17. Cependant, en termes de distribution d'énergie potentielle calculée avec le programme VEDA [105], la bande [C₄C₁C₁im]⁺ IR à 1540 cm⁻¹ implique principalement l'élongation de liaisons N₍₁₎-C₍₂₎ et N₍₃₎-C₍₂₎ (29 %) et la déformation du groupe méthyle et l'angle C₍₅₎-N₍₃₎-C₍₂₎ (23 %). La bande Raman à 1515 cm⁻¹ implique l'élongation des liaisons C₍₂₎-CH₃, C₍₄₎-C₍₅₎ et N₍₁₎-C₍₂₎ (54%) et la déformation de l'angle N₍₁₎-C₍₂₎-N₍₃₎ (13%). *Hunt et al.* [106] ont montré que la structure électronique des cations imidazolium est mieux représentée par la double liaison C₍₄₎=C₍₅₎ et la délocalisation dans les liaisons N₍₁₎-C₍₂₎-N₍₃₎ du cycle [106].

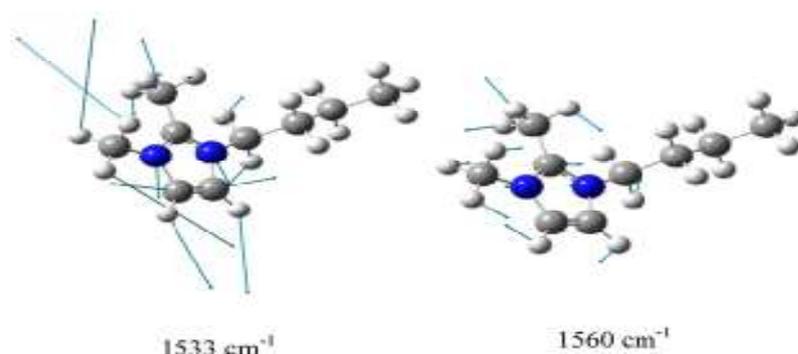


Figure 2.17 Déplacement atomique des deux modes normaux de [C₄C₁C₁im]⁺ calculé au niveau théorique DFT/B3LYP pour le cation isolé. Les fréquences vibrationnelles harmoniques calculées à 1533 et 1560 cm⁻¹ correspondent à des bandes expérimentales à 1515 et 1540 cm⁻¹, respectivement, de [C₄C₁C₁im][NTf₂] (bandes marquées par les flèches sur la figure 2.16). (Réf 105,106)

Par conséquent, la bande Raman de 1515 cm^{-1} de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$ est très intense en raison des vibrations des fractions $\text{N}_{(1)} - \text{C}_{(2)} - \text{N}_{(3)}$ et $\text{C}_{(2)} - \text{CH}_3$ avec une grande fluctuation de polarisabilité. *Endo et al.* [107] ont discuté l'effet de la méthylation de la position $\text{C}_{(2)}$ sur les gammes spectrales des modes d'élongation C–H et de la gamme $550\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Les fréquences Raman des modes d'élongation $\text{C}_{(4),(5)}\text{-H}$ changent lorsque $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ est remplacé par $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$, le passage au nombre d'onde plus bas lorsque le contre-ion est Cl^- , Br^- ou I^- et au nombre d'onde supérieur lorsque le contre-ion est $[\text{BF}_4]^-$ ou $[\text{PF}_6]^-$. Les intensités relatives des bandes qui caractérisent les conformères AA et GA (voir figure 2.14 ci-dessus) changent en allant de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ à $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$. Ces résultats ont été considérés comme la conséquence de la disposition locale des anions autour de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$ être différent de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ [107].

Des travaux moins nombreux ont été consacrés à l'attribution détaillée des fréquences vibrationnelles des liquides ioniques protiques à base de l'imidazolium (c'est-à-dire le monoalkylimidazolium avec une liaison N–H libre). *Moschovi et al.* [48] ont discuté les spectres IR et Raman en fonction de la température de $[\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, qui fond à 325 K, où $[\text{C}_1\text{im}]^+$ est le cation 1-H-3-méthylimidazolium. Ces auteurs [48] ont abordé la question des identifications vibrationnelles des conformères de $[\text{NTf}_2]^-$ et l'effet de la liaison hydrogène sur les vibrations N–H et C–H du cycle imidazolium. Ce travail fournit des tableaux complets des fréquences IR et Raman observées et des affectations vibrationnelles pour $[\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. Une différence attendue par rapport aux cations 1,3-dialkylimidazolium est l'apparition du mode d'élongation N–H de $[\text{C}_1\text{im}]^+$ à une fréquence supérieure à celle des modes d'élongation C–H. Le mode ν (N–H) est observé à 3287 cm^{-1} dans le spectre Raman du solide $[\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, devenant une bande très faible à 3281 cm^{-1} lors de la fusion. Le mode ν (N–H) donne des bandes IR intenses dans la phase solide et la phase liquide de $[\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, respectivement à 3271 et 3273 cm^{-1} , bien que plus large dans le liquide [48]. Dans des autres travaux, *Moschovi et al.* [108] sont allés plus loin en rapportant les spectres IR et Raman pour une série de liquides ioniques protiques $[\text{C}_n\text{im}][\text{NTf}_2]$, $n = 0\text{-}12$. Des informations sur la conformation de la chaîne alkyle des cations $[\text{C}_n\text{im}]^+$ ont été obtenues à partir des bandes Raman dans la gamme spectrale $820\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux mouvements de déformation du groupe CH_3 à la fin de la chaîne [108]. Ils ont constaté que les fréquences vibrationnelles des modes d'élongation N–H et C–H dans les $[\text{C}_n\text{im}][\text{NTf}_2]$ protiques [108] et les modes C–H dans les $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ aprotiques [109] diminuent lorsque n augmente, mais ces résultats n'ont pas été considérés comme des signatures de liaison hydrogène anion-

cation plus forte. Ces auteurs ont plutôt considéré le rôle joué par un effet intramoléculaire, c'est-à-dire que la charge positive sur le cycle imidazolium est diminuée par l'effet inductif donneur d'électrons de la chaîne alkyle plus longue, de sorte que la force de l'interaction anion-cation n'augmente pas même si la ségrégation polaire / non polaire devient mieux définie dans les liquides ioniques avec le cation imidazolium de la longue chaîne. Dans un travail ultérieur, *Moschovi et al.* [110] ont fourni des analyses très détaillées et des comparaisons de spectres de vibration pour les liquides ioniques non prototiques, $[C_nC_1im][NTf_2]$ et prototiques, $[C_nim][NTf_2]$. L'insertion d'un groupe fonctionnel dans la chaîne latérale des cations de 1-alkyl-3-méthylimidazolium pourrait donner des liquides ioniques ayant des propriétés améliorées pour certaines tâches spécifiques (par exemple, l'absorption de gaz). Bien que la spectroscopie vibrationnelle soit un outil puissant pour caractériser les interactions moléculaires dans ces solutions, les analyses spectroscopiques détaillées et les assignements de vibrations pour ces dérivés d'imidazolium sont plus rares que les cations du 1-alkyl-3-méthylimidazolium habituels. Une fois que les fréquences vibrationnelles de $[C_nC_1im]^+$ et les anions sont bien établies, la bande la plus importante du groupe fonctionnel ajouté est facilement identifiable. La figure 2.18 montre les structures moléculaires de certains dérivés dont les vibrations caractéristiques sont montrées dans la figure 2.19.

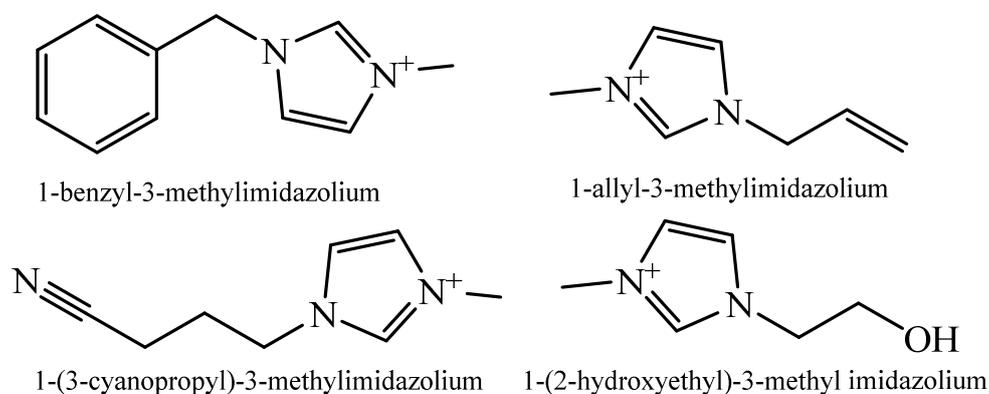


Figure 2.18 Structures moléculaires de certains cations d'imidazolium fonctionnalisés.

Xuan et al. [111] ont étudié le dicyanamide de 1-allyl-3-méthylimidazolium et le chlorure de 1-allyl-3-méthylimidazolium avec des affectations basées sur les distributions d'énergie potentielle des modes normaux calculés pour les paires d'ions au niveau théorique DFT / B3LYP. La figure 2.19A montre les spectres IR et Raman du dicyanamide de 1-allyl-3-méthylimidazolium dans le domaine spectral où le mode d'élongation C=C est observé à 1647 cm^{-1} dans le spectre Raman. *Xu et al.* [112] ont attribué quelques bandes IR de bicarbonate de

1-allyl-3-méthylimidazolium en accord avec l'affectation plus complète de la référence 111. Les calculs de chimie quantique de *Xuan et al.* [111] ont indiqué trois conformères stables du cation 1-allyl-3-méthylimidazolium, mais pas de spectroscopie des indications ont été proposées pour ces conformères. Les travaux de *Shirota et al.* [113] permettent de discuter des spectres de vibration de certains liquides ioniques contenant des cations substitués par fonctionnalisation des groupes benzyle, et sur cette base, *Xue et al.* [114] ont comparé les spectres du 1-benzyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide et d'une solution de benzène dans $[C_1C_1im][NTf_2]$. Cependant, ces travaux ont porté sur la gamme de basses fréquences obtenue par spectroscopie à effet Kerr induite par femtoseconde Raman.

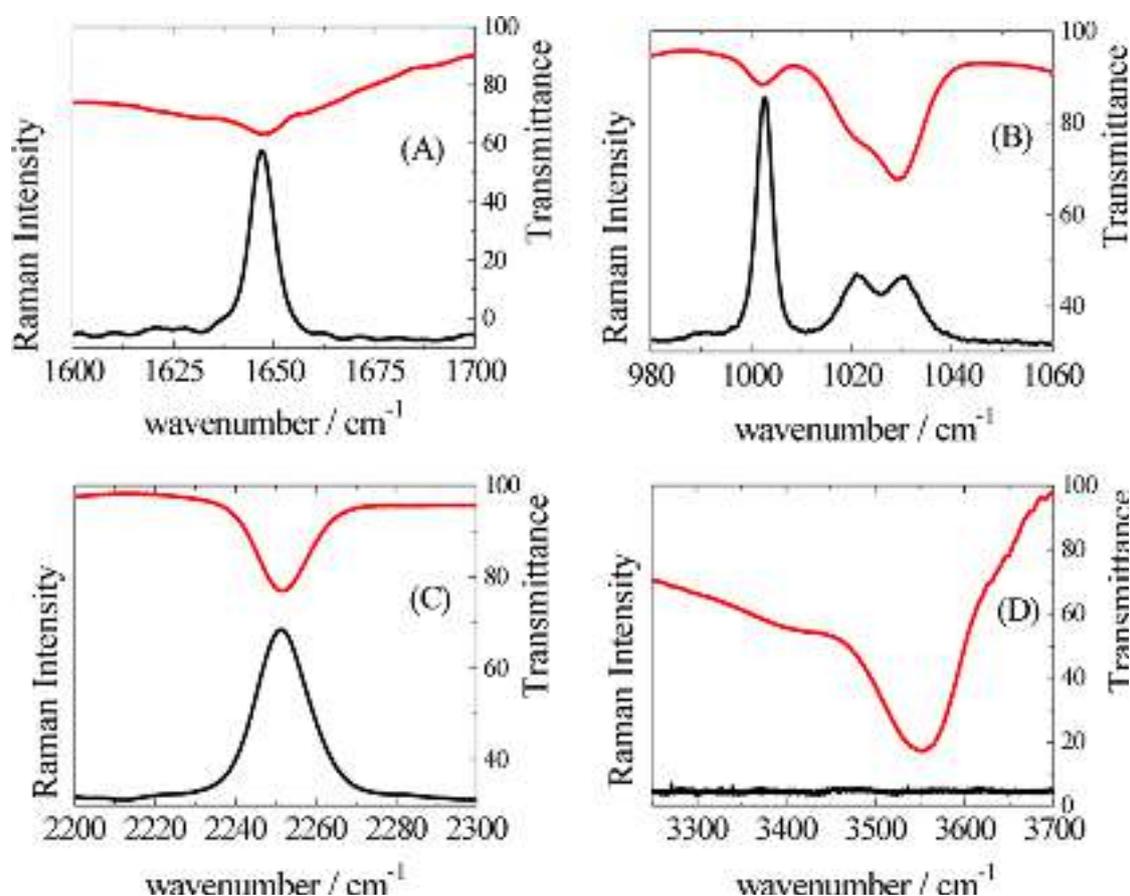


Figure 2.19 Caractéristiques des bandes IR (rouge, échelle de transmittance à droite) et Raman (noir) du (A) dicyanamide de 1-allyl-3-méthylimidazolium, (B) dicyanamide de 1-benzyl-3-méthylimidazolium, (C) bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de 1-(3-cyanopropyl)-3-méthylimidazolium et (D) tétrafluoroborate de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium à température ambiante. (Réf 113, 114, 115, 116)

Cependant, *Shirota et al.* [113] ont fourni les fréquences vibrationnelles observées pour les bandes inférieures à 700 cm^{-1} et ont distingué les vibrations appartenant aux anions ou aux cations. La figure 2.19 B montre une partie des spectres de vibration, y compris la

nouvelle caractéristique la plus présentée du dicyanamide de 1-benzyl-3-méthylimidazolium. La bande nette observée à 1003 cm^{-1} dans le spectre Raman du liquide ionique est la contrepartie du mode respiratoire totalement symétrique du benzène.

Il n'y a toujours pas d'analyse détaillée des spectres de vibration d'un liquide ionique basé sur un cation imidazolium fonctionnalisé par CN. La figure 2.19 C montre la bande caractéristique de la vibration d'élongation de CN dans le bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de 1-(3-cyanopropyl) -3-méthylimidazolium, $[\text{NC}-\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, à température ambiante. La fréquence vibrationnelle du mode $\nu(\text{CN})$ à 2251 cm^{-1} dans $[\text{NC}-\text{C}_3\text{C}_1\text{im}]^+$ se situe à un nombre d'ondes significativement plus élevé que les anions cyanates (voir figure 2.6 et tableau 2.1). La fréquence $\nu(\text{CN})$ dans $[\text{NC}-\text{C}_3\text{C}_1\text{im}]^+$ est en effet proche de la valeur dans liquide moléculaire d'acétonitrile (2253 cm^{-1}).

Dans un autre travail, *Knorr et al.* [115,116] ont discuté de l'effet de la température sur la bande IR correspondant au mode d'élongation O–H du tétrafluoroborate de 1-(2-hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium, $[\text{HOC}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$. La gamme spectrale $\nu(\text{OH})$ est montrée dans la figure 2.19D pour $[\text{HO}-\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ à température ambiante, où la fonctionnalité (caractéristique) forte à $\sim 3552\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre IR appartient au mouvement d'élongation O–H dans O–H \cdots F hydrogène lié à $[\text{BF}_4]^-$. Ces auteurs [115,116] ont trouvé que la queue basse fréquence dans la bande IR augmente en intensité avec la température décroissante, devenant une bande bien résolue à $\sim 3402\text{ cm}^{-1}$ à 233 K. Les chercheurs *Katsyuba et al.* [117] ont observé une bande faible à $\sim 3425\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre IR de $[\text{HO}-\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, et ils l'ont également attribuée à $\nu(\text{OH})$ dans les liaisons hydrogène avec des groupes –OH des cations voisins. La liaison hydrogène entre des espèces de charge similaires a également été suggérée pour le cation de la choline à partir de l'analyse de la région d'élongation O–H des spectres IR de $[\text{Cho}][\text{NTf}_2]$ [118]. Il convient de rappeler que *Knorr et al.* [115, 116,118] ont souligné que ce sont les premières preuves spectroscopiques de ce que *Weinhold et Klein* [119] ont appelé une liaison hydrogène anti-électrostatique (c'est-à-dire une liaison hydrogène entre des ions de même charge).

2.3.2.2 Autres cations

Outre que le fameux cation imidazolium, d'autres cations ont été le sujet de plusieurs travaux de recherche comme l'ammonium, piperidinium, pyridinium, pyrrolidinium, phosphonium, choline...

Références

- [1] Marekha, B. A., Bria, M., Moreau, M., De Waele, I., Miannay, F. A., Smortsova, Y. & Idrissi, A. (2015). Intermolecular interactions in mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium acetate and water: Insights from IR, Raman, NMR spectroscopy and quantum chemistry calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 227-237.
- [2] Buffeteau, T., Grondin, J., & Lassègues, J. C. (2010). Infrared spectroscopy of ionic liquids: quantitative aspects and determination of optical constants. *Applied spectroscopy*, 64(1), 112-119.
- [3] Stuchebyukov, S. D. & Rudoy, V. M. (1997). Attenuated total reflection spectra under conditions of weak absorption: physical nature. *Optics communications*, 140(1-3), 36-40.
- [4] Bertie, J. E., & Michaelian, K. H. (1998). Comparison of infrared and Raman wave numbers of neat molecular liquids: which is the correct infrared wave number to use? *The Journal of chemical physics*, 109(16), 6764-6771.
- [5] Hancer, M., Sperline, R. P., & Miller, J. D. (2000). Anomalous dispersion effects in the IR-ATR spectroscopy of water. *Applied spectroscopy*, 54(1), 138-143.
- [6] Mirabella, F. M. (2006). Principles, theory and practice of internal reflection spectroscopy. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
- [7] Chalmers, J., & Griffiths, P. (2002). *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 5 volumes set. Wiley.
- [8] Bertie, J. E., & Eysel, H. H. (1985). Infrared intensities of liquids I: Determination of infrared optical and dielectric constants by FT-IR using the CIRCLE ATR cell. *Applied Spectroscopy*, 39(3), 392-401.
- [9] Burba, C. M., & Frech, R. (2011). Existence of optical phonons in the room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *The Journal of chemical physics*, 134(13), 134503.
- [10] Burba, C. M., Janzen, J., Butson, E. D., & Coltrain, G. L. (2013). Using FT-IR spectroscopy to measure charge organization in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(29), 8814-8820.
- [11] Burba, C. M., Janzen, J., Butson, E. D., & Coltrain, G. L. (2016). Correction to "using FT-IR spectroscopy to measure charge organization in ionic liquids". *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(14), 3591-3592.
- [12] 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.
- [13] Jacquemin, J., Husson, P., Padua, A. A., & Majer, V. (2006). Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry*, 8(2), 172-180.
- [14] Andanson, J. M., Meng, X., Traïkia, M., & Husson, P. (2016). Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 94, 169-176.
- [15] Fadeeva, T. A., Husson, P., DeVine, J. A., Costa Gomes, M. F., Greenbaum, S. G., & Castner Jr, E. W. (2015). Interactions between water and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids. *The Journal of chemical physics*, 143(6), 064503.
- [16] 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.
- [17] Jeon, Y., Sung, J., Kim, D., Seo, C., Cheong, H., Ouchi, Y., & Hamaguchi, H. O. (2008). Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + water mixtures studied by infrared vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(3), 923-928.
- [18] Gurau, G., Rodríguez, H., Kelley, S. P., Janiczek, P., Kalb, R. S., & Rogers, R. D. (2011). Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1, 3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(50), 12024-12026.
- [19] Thomas, M., Brehm, M., Holloczki, O., Kelemen, Z., Nyulaszi, L., Pasinszki, T., & Kirchner, B. (2014). Simulating the vibrational spectra of ionic liquid systems: 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and its mixtures. *The Journal of chemical physics*, 141(2), 024510.
- [20] Kirillov, S. A. (1998). Interactions and picosecond dynamics in molten salts: a review with comparison to molecular liquids. *Journal of molecular liquids*, 76(1-2), 35-95.
- [21] Janz, G. J., & James, D. W. (1961). Raman spectra and ionic interactions in molten nitrates. *The Journal of Chemical Physics*, 35(2), 739-745.
- [22] Chabanel, M., Bencheikh, A., & Puchalska, D. (1989). Vibrational study of ionic association in aprotic solvents. Part 12. Isothiocyanate M (NCS) complexes of non-transition-metal ions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2193-2197.

- [23] Nyquist, R. A., & Kagel, R. O. (2012). *Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds* (Vol. 4). Academic press.
- [24] Takahashi, S., Curtiss, L. A., Gosztola, D., Koura, N., & Saboungi, M. L. (1995). Molecular orbital calculations and Raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates. *Inorganic Chemistry*, 34(11), 2990-2993.
- [25] Grondin, J., Lassègues, J. C., Cavagnat, D., Buffèteau, T., Johansson, P., & Holomb, R. (2011). Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(4), 733-743.
- [26] Katsyuba, S. A., Dyson, P. J., Vandyukova, E. E., Chernova, A. V., & Vidiš, A. (2004). Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate. *Helvetica Chimica Acta*, 87(10), 2556-2565.
- [27] Janz, G. J., Kozłowski, T. R., & Wait, S. C. (1963). Raman Spectrum and Vibrational Assignment for Molten Thallous Nitrate. *The Journal of Chemical Physics*, 39(7), 1809-1812.
- [28] Wait Jr, S. C., Ward, A. T., & Janz, G. J. (1966). Anion-Cation Interactions in Molten Inorganic Nitrates: Vibrational Analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 45(1), 133-137.
- [29] Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lassegues, J. C., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]). *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(7), 793-805.
- [30] Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of molecular liquids*, 124(1-3), 84-95.
- [31] Hegemann, B., & Jonas, J. (1985). Separation of temperature and density effects on collision-induced Rayleigh and Raman line shapes of liquid carbon disulfide. *The Journal of chemical physics*, 82(7), 2845-2855.
- [32] Madden, P. A., & Tildesley, D. J. (1985). Interaction-induced contributions to Rayleigh and allowed Raman bands: A simulation study of CS₂. *Molecular Physics*, 55(5), 969-998.
- [33] Ikawa, S., & Whalley, E. (1990). Polarized and depolarized Raman spectra of liquid carbon disulfide at 0-10 kbar. 3. Interaction-induced. nu. 2 and. nu. 3 scattering and the fluctuation of the local field. *Journal of Physical Chemistry*, 94(20), 7834-7839.
- [34] Baddiel, C. B., & Janz, G. J. (1964). Molten thiocyanates: Raman spectra and structure. *Transactions of the Faraday Society*, 60, 2009-2012.
- [35] Hips, K. W., & Aplin, A. T. (1985). The tricyanomethanide ion: an infrared, Raman, and tunneling spectroscopy study including isotopic substitution. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(25), 5459-5464.
- [36] Penna, T. C., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2015). Raman band shape analysis of cyanate-anion ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 676-682.
- [37] Sprague, J. W., Grasselli, J. G., & Ritchey, W. M. (1964). The synthesis and infrared and nuclear magnetic resonance spectra of ammonium dicyanamide. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(2), 431-433.
- [38] Reckeweg, O., DiSalvo, F. J., Schulz, A., Blaschkowski, B., Jagiella, S., & Schleid, T. (2014). Synthesis, Crystal Structure, and Vibrational Spectra of the Anhydrous Lithium Dicyanamide Li [N(CN)₂]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(5), 851-855.
- [39] Kiefer, J., Noack, K., Penna, T. C., Ribeiro, M. C., Weber, H., & Kirchner, B. (2017). Vibrational signatures of anionic cyano groups in imidazolium ionic liquids. *Vibrational Spectroscopy*, 91, 141-146.
- [40] Bernhardt, E., Henkel, G., & Willner, H. (2000). Die Tetracyanoborate M[B(CN)₄], M=[Bu₄n]⁺, Ag⁺, K⁺. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 626(2), 560-568.
- [41] Rey, I., Johansson, P., Lindgren, J., Lassegues, J. C., Grondin, J., & Servant, L. (1998). Spectroscopic and theoretical study of (CF₃SO₂)₂N (TFSI) and (CF₃SO₂)₂NH (HTFSI). *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(19), 3249-3258.
- [42] Herstedt, M., Smirnov, M., Johansson, P., Chami, M., Grondin, J., Servant, L., & Lassegues, J. C. (2005). Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI⁻). *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(8), 762-770.
- [43] Rey, I., Lassegues, J. C., Grondin, J., & Servant, L. (1998). Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 43(10-11), 1505-1510.
- [44] Castriota, M., Caruso, T., Agostino, R. G., Cazzanelli, E., Henderson, W. A., & Passerini, S. (2005). Raman investigation of the ionic liquid N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide and its mixture with LiN (SO₂CF₃)₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(1), 92-96.

- [45] 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.
- [46] Martinelli, A., Matic, A., Johansson, P., Jacobsson, P., Börjesson, L., Fernicola, A. & Ohno, H. (2011). Conformational evolution of TFSI⁻ in protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3), 522-528.
- [47] Mao, J. X.; Nulwala, H. B.; Luebke, D. R.; Damodaran, K. (2012). Spectroscopic and Computational Analysis of the Molecular Interactions in the Ionic Liquid Ion Pair BMP (+) TFSI (-). *Journal of Molecular Liquids*, 175, 141-147.
- [48] Moschovi, A. M., Ntais, S., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2012). Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Vibrational Spectroscopy*, 63, 350-359.
- [49] Dhumal, N. R., Noack, K., Kiefer, J., & Kim, H. J. (2014). Molecular structure and interactions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(13), 2547-2557.
- [50] Shukla, M., Noothalapati, H., Shigeto, S., & Saha, S. (2014). Importance of weak interactions and conformational equilibrium in N-butyl-N-methylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide room temperature ionic liquids: Vibrational and theoretical studies. *Vibrational Spectroscopy*, 75, 107-117.
- [51] Vitucci, F. M., Trequattrini, F., Palumbo, O., Brubach, J. B., Roy, P., & Paolone, A. (2014). Infrared spectra of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide based ionic liquids: Experiments and DFT simulations. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 81-87.
- [52] Vitucci, F. M., Trequattrini, F., Palumbo, O., Brubach, J. B., Roy, P., Navarra, M. A., ... & Paolone, A. (2014). Stabilization of different conformers of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion in ammonium-based ionic liquids at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(38), 8758-8764.
- [53] Faria, L. F. O.; Matos, J. R.; Ribeiro, M. C. C. Thermal Analysis and Raman Spectra of Different Phases of the Ionic Liquid Butyltrimethylammonium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. (2012). *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 9238-9245.
- [54] Fujii, K., Fujimori, T., Takamuku, T., Kanzaki, R., Umebayashi, Y., & Ishiguro, S. I. (2006). Conformational equilibrium of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(16), 8179-8183.
- [55] Lassègues, J. C., Grondin, J., Holomb, R., & Johansson, P. (2007). Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(5), 551-558.
- [56] Canongia Lopes, J. N., Shimizu, K., Pádua, A. A., Umebayashi, Y., Fukuda, S., Fujii, K., & Ishiguro, S. I. (2008). A tale of two ions: The conformational landscapes of bis (trifluoromethanesulfonyl) amide and N, N-dialkylpyrrolidinium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(5), 1465-1472.
- [57] Umebayashi, Y., Mitsugi, T., Fujii, K., Seki, S., Chiba, K., Yamamoto, H., ... & Ishiguro, S. I. (2009). Raman spectroscopic study, DFT calculations and MD simulations on the conformational isomerism of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis-(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(13), 4338-4346.
- [58] Lima, T. A., Paschoal, V. H., Faria, L. F., Ribeiro, M. C., Ferreira, F. F., Costa, F. N., & Giles, C. (2016). Comparing two tetraalkylammonium ionic liquids. II. Phase transitions. *The Journal of chemical physics*, 144(22), 224505.
- [59] Fujii, K., Seki, S., Fukuda, S., Kanzaki, R., Takamuku, T., Umebayashi, Y., & Ishiguro, S. I. (2007). Anion conformation of low-viscosity room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (fluorosulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(44), 12829-12833.
- [60] Fujii, K., Seki, S., Fukuda, S., Takamuku, T., Kohara, S., Kameda, Y., & Ishiguro, S. I. (2008). Liquid structure and conformation of a low-viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis (fluorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering. *Journal of Molecular Liquids*, 143(1), 64-69.
- [61] Matsumoto, K., Oka, T., Nohira, T., & Hagiwara, R. (2012). Polymorphism of alkali bis (fluorosulfonyl) amides (M [N (SO₂F)₂], M= Na, K, and Cs). *Inorganic chemistry*, 52(2), 568-576.
- [62] Shimizu, Y., Fujii, K., Imanari, M., & Nishikawa, K. (2015). Phase behavior of a piperidinium-based room-temperature ionic liquid exhibiting scanning rate dependence. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(38), 12552-12560.

- [63] Giffin, G. A., Laszczynski, N., Jeong, S., Jeremias, S., & Passerini, S. (2013). Conformations and vibrational assignments of the (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl) imide anion in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(46), 24206-24212.
- [64] Manning, J., & Frech, R. (1992). The structure of associated ionic species in poly (propylene oxide)-alkali metal trifluoromethanesulphonate complexes. *Polymer*, 33(16), 3487-3494.
- [65] Dissanayake, M. A. K. L., & Frech, R. (1995). Infrared spectroscopic study of the phases and phase transitions in poly (ethylene oxide) and poly (ethylene oxide)-lithium trifluoromethanesulphonate complexes. *Macromolecules*, 28(15), 5312-5319.
- [66] Rhodes, C. P., & Frech, R. (1999). Cation-anion and cation-polymer interactions in (PEO) n NaCF₃SO₃ ($n=1-80$). *Solid State Ionics*, 121(1-4), 91-99.
- [67] Alloin, F., Hirankumar, G., & Pagnier, T. (2009). Temperature-Dependent Raman Spectroscopy of Lithium Triflate- PEO Complexes: Phase Equilibrium and Component Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(52), 16465-16471.
- [68] Huang, W., Frech, R., & Wheeler, R. A. (1994). Molecular structures and normal vibrations of trifluoromethane sulfonate (CF₃SO₃⁻) and its lithium ion pairs and aggregates. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1), 100-110.
- [69] Gejji, S. P., Hermansson, K., Tegenfeldt, J., & Lindgren, J. (1993). Geometry and vibrational frequencies of the lithium triflate ion pair: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(44), 11402-11407.
- [70] Frech, R., & Huang, W. (1994). Anion-solvent and anion-cation interactions in lithium and tetrabutylammonium trifluoromethanesulfonate solutions. *Journal of solution chemistry*, 23(4), 469-481.
- [71] Alía, J. M., & Edwards, H. G. (2000). Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, 24(2), 185-200.
- [72] Mikhailov, G. P. (2015). Calculation of Vibrational Spectra for Coordinated Trifluoromethanesulfonate Ion in Dipolar Aprotic Solvents. *Journal of Applied Spectroscopy*, 82(2), 165-168.
- [73] Varetto, E. L.; Fernandez, E. L.; Altabef, A. B.(1991).The Polarized Infrared and Raman-Spectra of Crystalline ammonium trifluoromethanesulfonate. *Spectrochimica Acta Part A*, 47, 1767-1774.
- [74] Schwenger, B., Kerisit, S. N., & Vijayakumar, M. (2014). Anion pairs in room temperature ionic liquids predicted by molecular dynamics simulation, verified by spectroscopic characterization. *RSC Advances*, 4(11), 5457-5464.
- [75] Akai, N., Kawai, A., & Shibuya, K. (2010). Ion-pair structure of vaporized ionic liquid studied by matrix-isolation FTIR spectroscopy with DFT calculations: A case of 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(48), 12662-12666.
- [76] Mao, J. X., & Damodaran, K. (2015). Spectroscopic and computational analysis of the molecular interactions in the ionic liquid [Emim]⁺[FAP]⁻. *Ionics*, 21(6), 1605-1613.
- [77] Voroshylova, I. V., Teixeira, F., Costa, R., Pereira, C. M., & Cordeiro, M. N. D. (2016). Interactions in the ionic liquid [EMIM][FAP]: a coupled experimental and computational analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(4), 2617-2628.
- [78] Berg, R. W. (2007). Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(11), 1045-1075.
- [79] Barone, V. (2005). Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *The Journal of chemical physics*, 122(1), 014108.
- [80] Barone, V., Biczysko, M., & Bloino, J. (2014). Fully anharmonic IR and Raman spectra of medium-size molecular systems: accuracy and interpretation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(5), 1759-1787.
- [81] Shukla, M., Srivastava, N., & Saha, S. (2010). Theoretical and spectroscopic studies of 1-butyl-3-methylimidazolium iodide room temperature ionic liquid: Its differences with chloride and bromide derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 975(1-3), 349-356.
- [82] Jeon, Y., Sung, J., Seo, C., Lim, H., Cheong, H., Kang, M., & Kim, D. (2008). Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4735-4740.
- [83] Lassègues, J. C., Grondin, J., Cavagnat, D., & Johansson, P. (2009). New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(23), 6419-6421.

- [84] Lassegues, J. C., Grondin, J., Cavagnat, D., & Johansson, P. (2009). Reply to the “Comment on ‘New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids’”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(1), 687-688.
- [85] Wulf, A., Fumino, K., & Ludwig, R. (2009). Comment on “new interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(1), 685-686.
- [86] Hunt, P. A., Ashworth, C. R., & Matthews, R. P. (2015). Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 44(5), 1257-1288.
- [87] Hayashi, S., Ozawa, R., & Hamaguchi, H. O. (2003). Raman spectra, crystal polymorphism, and structure of a prototype ionic-liquid [bmim] Cl. *Chemistry letters*, 32(6), 498-499.
- [88] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Nieuwenhuyzen, M., Johnson, S., Seddon, K. R., & Rogers, R. D. (2003). Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization. *Chemical Communications*, (14), 1636-1637.
- [89] Saha, S., Hayashi, S., Kobayashi, A., & Hamaguchi, H. O. (2003). Crystal structure of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. A clue to the elucidation of the ionic liquid structure. *Chemistry letters*, 32(8), 740-741.
- [90] Ozawa, R., Hayashi, S., Saha, S., Kobayashi, A., & Hamaguchi, H. O. (2003). Rotational isomerism and structure of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation in the ionic liquid state. *Chemistry Letters*, 32(10), 948-949.
- [91] Hamaguchi, H., & Ozawa, R. (2005). Structure of ionic liquids and ionic liquid compounds: are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense. *Adv. Chem. Phys*, 131, 85-104.
- [92] Endo, T., Hoshino, S., Shimizu, Y., Fujii, K., & Nishikawa, K. (2016). Comprehensive Conformational and Rotational Analyses of the Butyl Group in Cyclic Cations: DFT Calculations for Imidazolium, Pyridinium, Pyrrolidinium, and Piperidinium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(39), 10336-10349.
- [93] Kiefer, J., & Pye, C. C. (2010). Structure of the room-temperature ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: conformational isomerism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(24), 6713-6720.
- [94] Tsuzuki, S., Arai, A. A., & Nishikawa, K. (2008). Conformational analysis of 1-butyl-3-methylimidazolium by CCSD (T) level ab initio calculations: effects of neighboring anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(26), 7739-7747.
- [95] Umebayashi, Y., Hamano, H., Tsuzuki, S., Canongia Lopes, J. N., Pádua, A. A., Kameda, Y., & Ishiguro, S. I. (2010). Dependence of the Conformational Isomerism in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids on the Nature of the Halide Anion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(36), 11715-11724.
- [96] Katayanagi, H., Hayashi, S., Hamaguchi, H. O., & Nishikawa, K. (2004). Structure of an ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 392(4-6), 460-464.
- [97] Singh, D. K., Cha, S., Nam, D., Cheong, H., Joo, S. W., & Kim, D. (2016). Raman Spectroscopic Study on Alkyl Chain Conformation in 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids and their Aqueous Mixtures. *ChemPhysChem*, 17(19), 3040-3046.
- [98] Umebayashi, Y., Fujimori, T., Sukizaki, T., Asada, M., Fujii, K., Kanzaki, R., & Ishiguro, S. I. (2005). Evidence of conformational equilibrium of 1-ethyl-3-methylimidazolium in its ionic liquid salts: Raman spectroscopic study and quantum chemical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(40), 8976-8982.
- [99] Endo, T., & Nishikawa, K. (2008). Isomer populations in liquids for 1-isopropyl-3-methylimidazolium bromide and its iodide and their conformational changes accompanying the crystallizing and melting processes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(33), 7543-7550.
- [100] 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.
- [101] Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8731-8734.
- [102] 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.

- [103] Chen, Z. J., & Lee, J. M. (2014). Free volume model for the unexpected effect of C2-methylation on the properties of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(10), 2712-2718.
- [104] 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.
- [105] Jamróz, M. H. (2013). Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 220-230.
- [106] Hunt, P. A., Kirchner, B., & Welton, T. (2006). Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chemistry—A European Journal*, 12(26), 6762-6775.
- [107] Endo, T., Kato, T., & Nishikawa, K. (2010). Effects of methylation at the 2 position of the cation ring on phase behaviors and conformational structures of imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(28), 9201-9208.
- [108] Moschovi, A. M., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2014). Inter-and intramolecular interactions in imidazolium protic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(29), 8673-8683.
- [109] Garaga, M. N., Nayeri, M., & Martinelli, A. (2015). Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on inter-molecular interactions and rotational dynamics: A combined vibrational and NMR spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 169-177.
- [110] Moschovi, A. M., & Dracopoulos, V. (2015). Structure of protic (HCnImNTf₂, n= 0–12) and aprotic (C1CnIm NTf₂, n= 1–12) imidazolium ionic liquids: A vibrational spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 189-199.
- [111] Xuan, X., Guo, M., Pei, Y., & Zheng, Y. (2011). Theoretical study on cation–anion interaction and vibrational spectra of 1-allyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(5), 1492-1499.
- [112] Xu, H., Liao, J., Li, Q., You, L., Kang, S., Chen, H., ... & Tang, Q. (2014). Synthesis and properties of 1-allyl-3-methyl-imidazolium bicarbonate room temperature ionic liquid. *Materials Research Innovations*, 18(6), 457-460.
- [113] Shirota, H., Matsuzaki, H., Ramati, S., & Wishart, J. F. (2014). Effects of aromaticity in cations and their functional groups on the low-frequency spectra and physical properties of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(29), 9173-9187.
- [114] Xue, L., Tamas, G., Matthews, R. P., Stone, A. J., Hunt, P. A., Quitevis, E. L., & Lynden-Bell, R. M. (2015). An OHD-RIKES and simulation study comparing a benzylmethylimidazolium ionic liquid with an equimolar mixture of dimethylimidazolium and benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 9973-9983.
- [115] Knorr, A., & Ludwig, R. (2015). Cation-cation clusters in ionic liquids: Cooperative hydrogen bonding overcomes like-charge repulsion. *Scientific reports*, 5, 17505.
- [116] Knorr, A., Stange, P., Fumino, K., Weinhold, F., & Ludwig, R. (2016). Spectroscopic Evidence for Clusters of Like-Charged Ions in Ionic Liquids Stabilized by Cooperative Hydrogen Bonding. *ChemPhysChem*, 17(4), 458-462.
- [117] Katsyuba, S. A., Vener, M. V., Zvereva, E. E., Fei, Z., Scopelliti, R., Laurenczy, G., ... & Dyson, P. J. (2013). How strong is hydrogen bonding in ionic liquids? Combined X-ray crystallographic, infrared/Raman spectroscopic, and density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(30), 9094-9105.
- [118] Knorr, A., Fumino, K., Bonsa, A. M., & Ludwig, R. (2015). Spectroscopic evidence of ‘jumping and pecking’ of cholinium and H-bond enhanced cation–cation interaction in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(46), 30978-30982.
- [119] Weinhold, F., & Klein, R. A. (2014). Anti-Electrostatic Hydrogen Bonds. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(42), 11214-11217.

Chapitre 3

3.1 Introduction

La dernière décennie, des cations multivalents ont également été utilisés pour former des liquides ioniques [1,2]. Dans ce cas, deux groupes têtes cationiques ou plus sont liés par une certaine forme de fragment de, qui peut être constitué d'une simple ou plusieurs chaînes alkyles, phényles, de nature plus fonctionnelle. Puisqu'il est possible de former des LIs symétriques ou non symétriques, contenant différents groupes et substituants, le nombre de composés et le potentiel de conception sont encore augmentés. Comparés aux Liquides ioniques monocationiques, les systèmes multicationiques peuvent avoir un point de fusion, une viscosité, une tension superficielle, une stabilité thermique et électrochimique plus élevés [1,3-5]. La stabilité thermique supérieure les rend particulièrement intéressants pour une utilisation en tant que phase stationnaire en chromatographie à phase gazeuse [6,7], Ils ont également été utilisés comme électrolytes dans les batteries secondaires [8] et dans les cellules solaires à colorant sensibilisé [9,10]. L'influence des paramètres structuraux tels que le type de groupe fonctionnalisé et l'anion, la longueur de la chaîne latérale ou de la chaîne de liaison et la symétrie sur les propriétés physicochimiques des LIs a déjà été étudiée [1,5,11-13]. La présente étude examine l'influence des paramètres structuraux sur ces caractéristiques et aborde la discussion pour bien comprendre la relation structure-propriété déjà établie de liquides ioniques courants et la possibilité d'être appliquée sur ces nouveaux liquides ioniques fonctionnalisés (LIDFs). Peu de travaux ont mis en évidence les structures et les propriétés des sels à base de N, N-Alkylène Bis (N'-Alkylimidazolium). Les propriétés thermiques des sels d'imidazolium sont liées non seulement au type des anions, mais également à la nature de l'espacement de liaison entre les cations d'imidazolium. Les propriétés de chaque ligne d'un spectre vibrationnel (IR, Raman) dépendent du nombre et de la masse d'atomes oscillant collectivement d'une molécule, de leur arrangement spatial et d'un champ de force moléculaire. Dans ce travail, des nouveaux LIs dicationiques fonctionnalisés basés sur le bisimidazolium substitué liés aux méta/para-xylyle et bis-phényle jumelant les anions dihalogéné et di- (multifluoré) ont été étudiés par analyse structurale, spectroscopie vibrationnelle et thermique; la stabilité thermique de toutes ces LIs dicationiques fonctionnalisés et leur processus de décomposition ont été étudiés.

3.2 Matériaux et dispositifs expérimentaux

3.2.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans cette étude: 1-méthyl-1H-imidazole (> 99 %), α , α' -dichloro-*m*-xylène/ [1,3-bis (chlorométhyl) benzène] (98%), α , α' -dichloro-*p*-xylène/ [1,4-bis (chlorométhyl) benzène] (98%), 4,4'-bis (chlorométhyl) -1,1'-biphényle (95%), hexafluorophosphate de potassium (\geq 99 %), bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium (99 %), tétrafluoroborate d'ammonium (99,5 % en poids), ont été achetés chez Aldrich et utilisés tels quels. Le diéthyléther et le N, N-diméthylformamide ont été achetés chez Fluka. L'eau déionisée a été obtenue avec un déioniseur à résine échangeuse d'ions Millipore.

3.2.2 Mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les structures des liquides ioniques dicationiques synthétisées sont confirmées par spectroscopie ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P -RMN, afin de vérifier les produits des réactions chimiques attendus et de confirmer l'absence d'impuretés. Les spectres ^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN (125,75 MHz), ^{31}P -RMN (202.47 MHz) et ^{19}F -RMN (470,62 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DRX 500 MHz. Les spectres ont été enregistrés dans du diméthylsulfoxyde (DMSO- d_6), en utilisant le pic résiduel du DMSO comme référence interne ^1H ($\delta = 2,50$ et $3,30$) et le pic central de DMSO- d_6 à $\delta = 39,51$ comme référence ^{13}C [14]. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et font référence au signal du solvant interne, à savoir TMS, H_3PO_4 et CFCl_3 , respectivement.

3.2.3 Mesures thermiques

Des mesures concomitantes de thermogravimétrie (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées à l'aide d'un système Setaram Setsys Evolution 1200 TG, avec un pas de température fixe de $5^\circ\text{C} / \text{min}$, dans un flux d'argon de $60 \text{ ml} / \text{min}$. Pour chaque échantillon, une masse initiale d'environ 20 mg a été utilisée.

3.2.4 Spectroscopie vibrationnelle

Les données de spectroscopie infrarouge FTIR-ATR ont été acquises par spectres de réflectance totale atténuée (ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), sur un spectromètre Vertex 70-RAM II Bruker (Bruker Analytical, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire ATR diamant Golden Gate TM (Specac Ltd., Slough, Royaume-Uni). Les spectres FTIR / ATR [$3500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$] ont été recueillis avec une résolution nominale de 1 cm^{-1} en ajoutant simultanément 64 balayages pour chaque spectre. Un échantillon supplémentaire a été acquis en mode transmission à l'aide d'un Agilent Cary

660 équipé d'une source en céramique, avec une résolution de 1 cm^{-1} dans la gamme de fréquences comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} , en dissolvant le sel ionique uniquement pour l'échantillon contenant le KBr avec une proportion de 1: 100 en masse. La mesure était la moyenne de 100 balayages. Avant cette mesure, l'échantillon a été maintenu à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures afin d'augmenter sa cristallinité et d'éliminer l'eau d'hydratation. Les spectres FT-RAMAN ont été acquis au moyen d'un spectromètre Vertex 70-RAM II Bruker FT-RAMAN. Cet instrument est équipé d'un laser Nd: YAG (cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au néodyme à triple ionisation) d'une longueur d'onde de 1064 nm et d'une puissance maximale de $1,5\text{ W}$. L'accessoire de mesure est pré-aligné; seul l'axe Z de la lumière diffusée est ajusté pour placer l'échantillon dans la position appropriée par rapport au point focal. Le spectromètre RAM II est équipé d'un détecteur de Ge refroidi à l'azote liquide. Les spectres FT-RAMAN [$3500\text{-}150\text{ cm}^{-1}$] ont été recueillis avec une résolution nominale de 1 cm^{-1} en ajoutant simultanément 128 balayages pour chaque spectre à la température ambiante. Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour l'acquisition, la manipulation et la transformation spectrales.

3.2.5 Titrage coulométrique

Quel que soit le procédé de séchage utilisé, il convient de noter ici qu'il est extrêmement difficile d'éliminer la quantité très faible de molécules d'eau étroitement liées aux ions. La présence de molécules d'eau affecte les propriétés physicochimiques des LIs. La quantité de molécules d'eau doit être prise en compte lorsque nous discutons des propriétés des LIs. Les mesures de teneur en eau ont été réalisées par titrage coulométrique Karl Fischer, effectué par un Coulomètre Metrohm 831, économique avec cellule de titrage et électrode génératrice à diaphragme pour la détermination de l'eau jusqu'au niveau de traces.

3.2.6 Diffraction des rayons X

La structure monocristalline a été déterminée à 293 K à l'aide d'un diffractomètre détecteur de surface Bruker-Nonius Kappa CCD avec rayonnement monochromatisé au graphite MoK α ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$). De plus, le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) a été recueilli sur un diffractomètre à rayons X Rigaku Miniflex 600 en utilisant un rayonnement Cu K α filtré au Ni ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$) dans la gamme 2θ comprise entre 5 et 50° avec un pas de $0,02^\circ$ à température ambiante. Les programmes pour la solution de la structure et le perfectionnement sont SHELXS-97 et SHELXL-2014, respectivement.

3.3 Procédure générale pour la préparation des liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés

La plupart des liquides ioniques dicationiques (LIDs) sont synthétisés, en utilisant généralement un procédé chimique en deux étapes :

Réaction de di-alkylation ; dans lequel un sel de dihalogénure organique est formé par alkylation en utilisant un dihalogénoalcane. La réaction de quaternisation est ensuite suivie d'une réaction de métathèse (échange d'anions), utilisant souvent un sel de métal alcalin, pour produire le liquide ionique dicationique souhaité.

La structure globale du liquide ionique est composée de deux cations de 1,1'-bis (3,3'-alkylimidazolium) identiques ou différents reliés par un espaceur rigide ou flexible dépendant du groupe d'hydrocarbure incorporé qui était dans la majorité des travaux de recherche le multi (méthylène) 'CH₂'_n, appariant deux anions pour former les sels dicationiques désirés.

Dans notre travail, nous avons synthétisé des LIDFs dont les groupes spécifiques introduits comme espaceur de liaison (lien) sont des radicaux 'benzénique et bisphénylique' fonctionnalisés dans les *mé*ta/*para*-positions, comme représenté dans le schéma 3.1 :

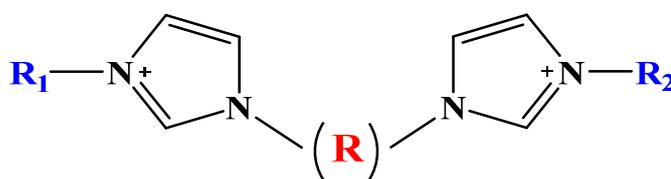


Schéma 3.1 Représentation schématique générale du dication $[N, N'-R-(R'Im)^+{}_2]$ [où la chaîne latérale $R_1 = R_2 =$ méthyle et l'espaceur de lien $R = m$ -xyllyle, p -xyllyle, et 4,4'-(diméthylène)-1,1'-biphényl].

3.3.1 Préparation des liquides ioniques dicationiques liés au *mé*ta-xyllyle

3.3.1.1 Synthèse du sel de dichlorure

La synthèse du dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,3-phénylènediméthylène) – bis-(1H- imidazolium) a été décrite en littérature, avec des modifications [15] comme suit : le LID nommé brièvement $[m-C_6H_4-(CH_2ImMe)^+{}_2][Cl^-]_2$ a été préparé sous exposition au irradiation micro-ondes (par chauffage sous micro-ondes), à partir du mélange réactionnel suivant: 4,26 g (4,13 ml, 50 mmol) de 1-méthylimidazole et 2,27 g (10 mmol) du α, α' -dichloro m -xyllyène dans du N, N-diméthylformamide (3 ml) à 100 °C pendant 3 minutes. Le mélange résultant a été lavé trois fois par l'éther diéthylique (100 ml), puis séché sous vide

poussé (< 1 mbar) pendant 8 heures, pour donner un composé solide blanc hygroscopique (la teneur en eau < à 150 ppm), avec un rendement élevé ($\approx 96\%$). La réaction de synthèse est présentée dans le schéma 3.2 suivant :

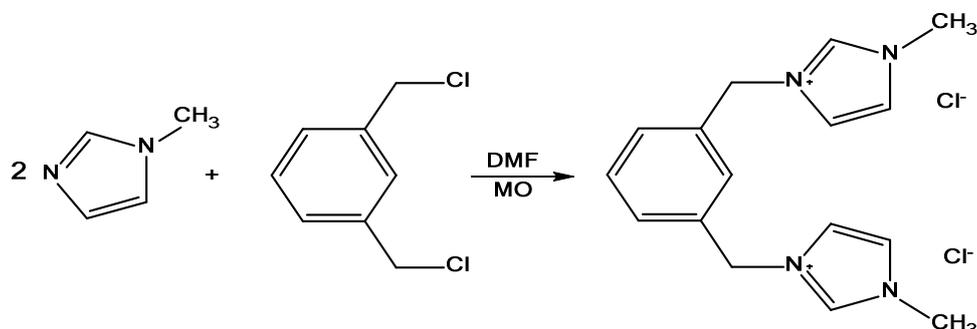


Schéma 3.2 Voie de synthèse du sel de dichlorure $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]\text{Cl}_2$.

Trois autres liquides ioniques dicationiques ont été synthétisés par des réactions de métathèse (échange d'anion) à partir du sel de dichlorure. Les sels à base d'anions PF_6^- , BF_4^- et Tf_2N^- ne sont pas hygroscopiques à cause de leurs anions hydrophobes.

3.3.1.2 Synthèse du sel de di-hexafluorophosphate

Dans une fiole, le sel de dichlorure $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]\text{Cl}_2$ (1.1g, 3.25 mmol) est dissout dans 10 ml d'eau déminéralisée. Dans une deuxième fiole, 2 équivalents molaires de l'hexafluorophosphate de potassium $[\text{KPF}_6]$ (1.2g, 6.5 mmol) est dissout dans 20 ml d'eau déminéralisée. Après, le mélange des deux solutions a été mis sous agitation, pendant 1 à 2 heures à la température ambiante, deux phases se séparent : la phase inférieure correspond au liquide ionique, la phase supérieure à la phase aqueuse. Le précipité a été filtré, lavé avec de l'eau distillée, et séparé de la phase aqueuse après cinq (5) minutes de centrifugation (3000 tr/mn). Après isolation, le produit obtenu est séché dans un dessiccateur rempli de dichlorure de calcium anhydre (desséchant), pour donner le sel dicationique di (hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,3-phénylènediméthylène)-bis (1H-imidazolium), nommé $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][2\text{PF}_6]$.

3.3.1.3 Synthèse du sel de di-tétrafluoroborate

La procédure de préparation de ce liquide ionique est différente. Dans une boîte en verre, le sel de dichlorure $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]\text{Cl}_2$ (1.1g, 3.25 mmol) est ajouté au 2 équivalents molaires de tétrafluoroborate d'ammonium $[\text{NH}_4\text{BF}_4]$ (0.68 g, 6.5 mmol). Après, le mélange est dissout dans une petite quantité d'eau déminéralisée pour homogénéiser

le mélange des deux sels, ensuite ce mélange a été mis sous chauffage de micro-ondes pendant 3 minutes. Le produit obtenu est le di-(tétrafluoroborate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,3-phénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium), nommé brièvement $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]\text{-}[\text{2BF}_4]$.

3.3.1.4 Synthèse du sel de di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide

La synthèse du $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{2NTf}_2]$ ou di-bis-(trifluorométhylsulfonyl)-imide de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,3-phénylènediméthylène)-bis (1H-imidazolium), suit la même procédure, citée ci-dessus (3.3.1.2) : dissoudre le sel de dichlorure (1.1g, 3.25 mmol) dans 10 ml d'eau déminéralisée. Ensuite, 2 équivalents molaires de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (1.86 g, 6.5 mmol) ont été dissout dans 20 ml d'eau déminéralisée permutée. Après, le mélange des deux solutions a été mis sous agitation, pendant 1 à 2 heures à 50°C, deux phases se distinguent. Après le processus d'isolation, le produit obtenu est un liquide visqueux.

Le schéma 3.3 résume les réactions de métathèse pour préparer les trois liquides ioniques dicationiques cités ci-dessus :

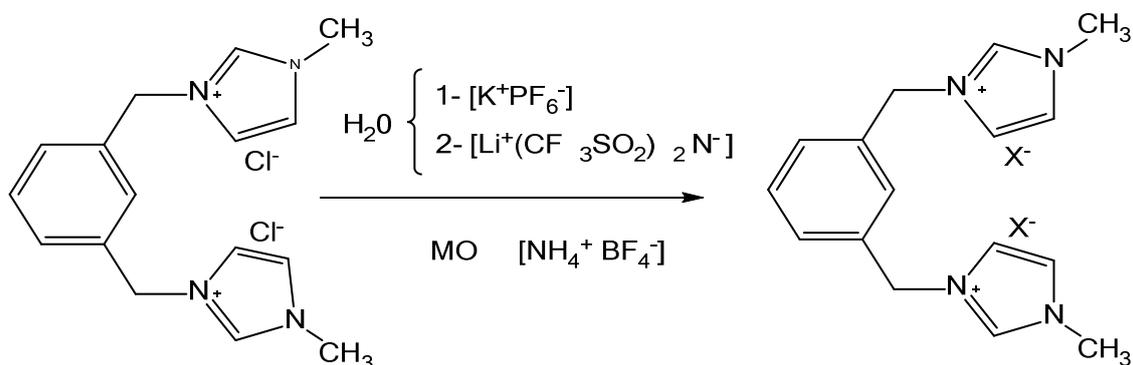
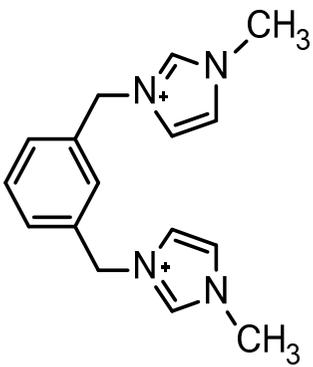


Schéma 3.3 Réactions de métathèse de $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2] \text{X}_2$ à partir du sel de dichlorure.

3.3.2 Structures, nomenclature et abréviations des LIDFs synthétisés

Les noms complets de nombreux LIDFs sont très longs et difficiles à manier, ainsi la gamme de noms simplifiés et d'abréviations sont utilisés dans les tableaux ci-dessous. Les liquides ioniques qui font l'objet de notre étude (1) ont été synthétisés au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), à l'université de Caen- France, durant mon séjour scientifique.

Tableau 3.1 Récapitulation des structures des LIDFs préparés (étude 1) et leur nomenclature et abréviations

Structure du LIDF		Nomenclature	Abréviation
Dication	Anion		
	2 [Cl ⁻]	Dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,3-phénylène diméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [2Cl]
	2 [PF ₆ ⁻]	Di (hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,3-phénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [2PF ₆]
	2 [BF ₄ ⁻]	Di (tétrafluoroborate) de 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,3-phénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [2BF ₄]
	2 [(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻]	Di bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 3,3'- diméthyl- 1,1'-(1,3-phénylènediméthylène)-bis (1H-imidazolium).	[<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [2NTf ₂]

3.3.3 Préparation des liquides ioniques dicationiques liés au *para*-xylyle

3.3.3.1 Synthèse du sel de dichlorure

Le LIDF dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,4-phénylènediméthylène)- bis (1H-imidazolium) nommé brièvement $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$ a été préparé via une synthèse facile avec de légères modifications de la procédure rapportée dans la littérature [15,16]. Comme le montre le schéma 3.4, un mélange de dichlorure de *p*-xylylène (2,27 g, 10 mmol) et de N-méthylimidazole (1,71 g, 20 mmol) a été chauffé dans 3 ml de *N,N*-diméthylformamide (DMF) à 100 °C pendant 3 min d'exposition aux micro-ondes. Le mélange obtenu a été évaporé sous vide et ensuite lavé avec de l'éther diéthylique (100 ml) pour donner le $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$ sous forme d'un solide hygroscopique blanc. Ensuite, le solvant a été éliminé et le produit a été séché sous vide pendant 8 heures pour obtenir un produit de grande pureté. Le rendement de cette réaction était de 93%. La réaction de synthèse est présentée dans le schéma 3.4 :

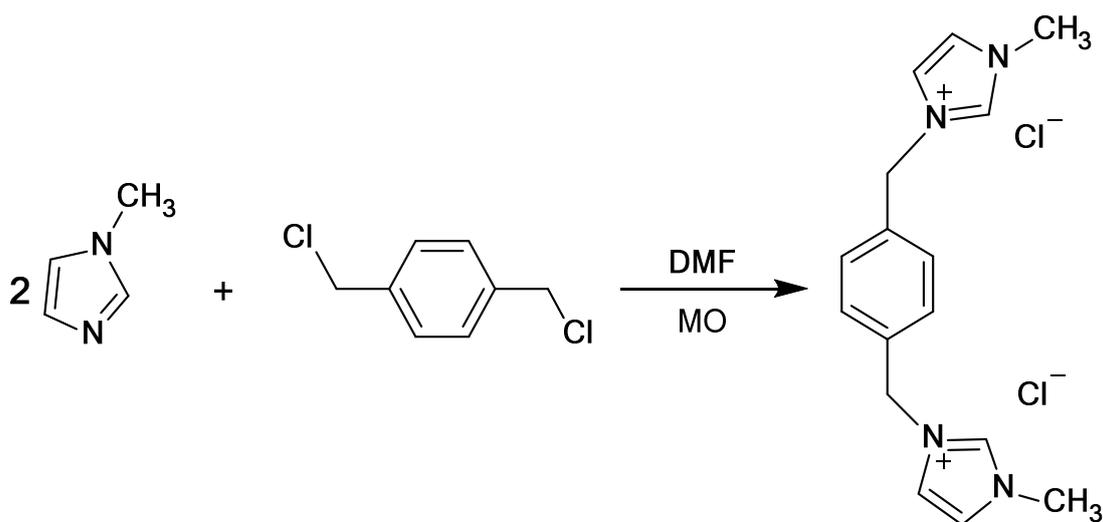


Schéma 3.4 Voie de synthèse du sel de dichlorure $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$.

Selon les méthodes de la littérature [17-19], trois autres liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs) ont été synthétisés par des réactions de métathèse (échange d'anion) à partir du sel de dichlorure. Afin d'obtenir une pureté élevée, les deux LIDFs obtenus ont été encore séchés sur une conduite sous vide poussé ($p < 10^{-5}$ bars) pendant 4 jours à environ 40 °C. La teneur en eau de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$ et de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$ était inférieure à 150 ppm et moins de 350 ppm pour $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$.

3.3.3.2 Synthèse du sel de di-hexafluorophosphate

Le $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$ a été synthétisé de la même manière que nos autres LIDFs [19]. Le sel de dichlorure est dissout dans de l'eau, puis une solution aqueuse de KPF_6 est ajoutée lentement à la solution précédente sous agitation constante pendant 2-3 heures à la température ambiante. Après cela, un précipité blanc apparaît de la solution résultante. Après le processus d'isolation, le produit est lavé à l'eau froide au moins 2-3 fois. Afin d'éliminer les composants volatils et l'eau, le LIDF est séché sous agitation constante à une température de 298 K pendant 24 h à une pression réduite de 2 Pa. Finalement, au moyen d'un Metrohm 831, on effectue une titration Karl Fischer pour confirmer la teneur en eau était inférieure à 100 ppm. Après séchage, les échantillons ont été manipulés sous atmosphère d'argon.

3.3.3.3 Synthèse du sel de di-tétrafluoroborate

Le LIDF $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$ a été synthétisé par la métathèse du sel de dichlorure avec du $[\text{NH}_4^+\text{BF}_4^-]$ (0,5 g, 13,66 mmol) sous exposition aux micro-ondes. Le produit obtenu était un solide blanc à la température ambiante.

3.3.3.4 Synthèse du sel de di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide

Le LIDF nommé brièvement $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$ a été préparé par une réaction d'échange d'anions de Cl^- à $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, qui a été réalisée en mélangeant le $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$ et bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium (rapport molaire = 1 : 2) dans 20 ml d'eau distillée à température ambiante pendant 2 heures. Deux phases sont apparues; la phase inférieure était le liquide ionique; il a été lavé avec de l'eau (2x10 ml) et ensuite récupéré après dix minutes de centrifugation (3000 tr / min). Le LIDF obtenu était d'un aspect solide blanc, avec un rendement de 95%.

Le schéma ci-dessous résume les réactions de métathèse pour produire les deux LIDFs fluorés $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$ et $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$:

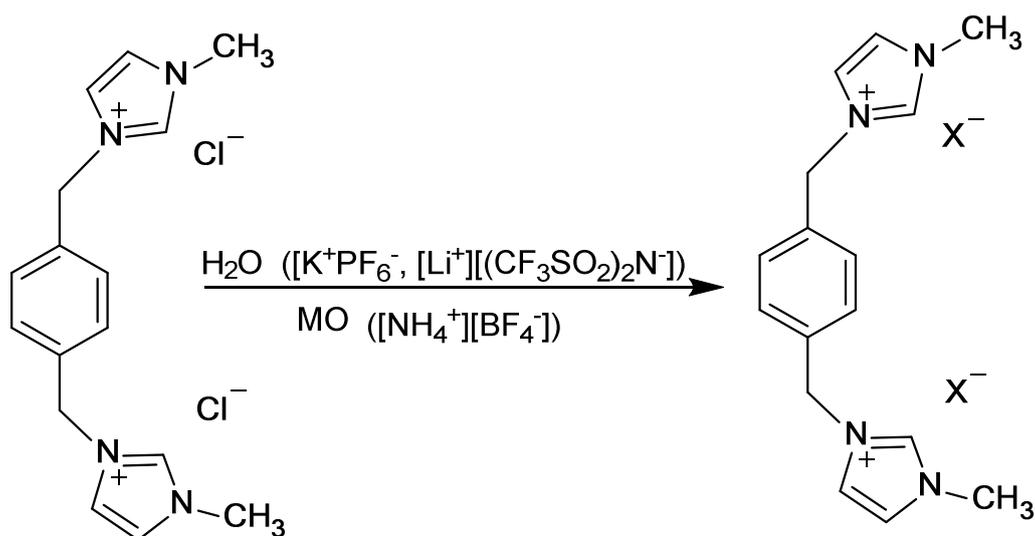
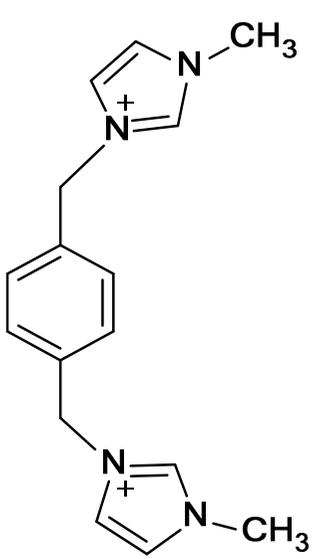


Schéma 3.5 Réactions de métathèse de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2] \text{X}_2$ à partir du sel de dichlorure.

3.3.4 Structures, nomenclature et abréviations des LIDFs synthétisés

Les liquides ioniques dicationiques qui font l'objet de notre étude (2) ont été préparés au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, à l'université de Caen-France.

Tableau 3.2 Récapitulation des structures des LIDFs préparés (étude 2) et leur nomenclature et abréviations

Structure du LIDF		Nomenclature	Abréviation
Dication	Anion		
	2 [Cl ⁻]	Dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,4-phénylène diméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [Cl] ₂
	2 [PF ₆ ⁻]	Di (hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,4-phénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [PF ₆] ₂
	2 [BF ₄ ⁻]	Di (tétrafluoroborate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(1,4-phénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [BF ₄] ₂
	2 [(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻]	Di bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 3,3'-diméthyl- 1,1'-(1,4-phénylènediméthylène)-bis (1H-imidazolium).	[<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂] [NTf ₂] ₂

3.3.5 Préparation des liquides ioniques dicationiques liés au biphenyle

3.3.5.1 Synthèse du sel de dichlorure

La synthèse de trois LIs dicationiques implique deux étapes. La première consiste à obtenir le sel ionique, à savoir le dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'- (biphénylène)diméthylène)-bis (1H-imidazolium) ou nommé 4,4'-bis- (3-méthylimidazolium-1-yl) -dichlorure de méthylbiphényle, qui peut être synthétisé et décrit comme cité dans la littérature avec des légères modifications [20]. En bref, le LIDF nommé brièvement $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][\text{Cl}^-]_2$ a été préparé sous irradiation de micro-ondes, comme suit: 3,28 g (3,18 ml, 40 mmol) de 1-méthylimidazole ont été mélangés à 5,02 g (20 mmol) du [4,4'-bis (chlorométhyl) -1,1'-biphényle] dans du N, N-diméthylformamide (3 ml) à 100 ° C pendant 3 min. Le précipité brut résultant a été recueilli par filtration et lavé trois fois par addition d'éther diéthylique (100 ml) pour éliminer tout réactif n'ayant pas réagi, puis séché sous vide poussé pendant 8 heures pour donner un solide hygroscopique blanc à haut rendement (environ 97%).

La réaction de synthèse (première étape) a été résumée et décrite dans le schéma 3.6 :

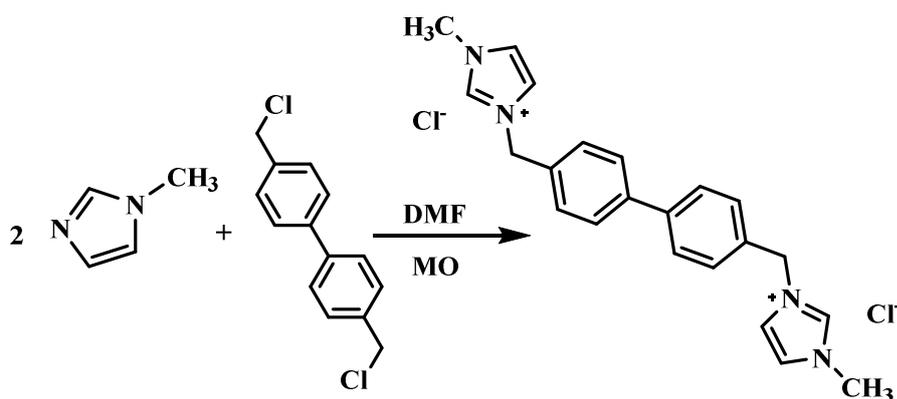


Schéma 3.6 Voie de synthèse du sel de dichlorure $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})][\text{Cl}_2]$.

3.3.5.2 Synthèse des sels di-hexafluorés

La deuxième étape implique la synthèse de deux autres liquides ioniques dicationiques en effectuant un échange d'anions pour les anions chlorure avec les anions $[\text{PF}_6^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$. Pour cela, un (1) équivalent molaire du sel de dichlorure (2 g, 6,25 mmol) a été dissout avec deux (2) équivalents molaires (2,14 g, 11,5 mmol) du sel d'hexafluorophosphate de potassium (KPF_6) dans 20 ml d'eau déionisée, pour donner le $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][\text{PF}_6^-]_2$ après un processus de séparation et de lavage puis séchage avec un rendement de 81%. La même

procédure a été suivie pour la préparation de $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$ en mélangeant un (1) équivalent molaire du sel de dichlorure avec deux (2) équivalents molaires (3,33 g, 11,5 mmol) du sel de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium (LiNTf_2). Le rendement était de 86%.

La teneur en eau était inférieure à 150 ppm pour les deux premiers liquides ioniques, et était inférieure à 350 ppm pour le troisième LIDF.

3.3.5.3 Synthèse du sel de di-tétrafluoroborate

Par la réaction de métathèse, Le LIDF $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][\text{BF}_4^-]_2$ a été synthétisé à partir d'un (1) équivalent molaire du sel de dichlorure avec (1,22 g, 11,5 mmol) du $[\text{NH}_4^+\text{BF}_4^-]$ sous exposition aux micro-ondes. Le produit obtenu était un solide blanc à la température ambiante.

La réaction de synthèse (deuxième étape) a été résumée et décrite dans le schéma 3.7 suivant:

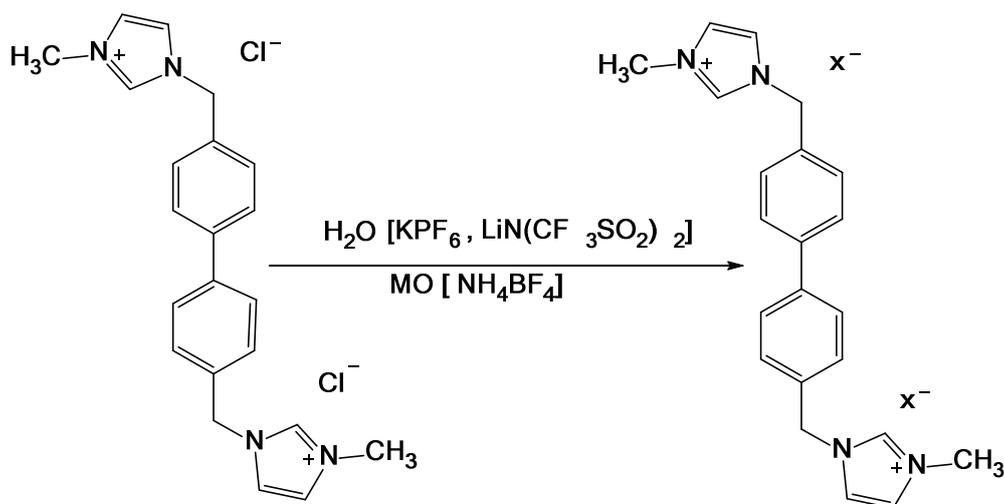
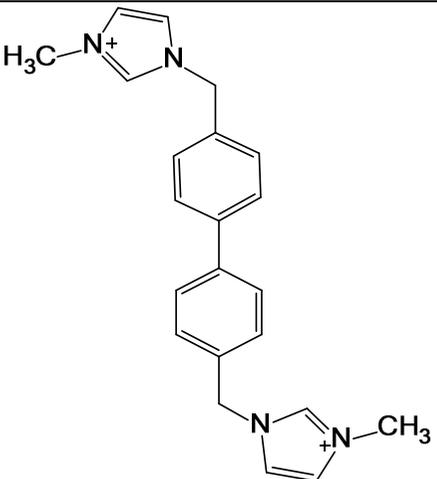


Schéma 3.7 Réactions de métathèse de $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})] \text{X}_2$ à partir du sel de dichlorure.

3.3.6 Structures, nomenclature et abréviations des LIDFs synthétisés

Les liquides ioniques qui font l'objet de notre étude (3) ont été synthétisés au laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), à l'université de Caen- France, durant mon séjour scientifique.

Tableau 3.3 Récapitulation des structures des LIDFs préparés (étude 3) et leur nomenclature et abréviations

Structure du LIDF		Nomenclature	Abréviation
Dication	Anion		
	2 [Cl ⁻]	Dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'- (biphénylènediméthylène) - bis (1H-imidazolium).	[Bis- (PhCH ₂ MIm)] [Cl] ₂
	2 [PF ₆ ⁻]	Di (hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'- (biphénylènediméthylène)- bis (1H-imidazolium).	[Bis- (PhCH ₂ MIm)] [PF ₆] ₂
	2 [BF ₄ ⁻]	Di (tétrafluoroborate) de 3,3'-diméthyl-1,1'- (biphénylènediméthylène)- bis (1H-imidazolium).	[Bis- (PhCH ₂ MIm)] [BF ₄] ₂
	2[(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻]	Di bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 3,3'-diméthyl- 1,1'- (biphénylènediméthylène)- bis (1H-imidazolium).	[Bis-(PhCH ₂ MIm)] [NTf ₂] ₂

Références

- [1] Anderson, J. L., Ding, R., Ellern, A., & Armstrong, D. W. (2005). Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(2), 593-604.
- [2] Singh, R. P., & Shreeve, J. N. M. (2003). Bridged Tetraquatery Salt from N, N 'Polyfluoroalkyl-4, 4 '-bipyridine. *Inorganic chemistry*, 42(23), 7416-7421.
- [3] Shiota, H., Mandai, T., Fukazawa, H., & Kato, T. (2011). Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2453-2459.
- [4] Ding, Y. S., Zha, M., Zhang, J., & Wang, S. S. (2007). Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(3), 201-205.
- [5] Jin, C. M., Ye, C., Phillips, B. S., Zabinski, J. S., Liu, X., Liu, W., & Jean'ne, M. S. (2006). Polyethylene glycol functionalized dicationic ionic liquids with alkyl or polyfluoroalkyl substituents as high temperature lubricants. *Journal of Materials Chemistry*, 16(16), 1529-1535.
- [6] Anderson, J. L., & Armstrong, D. W. (2005). Immobilized ionic liquids as high-selectivity/high-temperature/high-stability gas chromatography stationary phases. *Analytical chemistry*, 77(19), 6453-6462.
- [7] Huang, K., Han, X., Zhang, X., & Armstrong, D. W. (2007). PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 389(7-8), 2265-2275.
- [8] Zhang, Z., Zhou, H., Yang, L., Tachibana, K., Kamijima, K., & Xu, J. (2008). Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4833-4838.
- [9] Kim, J. Y., Kim, T. H., Kim, D. Y., Park, N. G., & Ahn, K. D. (2008). Novel thixotropic gel electrolytes based on dicationic bis-imidazolium salts for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Power sources*, 175(1), 692-697.
- [10] Zafer, C., Ocakoglu, K., Ozsoy, C., & Icli, S. (2009). Dicationic bis-imidazolium molten salts for efficient dye sensitized solar cells: Synthesis and photovoltaic properties. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5709-5714.
- [11] Chang, J. C., Ho, W. Y., Sun, I. W., Tung, Y. L., Tsui, M. C., Wu, T. Y., & Liang, S. S. (2010). Synthesis and characterization of dicationic ionic liquids that contain both hydrophilic and hydrophobic anions. *Tetrahedron*, 66(32), 6150-6155.
- [12] Lee, M., Niu, Z., Sleboznick, C., & Gibson, H. W. (2010). Structure and properties of N, N-alkylene Bis (N'-alkylimidazolium) salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(21), 7312-7319.
- [13] Liu, Q., van Rantwijk, F., & Sheldon, R. A. (2006). Synthesis and application of dicationic ionic liquids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(3), 401-405.
- [14] Bruker-Almanac, Bruker BioSpin, 2009 (<http://www.bruker.com>).
- [15] Baker, M. V., Brown, D. H., Haque, R. A., Skelton, B. W., & White, A. H. (2009). Silver (I) and mercury (II) complexes of meta-and para-xylyl linked bis (imidazol-2-ylidenes). *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 65(1-2), 97-109.
- [16] Chen, W., Wu, B., & Matsumoto, K. (2002). Synthesis and crystal structure of N-heterocyclic carbene complex of silver. *Journal of organometallic chemistry*, 654(1), 233-236.
- [17] Willans, C. E., Anderson, K. M., Paterson, M. J., Junk, P. C., Barbour, L. J., & Steed, J. W. (2009). Bis (N-heterocyclic carbene) Dipalladium Complexes: Synthesis, Solid State Conformational Studies and Solution Behaviour. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(19), 2835-2843.
- [18] Haque, R. A., Nasri, S. F., Iqbal, M. A., Al-Rawi, S. S., Jafari, S. F., Ahamed, M. B. K., & Abdul Majid, A. M. S. (2013). Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of Bis-Imidazolium Salts and Respective Dinuclear Ag (I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: In Vitro Anticancer Studies against "Human Colon Cancer" and "Breast Cancer". *Journal of Chemistry*, 2013.
- [19] Ibrahim, H., Koorbanally, N. A., Ramjugernath, D., Bala, M. D., & Nyamori, V. O. (2012). Synthesis and characterization of imidazolium salts bearing fluorinated anions. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(14), 2304-2309.
- [20] Branná, P., Rouchal, M., Prucková, Z., Dastychová, L., Lenobel, R., Pospíšil, T. & Vícha, R. (2015). Rotaxanes capped with host molecules: Supramolecular behavior of adamantylated bisimidazolium salts containing a biphenyl centerpiece. *Chemistry—A European Journal*, 21(33), 11712-11718.

Chapitre 4

4.1 Introduction

Les liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs), ont généralement des stabilités thermiques supérieures à celles de la plupart des liquides ioniques monocationiques classiques [1,2]. Cependant, ils présentent souvent des points de fusion plus élevés que les liquides ioniques (LIs) classiques en raison de leurs multiples interactions coulombiennes, ce qui limite leur utilisation dans de nombreuses applications. Pour les concevoir, il existe quelques méthodes de synthèse, la plus répandue est la quaternisation d'amines tertiaires avec des réactifs nucléophiles tels que les dihalogénures d'alkyle. En fait, l'utilisation de chaîne(s) ou groupe d'espacement alkyle phénylique entre deux groupes terminaux cationiques a abouti à des LIs dicationiques fonctionnalisés ayant des points de fusion plus bas. Des études systématiques [1,46] ont été menées pour déterminer comment la position et le type des groupes substituants, fonctionnalisés pouvaient affecter les propriétés physicochimiques des LIDFs. La stabilité thermique est une propriété importante des LIs, et l'analyse thermogravimétrique (ATG) est généralement la première technique analytique utilisée pour la caractérisation. Les températures de décomposition (T_d) sont utiles pour comparer les stabilités thermiques de différentes LIs [3].

Le motif imidazolium présente différents et importants types d'interactions qui sont dans l'ingénierie des matériaux cristallins [4]. Additionnellement à l'interaction coulombienne qui est présente dans toutes les classes de LIs, les sels d'imidazolium présentent des interactions supplémentaires. Du point de vue structurale, le cation imidazolium possède une charge positive délocalisée dans un noyau aromatique, les hydrogènes en position 2,4 et 5 nommés brièvement C-H(2), C-H(4) et C-H(5) sont légèrement acides, dont l'hydrogène C-H(2) est le plus acide. L'hydrogène C-H(2) peut être déprotoné pour former un carbène. Dans le cas où l'hydrogène C-H(2) est substitué, les autres hydrogènes peuvent être déprotonés [54]. Ces hydrogènes sont capables de faire des liaisons hydrogène. Les sels d'imidazolium possèdent donc la capacité de former des interactions cation-anion, anion- π et des liaisons hydrogène [5]. Des interactions de type van der Waals peuvent avoir lieu si des chaînes alkyles sont présentes sur les atomes d'azote (groupes R' et R'' dans le Schéma 3.1).

Dans ce quatrième chapitre, nous aborderons l'étude des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs), nous scinderons ce dernier en trois parties :

4.2 Caractérisation expérimentale des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques dicationiques liés au *mé*ta-xylyle:

4.2.1 Étude structurale

La technologie de caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) peut détecter efficacement la densité du nuage d'électrons autour du noyau. Les structures des liquides ioniques dicationiques synthétisées sont confirmées par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) : proton ^1H , carbone ^{13}C , fluor ^{19}F et phosphore ^{31}P , afin de vérifier l'apparition des réactions chimiques attendues (alkylation et métathèse) et de confirmer l'absence d'impuretés. Les données spectroscopiques sont données ci-dessous :

- $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$:

- ✓ RMN ^1H (DMSO- d_6), δ_{H} (ppm): 9.12 (s, 2H, NCHN), 7.69-7.67 (d, 4H, NCHCHN), 7.40-7.49 (m, 4H, C6H4), 5.41 (s, 4H, CH2), 3.85 (s, 6H, 2 \times CH3).

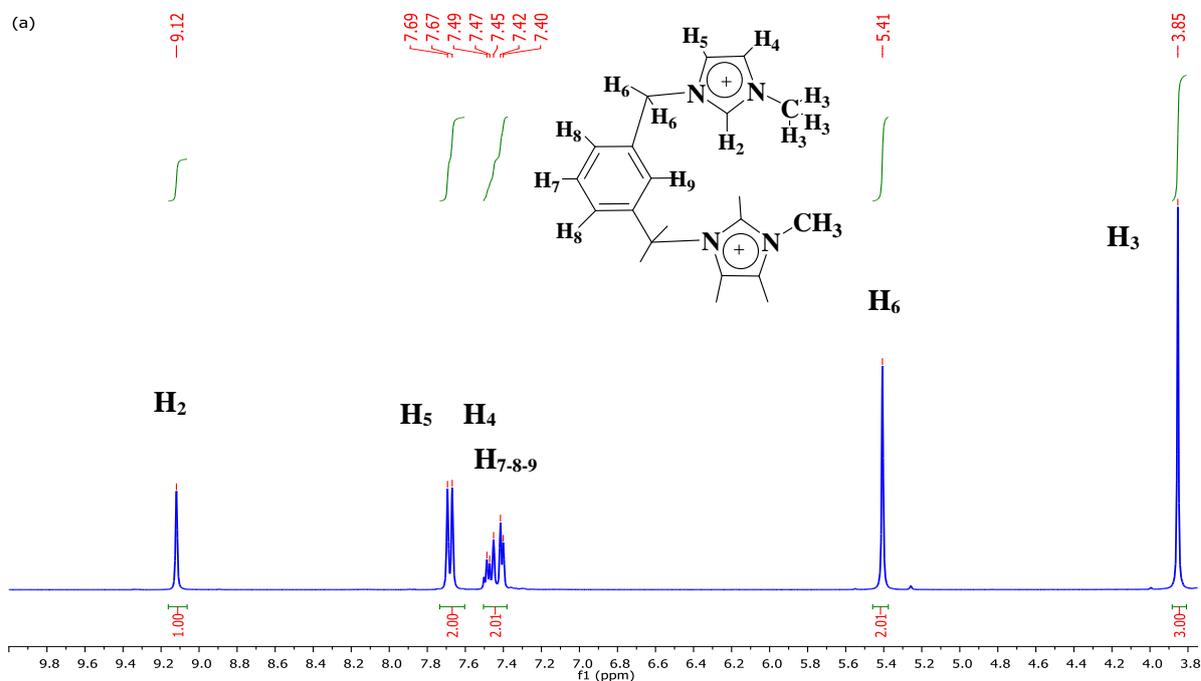


Figure 4.1 (a) Spectre RMN ^1H (500 MHz) du $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$

- ✓ RMN- ^{13}C (DMSO- d_6), δ_{C} (ppm): 36.15 (2C, 2xN $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 51.96 (2C, 2x $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 122.71 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Im}}$), 124.46 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Im}}$), 128.44 (1 $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 129.08 (1 $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 130.29 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.86 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 137.08 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Im}}$).

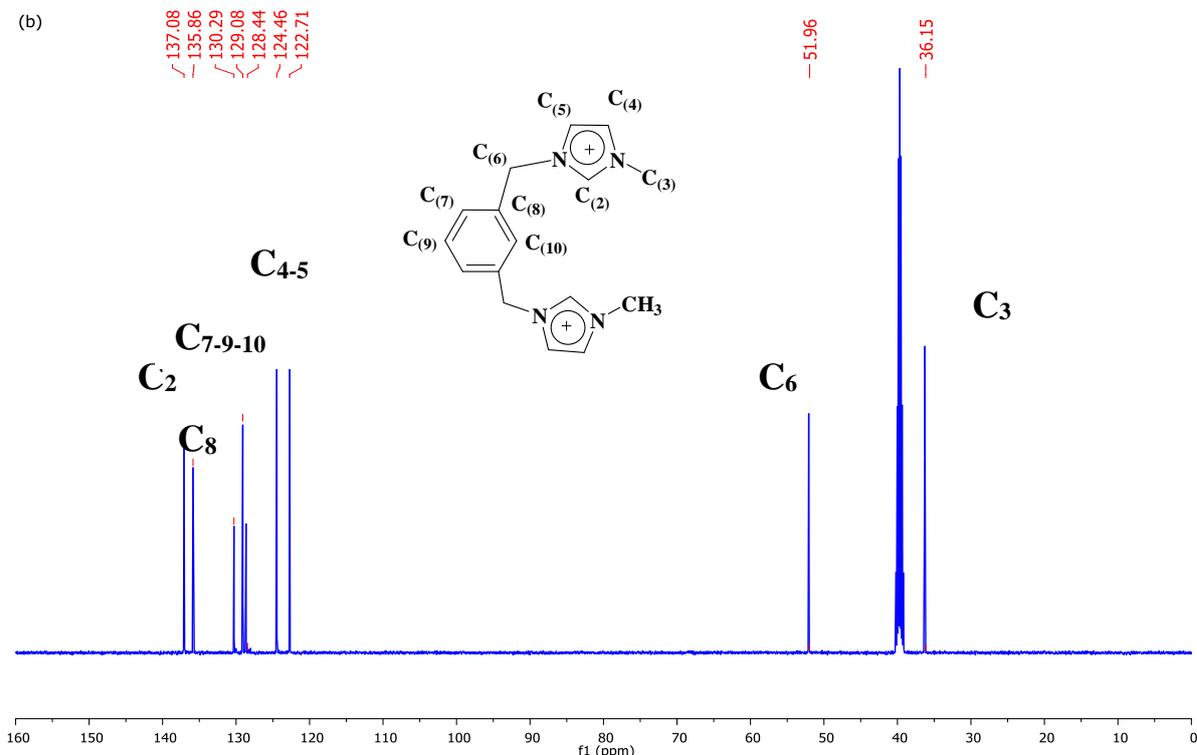


Figure 4.1 (b) Spectre RMN ^{13}C (125,75 MHz) du $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^{2+}[\text{Cl}^-]_2$

Les composés ioniques ont d'abord été analysés par spectroscopie RMN ^1H , et un résumé des valeurs de déplacement chimique du proton H (δ_{H}) aux cycles d'imidazolium et phénylique est présenté ci-dessus. La présence de deux atomes d'azote attracteurs d'électrons dans le cycle imidazolium rend C₍₂₎-H beaucoup plus acide que C_(4,5)-H, et donc C₍₂₎-H sera le site clé de la liaison H donneur. Bien que la différence de charge dans le cycle phénylique C_{Arm}-H ne soit pas aussi importante que celle dans le cycle imidazolium, l'acidité de tous les atomes H de 'm-xylene' est faible et tous les C_(7,8,9)-H et C₍₆₎-H peuvent agir en tant que donneurs de liaisons H pour interagir avec l'anion. Les résultats ont montré que les valeurs de déplacement chimique C₍₄₎-H et C₍₅₎-H du cycle de l'imidazole à $\delta=7,67$ et $7,69$ ppm respectivement. Le spectre montrait également un signal à $\delta = 9,12$ ppm en raison du proton oléfinique (H₂) sur l'atome de carbone reliant les deux atomes d'azote du fragment imidazolium en raison de son caractère acide. Les autres protons présentaient deux fortes résonances à $\delta = 3,88$ et $5,49$ ppm pour les trois protons N-méthyl (H₃) et deux protons de méthylène (H₆), respectivement. En général, Les interactions anions-cation des LIDFs comprennent principalement l'énergie de liaison hydrogène et l'énergie électrostatique.

La liaison hydrogène est formée entre un atome d'hydrogène et un hétéroatome, par conséquent, l'introduction d'un plus grand nombre d'atomes de H dans les cations de liquides ioniques et d'anions halogénures peut former davantage de liaisons hydrogène pour augmenter l'énergie des liaisons hydrogène. Parce que les liquides ioniques dicationiques ont plus de liaisons hydrogène et une énergie électrostatique supérieure [6], et que les deux anions de la molécule peuvent former un fort couplage électrostatique avec C₍₂₎-H sur le cycle imidazole du cation. Tant qu'il n'y a pas de groupes fonctionnels contenant un hétéroatome dans le cycle imidazolium ou phénylique, on ne voit pas des valeurs de déplacement chimique plus importantes. Il est bien établi que la capacité de liaison hydrogène des groupes fonctionnels peut avoir un effet considérable sur la valeur de déplacement chimique du proton plus acide C₍₂₎-H. Les échantillons (LIDFs analogues) présentent le même profil du spectre. À partir des mesures de RMN-¹³C, on peut clairement voir que le pic assigné à C₍₂₎ localisé à environ 137.08 ppm considéré la valeur la plus élevée, caractéristique générale des systèmes aromatiques, soit le cycle imidazole ou le cycle phénylique, leurs signaux C_{(4)/(5)} et C_{(8)/(7)/(9)/(10)} respectivement connaissent des valeurs très importantes qui dépassent 120 ppm. Par contre, les signaux des carbones aliphatiques connaissent une baisse flagrante dans les valeurs des déplacements chimiques. Pour la caractérisation de la structure perfluoré :

- **[*m*-C₆H₄(CH₂ImMe)⁺]₂][PF₆⁻]₂:**

- ✓ RMN-³¹P (DMSO-*d*₆), δ_P (ppm): -133.72, -137.27, -140.78, -144.30, -147.81, -151.19, -154.71 (sept, PF₆).

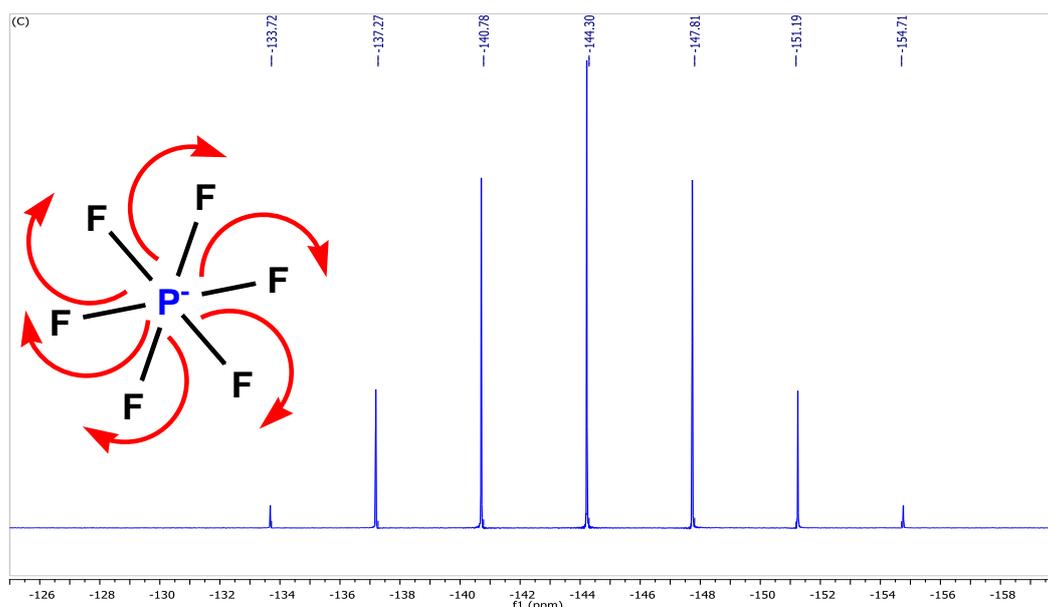


Figure 4.1 (c) Spectre RMN ³¹P (202.47 MHz) du [*m*-C₆H₄(CH₂ImMe)⁺]₂][PF₆⁻]₂

✓ RMN- ^{19}F (DMSO- d_6), δ_{F} (ppm): -69.63, -70.82 (d, PF_6^-).

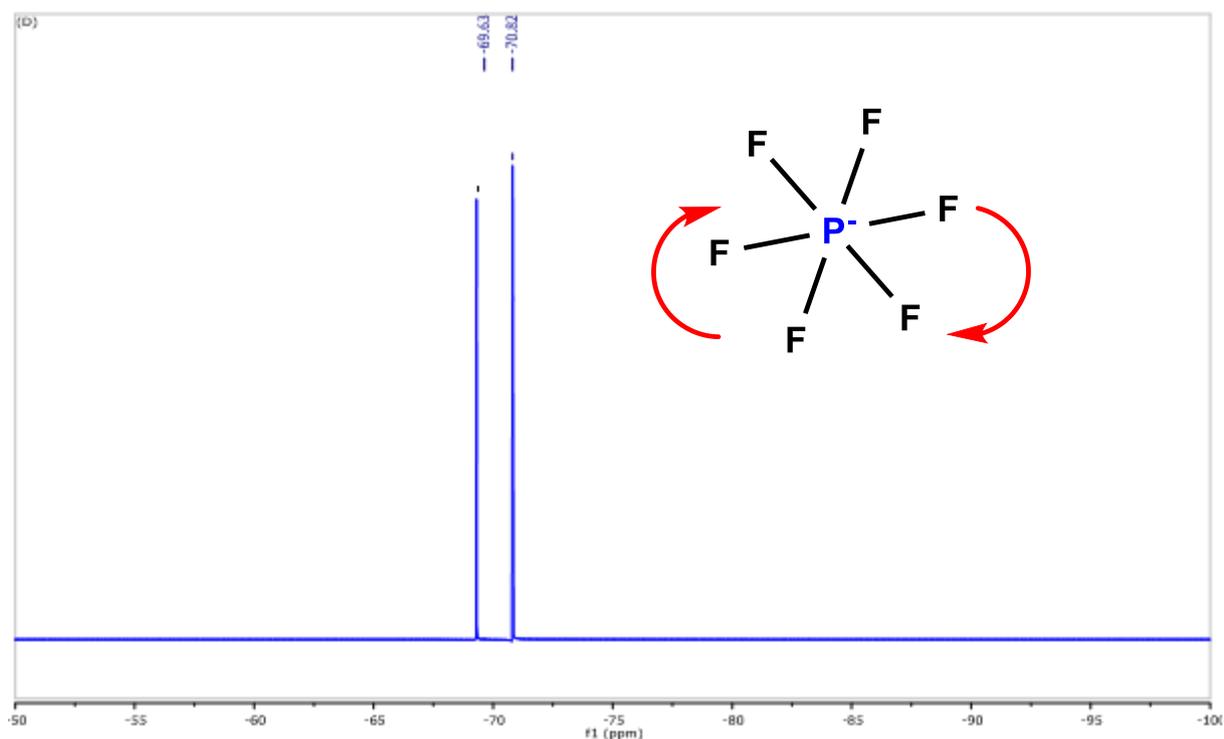


Figure 4.1 (d) Spectre RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6^-]_2$

Dans le spectre RMN- ^{31}P du LIDF jumelé à l'anion PF_6^- , seul composé contenant un atome de phosphore, résonne à -144,3 ppm, cette résonance est due aux atomes de fluor équivalents autour de l'atome phosphore, qui a été scindé en un septuplet. Pendant que son spectre RMN- ^{19}F montre un doublet.

En raison d'une similarité dans la structure du squelette parent, les échantillons des composés (LIDFs analogues) présentaient des profils de spectroscopie RMN- ^1H et RMN- ^{13}C similaires avec seulement de légers décalages dans la position des signaux, qui sont attribuables aux divers contre-ions.

- $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4^-]_2$:

✓ RMN - ^{19}F (DMSO- d_6), δ_{F} (ppm): -148, 17 (s, BF_4^-).

- $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2^-]_2$:

✓ RMN- ^{19}F (DMSO- d_6), δ_{F} (ppm): -79.36 (s, $[\text{NTE}_2]^-$).

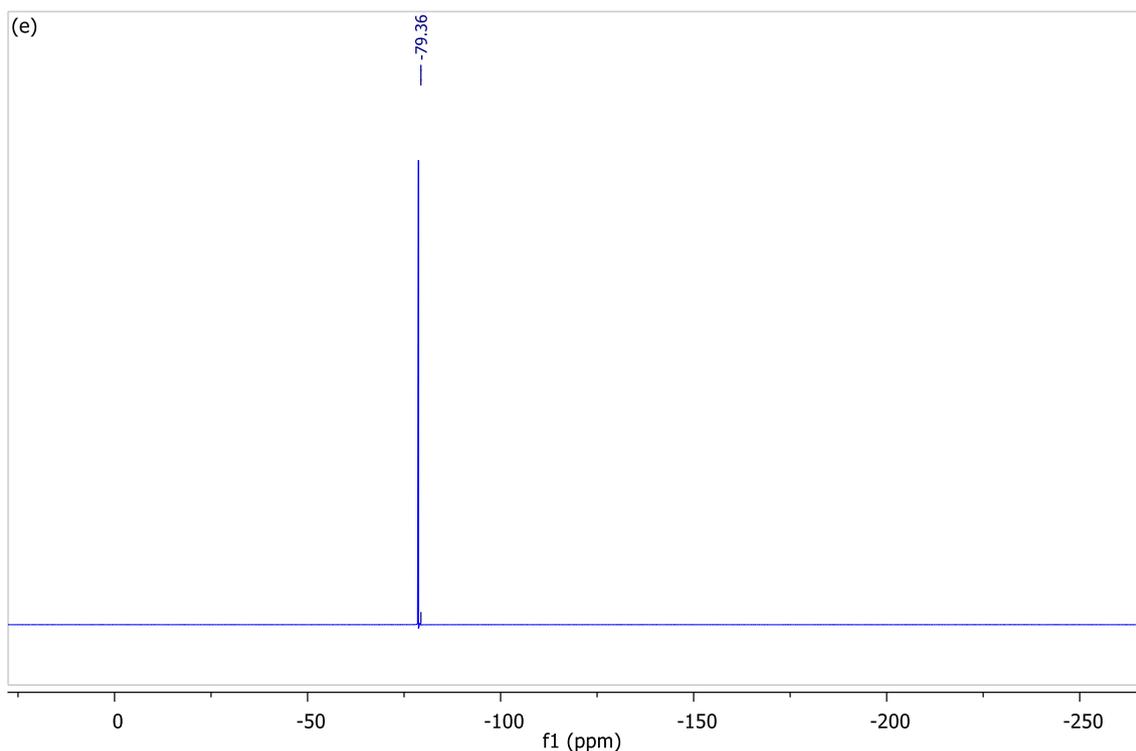


Figure 4.1 (e) Spectre RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[\text{NTF}_2^-]_2$.

L'utilisation de la RMN du ^{19}F est ici très avantageuse, car l'anion $[\text{NTF}_2]^-$ ne contient aucun noyau ^1H ; par conséquent, il n'a pas pu être détecté en utilisant uniquement la RMN ^1H . Le spectre RMN ^{19}F de l'anion $[\text{NTF}_2]^-$, rapporté dans le LIDF, a montré un seul pic pour les atomes de fluor équivalents dans $[\text{NTF}_2]^-$, en accord avec ce qui a été rapporté par Ibrahim et al.[25]. En outre, l'analyse RMN ^{19}F a également été utilisée pour confirmer l'échange de chlorure avec l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl) imide $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$. Ainsi, l'apparition d'un singulet pointu à $-79,36$ ppm a soutenu la structure de LIDF portant l'anion $[\text{NTF}_2]^-$.

4.2.2 Analyse thermique

L'analyse thermique permet d'établir le comportement d'un matériau lorsqu'il est chauffé ou refroidi. La structure d'un matériau subit des modifications telles que la fusion et le gel lorsqu'elle est soumise à des changements de température. Dans le cas des liquides ioniques, ce processus est nécessaire non seulement parce que la plupart des liquides ioniques sont des substances nouvelles et ont donc des propriétés inconnues, mais aussi parce que leur applicabilité est conditionnée à leur état physique.

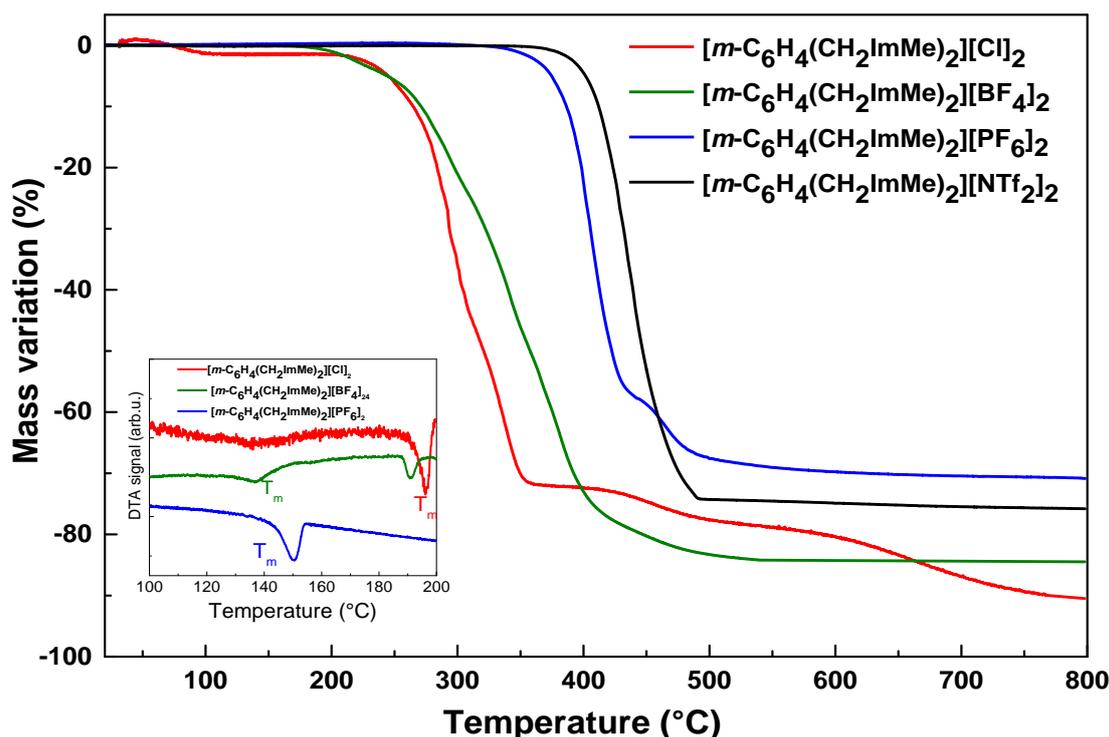


Figure 4.2 Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés synthétisés.

Des études de décomposition thermique sont effectuées pour étudier l'influence des paramètres structuraux des ions sur le processus de dégradation thermique des liquides ioniques dicationiques et pour déterminer quelle LID parmi eux peut être utilisé dans des applications impliquant des températures élevées [7]. D'autre part, la stabilité thermique de nos LIDFs permet un grand contrôle des processus électrochimiques sur une gamme de température inférieure à 500°C et donc bien viser l'application souhaitable.

La figure 4.2 montre les comportements thermiques des quatre LIDFs basés sur le dication $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^{+2}$ à partir de la température ambiante jusqu'à 800 °C. Nos LIDFs actuels synthétisés sont révélés thermiquement stables dans une large gamme de température. Comme indiqué pour la plupart des liquides ioniques dicationiques, les LIDs contenant l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl) imide $[\text{NTf}_2]^-$ et $[\text{PF}_6]^-$ sont plus stables que ceux contenant les anions $[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{Cl}]^-$ [8,9]. Nous avons observé qu'à 83 °C, le sel de dichlorure commence à subir une perte de $\approx 0,5\%$ de sa masse initiale, probablement à cause de l'eau d'hydratation; ce qui montre la décomposition réelle de ce sel révélée dans la gamme [300-357 °C] (pour une perte de 72%), pour atteindre le niveau maximal de la perte de masse ($\approx 90\%$) au-delà de 800 °C. Pendant que, le sel analogue contenant l'anion $[\text{BF}_4]^-$ perd la

même quantité de sa masse que le sel d'halogénure $\approx 0,5\%$ à $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais seulement 21% à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et cette perte de masse atteint 84% à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par contre, les deux autres sels contenant les anions $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{NTf}_2]^-$ ont un comportement thermique similaire et sont stables dans une gamme de température plus étendue. Dans le tableau 4.1, on présente les différentes températures en fonction de la perte de masse de nos LIDFs :

Tableau 4.1 Variation de la masse des LIDFs en fonction de la température

Sel dicationique fonctionnalisé	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Perte de masse (%)
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$	83	0.5
	115	1.25
	200	1.5
	250	6
	300	37
	357	72
	800	90.5
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$	190	0.5
	203	1.25
	250	6
	300	21
	407	75
	800	84.5
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$	337	0.5
	350	1.25
	400	22.75
	476	65
	800	71
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$	370	0.5
	381	1.25
	491	74
	800	76

4.2.2.1 Stabilité thermique

Le comportement thermique est régi par les interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyle latérales ou celles qui forment l'espaceur de liaison du dication, en plus les interactions inter et intra-moléculaires telles que les liaisons hydrogène et coulombiennes.

D'après les valeurs présentées dans le tableau 4.1, il est clairement visible que la stabilité thermique des sels (LIDFs) augmente généralement dans l'ordre suivant: halogénures $< [\text{BF}_4]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{NTf}_2]^-$. Cette tendance indique que la stabilité thermique de ces LIDFs dépend donc des espèces anioniques, qui ont un impact significatif sur leur comportement thermique, comme observé dans les sels d'imidazolium avec ces anions [10,11]. Il est difficile de déterminer la relation entre le comportement thermique des liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés, actuellement étudiés et la structure de l'anion, probablement en raison d'un grand nombre de paramètres tels que la taille, la densité de charge, la polarisabilité, la flexibilité des ions et la planéité de la géométrie moléculaire. L'anion $[\text{NTf}_2]^-$ est un exemple bien étudié, Il présente deux conformations d'énergie minimale, l'une dans laquelle les groupes CF_3 sont disposés de part et d'autre de l'anion, avec une symétrie C_2 (c'est-à-dire que l'anion peut être superposé par rotation de 180° autour d'un axe) et l'autre dans laquelle les groupes CF_3 ont tourné de manière à ce qu'ils se trouvent du même côté de l'anion, avec une symétrie C_1 (c'est-à-dire qu'aucun axe de rotation n'est symétrique). Le conformère C_2 est favorisé plus énergiquement, mais seulement par 4 kJ mol^{-1} [12]. Si le sel cristallise dans une conformation moins énergétiquement favorable, cela formera un réseau moins stable et diminuera donc sa température de fusion T_m .

La stabilité thermique plus faible du sel de dichlorure par rapport à ceux contenant les anions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ et du $[\text{NTf}_2]^-$, et sa vitesse de décomposition variée de manière significative pendant le chauffage, en raison de la présence d'eau résiduelle. En plus, cet anion est plus nucléophile que les plus gros anions contenant du fluorure car le grand nombre d'atomes (F) dans la structure de l'anion augmente la stabilité thermique du LIDF, en plus la basse symétrie par rapport aux autres LIDFs hautement symétriques augmente sa stabilité, il se dégrade donc par décomposition nucléophile SN_1 ou SN_2 [11,13].

Il a été rapporté que la décomposition thermique des sels à base d'imidazolium a probablement lieu via le processus SN_2 , par conséquent, un changement de la basicité et / ou de la nucléophilie des anions est susceptible d'entraîner une modification de la stabilité thermique des LIs [14]. Les résultats ont indiqué que les sels dicationiques contenant les anions $[\text{NTf}_2]^-$ présentent une stabilité légèrement supérieure par rapport aux autres anions, ils

sont à faible coordination (moins nucléophiles) en comparaison avec les sels d'halogénures, ce qui donne des stabilités thermiques plus élevées par rapport aux autres sels dicationiques.

Ce résultat peut être attribué à la taille de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$, qui est beaucoup plus grande et possède une polarisabilité plus élevée que les autres ions perfluorés $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{BF}_4]^-$. En outre, la meilleure flexibilité et la meilleure répartition des charges du $[\text{NTf}_2]^-$ ont tendance à augmenter les interactions (forces attractives), et enfin la masse moléculaire de la combinaison cation / anion a une influence sur la stabilité thermique. Il faut noter que la décomposition de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ est exothermique et libère le gaz de dioxyde de soufre (SO_2) [15].

4.2.2.2 Point de fusion

Il a été rapporté que le point de fusion (T_m) d'un composé est déterminé par l'énergie de son réseau cristallin, qui est à son tour contrôlé quatre facteurs principaux: les forces intermoléculaires, la symétrie moléculaire, les degrés conformationnels de liberté d'une molécule et la distribution de charge sur les ions [16,17]. L'augmentation de la taille de l'anion entraîne généralement des interactions coulombiennes (électrostatiques) plus faibles dans le réseau cristallin, un mauvais empilement des ions et une diminution des températures de fusion (T_m : Cl , Br > PF_6 > BF_4 > NTf_2) [18], ce qui est en accord avec les résultats obtenus. Le tableau 4.2 résume les différentes variations de températures de nos LIDFs :

Tableau 4.2 Propriétés thermiques des LIDFs synthétisés:

LIDF	État physique à 25 °C	T_m (°C)	T_d (°C)
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$	Solide	196	357
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$	Solide	150	476
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$	Solide	136	407
$[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$	Liquide	--	491

T_m : Point de fusion et T_d : Température de décomposition.

La comparaison de la valeur du point de fusion (T_m) du LIDF de dichlorure avec celles des LIDFs contenant les anions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{NTf}_2]^-$ montre clairement l'impact de la symétrie de l'anion. Les valeurs dans le tableau 4.2 indiquent que les points de fusion sont considérablement réduits lorsque la symétrie des molécules est abaissée suivant l'ordre cité

ci-dessus. Pour le même dication, les sels avec les anions volumineux ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ ) présentent généralement des points de fusion plus bas, car avec une augmentation du volume des anions, l'accumulation effective du cristal est entravée. Il est à noter que la gamme de température appliquée dans notre analyse thermique n'affiche pas le processus de fusion pour le LIDF $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$ qui montre un aspect liquide dans la gamme considérée.

Ces LIDFs appariant les anions moins symétriques possèdent non seulement une stabilité chimique et électrochimique, mais également une grande flexibilité et une faible coordination, il faut noter que la liaison hydrogène est l'une des interactions importantes à l'échelle moléculaire qui influence les propriétés thermo-physiques des composés ioniques dicationiques. Ces résultats suggèrent que l'efficacité de l'empilement du sel (LIDF) pourrait être perturbée en réduisant la symétrie de l'anion, abaissant ainsi le point de fusion.

4.2.3 Étude conformationnelle

Le cation isolé (*m*-xylène) a été étudié computationnellement au moyen du logiciel Spartan [19,20]. En ce qui concerne les anions, leurs spectres sont bien connus à la fois du point de vue expérimental et du point de vue du calcul [21,22].

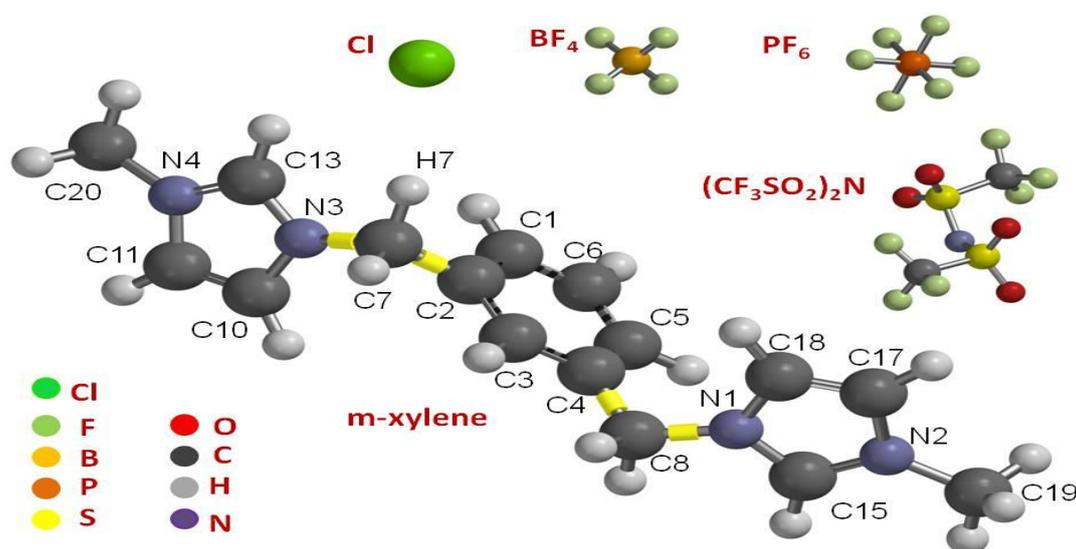


Figure 4.3 Schéma représentatif des couples (cation-anions).

Le schéma dans la figure 4.3 montre les couples cation-anions avec des étiquettes identifiant les atomes dont les distances et les angles sont reportés dans le tableau 4.3.

Une étude préliminaire des géométries conformationnelles possibles du cation *m*-xylène a été réalisée au niveau de la dynamique moléculaire (DM). L'étude des structures stables possibles a commencé par une recherche systématique, faisant varier les quatre angles dièdres définissant la structure ionique mise en évidence dans la figure 4.3 ci-dessus. Le logiciel Spartan peut rechercher automatiquement jusqu'à 200 structures; par conséquent, nous avons choisi les étapes des variations d'angle afin de réduire le nombre de structures possibles. Les angles dièdres C3C2C7N3 et C3C4C8N1 variaient de 60 °, tandis que les deux angles dièdres C2C7N3C13 et C4C8N1C15 variaient de 180 °, de sorte que nous avons étudié au total $6 \times 6 \times 2 \times 2 = 144$ structures possibles. Une optimisation de ces structures a été réalisée par des calculs DFT en utilisant l'ensemble de base 6-31G ** et la théorie B3LYP, comme cela était largement effectué dans la littérature précédente pour les liquides ioniques [21-24]. Après l'optimisation, nous avons obtenu de nombreuses géométries dégénérées qui ont été retirées des procédures suivantes. Les fréquences de vibration et l'intensité infrarouge et l'activité Raman des structures optimisées ayant une énergie ≤ 5 kJ/mol à partir du conformère d'énergie la plus basse ont été calculées à l'aide du logiciel Spartan. Seuls sept (7) conformères d'entre eux avaient toutes les fréquences vibrationnelles positives et peuvent donc être considérés comme des positions stables de la surface d'énergie potentielle. Afin de comparer les spectres infrarouges et Raman expérimentaux avec ceux calculés, nous avons établi les spectres IR et Raman attendus qui additionnent les courbes gaussiennes centrées sur chaque fréquence de vibration calculée, avec une intensité proportionnelle à celle calculée et une largeur de trait fixe de 10 cm^{-1} . En plus, la géométrie optimisée des quatre couples ioniques de *m*-xylène avec les anions 2 Cl^- , 2 BF_4^- , 2 PF_6^- ou 2 NTf_2^- a été obtenue par calculs DFT en utilisant la base 6-31G ** et la théorie B3LYP.

Les résultats obtenus ont été collectés dans le tableau 4.3 ci-dessous, qui indique les valeurs des quatre angles dièdres des sept positions stables de la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences vibrationnelles sont positives), après optimisation des géométries au moyen de calculs DFT, utilisant la base 6-31G ** et la théorie B3LYP. Les deux angles dièdres C3C2C7N3 et C3C4C8N1 définissent l'orientation relative des deux cycles d'imidazolium, tandis que les deux autres angles dièdres C4C8N1C15 et C2C7N3C13 décrivent la rotation des cycles d'imidazolium autour de leurs axes par rapport aux groupes xylène. Le tableau 4.3 indique également les valeurs de la différence d'énergie par rapport au conformère à la plus basse énergie.

Tableau 4.3 Désignation du conformère, les angles dièdres et la différence d'énergie relative par rapport au conformère à la plus basse énergie parmi les sept conformères du cation.

Désignation du conformère	Dièdre C3C2C7N3	Dièdre C3C4C8N1	Dièdre C2C7N3C13	Dièdre C4C8N1C15	Energie Relative (kJ/mol)
A	-123.52	-123.99	-130.52	-131.32	0.00
B	122.49	85.63	133.55	-145.72	3.45
C	125.88	118.85	-45.82	133.75	3.61
D	-121.84	-122.43	37.64	-129.76	3.70
E	-143.20	136.94	-124.46	126.78	4.22
F	-97.20	-119.24	-14.94	-132.60	4.60
G	88.98	123.36	30.42	131.92	4.73

Le tableau 4.4 ci-dessous présente quelques paramètres géométriques (distances et angles significatifs) du conformère le plus stable qui porte l'énergie la plus basse. Des valeurs similaires sont également obtenues pour les autres conformères, à l'exception des quatre angles dièdres reportés dans le tableau 4.3 ci-dessus. Une comparaison avec des données expérimentales n'est pas possible car aucune étude de la structure des composés bis-1-méthylimidazolium liés au *mé*ta-xylène n'est disponible. Cependant, les valeurs actuellement calculées des longueurs de liaison et des angles se comparent bien à celles obtenues à la fois par calcul et expérimentalement à partir des données de diffraction des rayons X [25,26] pour les composés de *p*-xylène.

Tableau 4.4 Quelques (distances et angles) significatifs calculés pour le conformère à plus basse énergie du cation *m*-xylène. Les atomes étiquetés se rapportent dans la figure 4.3.

Distances (Å)									
C1-C2	C2-C7	C7-H7	C7-N3	N3-C10	N3-C13	C10-C11	C11-N4	C13-N4	N4-C20
1.400	1.516	1.093	1.484	1.384	1.341	1.363	1.383	1.337	1.473
Angles (°)									
C3-C2-C7	C2-C7-N3	C7-N3-C10							
119.80	113.36	126.30							

Les fréquences vibrationnelles calculées, leurs intensités infrarouges et les activités Raman, pour les sept conformères sont données en annexe (Tableau S1).

4.2.4 Analyse spectroscopique vibrationnelle

Les aspects qualitatifs de la spectroscopie vibrationnelle sont l'un des attributs les plus puissants de cette technique analytique diverse et polyvalente. Au fil des années, de nombreuses publications ont été publiées sur les fréquences d'absorption fondamentales (également appelées fréquences de groupe), qui sont la clé permettant de déverrouiller les relations structure-spectres des vibrations moléculaires associées. L'application de ces connaissances au niveau de la pratique tend à être un mélange de la science et l'art.

4.2.4.1 Etude en spectroscopie infrarouge des LIDFs *m*-xylène

La plupart des bandes d'absorption apparaissant du LIDF contenant l'anion NTf_2^- correspondent aux vibrations inter et intramoléculaires avec l'anion, en plus les bandes fortes centrées autour 1051, 1224 et 1346 cm^{-1} comme indiqué dans le tableau 4.5, les mêmes bandes ont été observées par Zeng et al. [59] autour de 1352 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation asymétrique de SO_2 . D'autre part, dans le LIDF appartenant l'anion BF_4^- , les fortes bandes d'absorption centrées autour de 761 et 1026 cm^{-1} sont dues aux vibrations de l'anion comme observé par Heimer et al [43] à 760 et 1022 cm^{-1} ; par ailleurs, dans le LIDF contenant l'anion PF_6^- , les bandes intenses autour de 622 et 810 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de l'anion [21], le même comportement dans cette région a été observé par Talaty et al.[28].

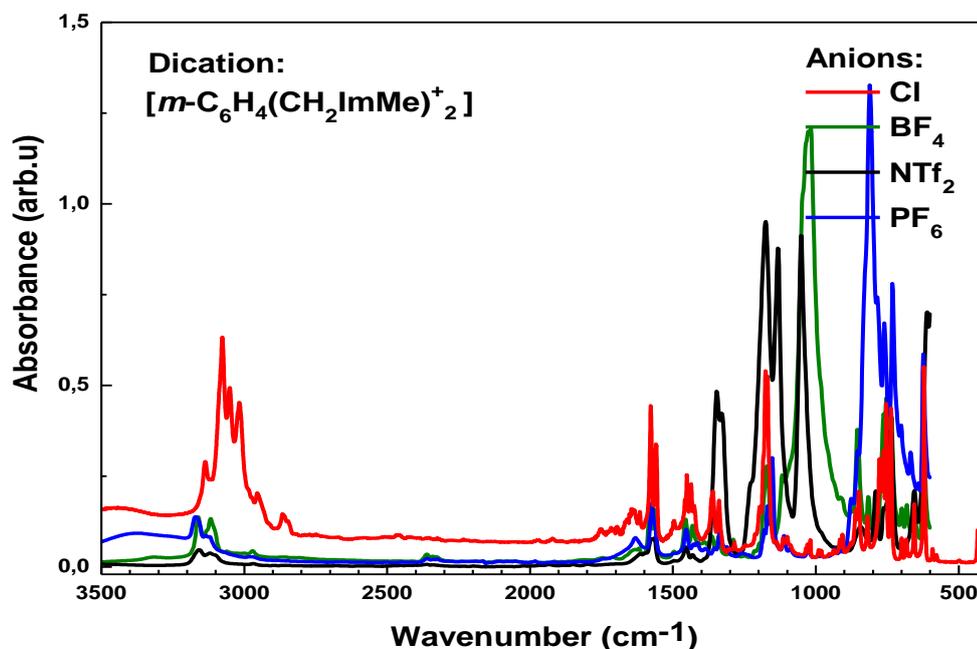


Figure 4.4 Comparaison des spectres d'absorption infrarouge des quatre LIDFs.

En dehors de ces bandes d'absorption, les autres sont communes aux LIDFs et sont donc imputables aux vibrations du cation *m*-xylène commun. Leurs attributions détaillées sont reportées dans le tableau 4.5 ci-dessous.

Tableau 4.5 Bandes FTIR / ATR observées et leur affectation pour les quatre LIDFs. vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; τ = out-of-plane; s = symmetric; as = antisymmetric.

<i>[m-C₆H₄(CH₂ImMe)₂]</i>				Vibrational assignment	References
[Cl] ₂	[PF ₆] ₂	[BF ₄] ₂	[NTf ₂] ₂		
				Range: 3300-2700 cm⁻¹	
	3170(s)	3161(w)	3157(m)	H-C-C-H symmetric stretch	[28]/ [32]/[37]/[45]/[48]/[49]/[29]
3138(sh)	3134(sh)	3132(sh)		H-C-C-H asymmetric stretch	[28]/ [32]/[37]/[45]/ [48]/[49]/[29]
3115(sh)	3120(sh)	3116(w)	3120(vw)	H-C-C-H asymmetric stretch	[28]/ [32]/[37]/[45]/[48]/[49]/[29]
3088(w)				ν (C-H) / ν (CH)	[45]/[29]/[34]
3059(w)				ν (C-H)	[36]/[49]/[29]/[34]
2981(w)	2974(vw)	2970(vw)	2968(vw)	(N)CH ₃ asymmetric stretch, CH ₂ HCH asym Str	[48]/ [49]/ [29]/ [34]
				Range : 1700- 900cm⁻¹	
1660(m)				Imidazole ring : C=C str, N=C-N str	[48]
1612(vw)	1631(w)	1618(vw)	1612(w)	Phenyl ring : ν C=C	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]
1595(vw)				ν C=C , Asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[45]/[52]
1573(m)	1573(m)	1581(w)	1571(vw)	Phenyl ring :C=C stretching, (N)CH ₂ str	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]
1558(m)		1562(w)		Phenyl ring : ν C=C, Imidazole ring ν (N=C)	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]
1494(vw)	1496(vw)	1494(vw)		Imidazole ring ip asym str, (N)CH ₃ HCH sym bend	[43]/[52]/[29]/[34]
1471(sh)				δ (CH ₂)/CCH HCH as bend	[32] / [45]/[49]/[34]
1446(m)	1452(w)	1454(w)	1452(vw)	δ (CH ₂)/CCH HCH as bend	[32] / [45]/[49]
1429(sh)	1427(vw)	1429(w)	1431(vw)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band, δ_s (CH ₂), C-H deformation	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]/[52]
	1413(vw)			ρ (N-H)	[36]/ [45]/[50]
1383(w)	1384(vw)			ρ (CH ₂), ρ (CH)/ δ (CH ₂) [op], ω (CH)	[36] / [49]/[50]
1359(w)	1353(vw)		1346(m)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band, Trans[NTf ₂]: ν_{as} (SO ₂), (N)CH ₂ str , ν CC	[36] / [30]/[31]/[32]/[33]/[28]/[37]
1328(w)	1332(w)	1338(vw)	1328(m)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching, SO ₂ asym str	[36] / [30]/[32]/[33]/[28]/[37]
	1311(sh)			ρ C4-H, C5-H, twist CH ₂	[52]
1282(w)	1261(vw)	1290(vw)		Phenyl ring: C-C stretching, ν BF ₄	[36] / [32]/[33]/[28]/[37]/[52]
1238(vw)	1236(vw)	1217(vw)	1224(sh)	ν CN, CF ₃ sym Str	[36]
1195(vw)				Ring s CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str	[32]/[45]
	1178(sh)	1170(m)	1174(s)	Ring asym Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str, BF ₄ FBF asym str	[32] / [43]/[45]
1153(s)	1151(s)			δ CH, (N)-CH ₂ -, (N)-CH ₃	[32]/[52]
1110(vw)	1110(sh)	1116(sh)	1132(s)	δ CH, ring HCCH sym bend, CC str	[43]/[45]/[47]
1091(w)	1087(sh)		1051(s)	Ring ip asym str, CC str, NCH ₃ twist, SNS asym str	[36]/ [31]/[38]/[39]/[40]/[41]/[46]
1028(vw)	1028(w)	1026(s)		CH ₃ N Str/CH ₂ N Str , ν C-C	[36]/ [32]/ [38] / [39]/[40] / [41]/ [45]
1016 (vw)		1016(s)		BF ₄ asym str, ring ip sym str	[43]
983(vw)				ν CC, ring ip asym bend	[43]
960(vw)				Ring ip sym bend, CC str	[43]
931(vw)	933(vw)	933(vw)		ρ_{as} (CH ₂), BF ₄ asym str, τ CH	[43]/[32] / [45]
912(vw)	912(vw)	908(vw)		τ C-H	[52]
				Range : 900- 600 cm⁻¹	
894(vw)				NC(H)N bend/CCH bend	[45]
877(w)	875(sh)	877(vw)		NC(H) N bend, ρ_{as} (CH ₂)	[30]/[37]/[50]
840(w)	852(sh)	854(m)	844(vw)	NC(H) N bend /CCH bend / NC2(H)N CH bend	[30]/[31]/[45]
808(w)	810(s)	815(w)		ν (PF ₆), Ring CC bend	[43]/[50]
788(w)	783(vw)	794(vw)	789 (w)	ring HCCH asym bend / CS St	[30]/ [42]/[44]
760(vw)	760(m)	761(vw)	762 (vw)	δ (HCCH)/ ring HCCH asym bend, ν_s SNS, BF ₄ sym str	[31]/[42]/[43]/ [45]
748(w)	742(vw)	752(w)	746(vw)	Trans-[NTf ₂] : δ_s (CF ₃), ring HCCH sym bend, CF ₃ sym bend, ν (PF ₆), BF ₄ FBF sym str	[42]/ [31]/[43]/ [45]/[40]
729(m)	731(m)	735(m)	736(m)	Anion interaction, CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str, CF ₃ sym bend	[42]/[31]/ [42]/[45]/[40]
696(w)	699(sh)	698(w)	696 (vw)	Ring ip asym bend, CH ₂ (N) str, CH ₃ (N) CN str	[36]/[42]
675(w)	667(w)	679(w)		ω (C-H) , δ CC, C=C-H, Ring HCCH sym bend	[36]/ [38] / [39]/[40] / [41]/[45]/[50]
655 (w)	640(vw)	655(w)	653(w)	CH ₂ (N) str, CH ₃ (N) CN str/ ν N-CH ₃ , δ SNS	[31]/[61]
613 (s)	622 (s)	622 (m)	610 (s)	CH ₃ (N) CN Str., Trans-[NTf ₂] : δ SNS, Phenyl ring ν C=C, ν (PF ₆)	[36] / [42]/[31]/[32]/[33]/[28]/[37]

La figure 4.5 ci-dessous présente une comparaison dans la gamme de fréquences comprises entre 720 et 400 cm^{-1} des spectres d'absorption infrarouge calculés des sept conformères du cation et du spectre de $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$ mesuré expérimentalement, cela n'a aucune contribution venant de l'anion. Il est évident que toutes les raies calculées doivent être déplacées vers une fréquence inférieure en les multipliant par un facteur compris entre 0,97 et 0,99. La raie d'absorption expérimentale forte centrée autour de 620 cm^{-1} se situe approximativement à 636 cm^{-1} pour tous les conformères. En plus, les raies mesurées autour de 654 cm^{-1} et 698 cm^{-1} sont obtenues par calcul autour de 665 et 707 cm^{-1} pour le conformère A et autour de 668 et 707 cm^{-1} pour le conformère B (les conformères aux plus basses énergies). Par ailleurs, l'absorption expérimentale autour de 681 cm^{-1} pourrait être attribuée au Conformère E qui devrait montrer une raie autour de 683 cm^{-1} à partir des calculs de DFT. L'absence de bande d'absorption expérimentale comprise entre 610 et 636 cm^{-1} suggère une présence très limitée des conformères B, C, F et G, qui devraient présenter des absorptions nettes dans cette gamme de fréquences (après mise à l'échelle).

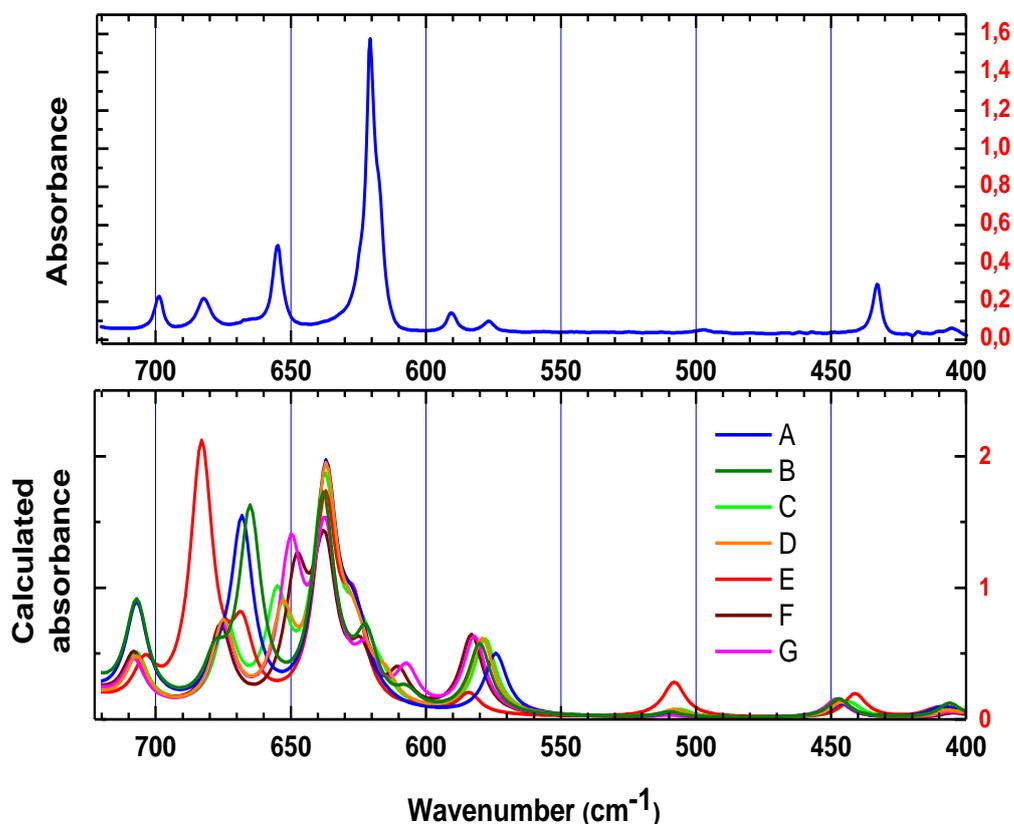


Figure 4.5 Comparaison des spectres d'absorption infrarouge calculés des sept conformères du cation et du spectre mesuré expérimentalement de $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$.

4.2.4.2 Etude en spectroscopie Raman des LIDFs *m*-xylène

Complémentairement à la spectroscopie d'absorption infrarouge, la spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle utilisée en chimie pour identifier des molécules et étudier les liaisons chimiques et les liaisons intramoléculaires.

Dans les figures 4.6, 4.7 et 4.8, nous présentons une comparaison entre les spectres FT-Raman de nos quatre liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs) dans les gammes spectrales 1000-50, 1700-1000 et 3500-2700 cm^{-1} , respectivement. La figure 4.9 montre une comparaison des bandes FT-Raman [3500-50 cm^{-1}] des liquides ioniques dicationiques étudiés; leurs affectations sont décrites dans le tableau 4.6 qui suit, avec une discussion pour chaque région spectrale ; par ailleurs, les bandes observées ont été analysées sur la base des données fournies dans la littérature.

▪ Région 1000- 45 cm^{-1}

Dans cette région, comme montré dans la figure 4.6 ci-dessous, les modes les plus caractéristiques ont été discutés dans plusieurs zones. Les bandes apparaissant dans la zone [200-50 cm^{-1}] correspondent à des vibrations intermoléculaires avec les anions sphériques Cl^- , PF_6^- , BF_4^- (la symétrie des anions; l'anion chlorure sphérique hautement symétrique, alors que l'anion PF_6^- a une symétrie octaédrique, tandis que BF_4^- est un tétraèdre et le $[\text{NTf}_2]^-$ est un anion complexe qui présente une symétrie planaire la plus faible, en formes *cis* ou *trans* et possède également une délocalisation des charges sur l'axe S–N–S).

Tout d'abord, nous observons trois pics pour chaque anion, sauf dans le cas de $[\text{NTf}_2]^-$ qui ne présente que deux pics à 72 et 192 cm^{-1} . Dans le sel de dichlorure, on remarque la présence des modes de vibrations suivants: 61, 90 et 190 cm^{-1} attribués aux interactions intermoléculaires. La même observation pour les deux autres LIDFs fluorés, avec une légère différence dans la position du pic, qui dépend de la force de l'interaction anion-cation. Nous notons que la taille des cycles d'imidazolium adjacents à l'anion affecte le comportement vibrationnel des modes situés dans cette zone spectrale. Plus l'anion est gros, plus le nombre d'ondes des modes Raman intermoléculaires est élevé: 61 et 90 cm^{-1} pour Cl^- contre 69; 95/70; 99 et 72 cm^{-1} pour, PF_6^- , BF_4^- et $[\text{NTf}_2]^-$ respectivement. Dans la zone spectrale [1000-200 cm^{-1}], les changements sont plus spectaculaires, car nous avons observé des modes vibrationnels très différents entre les liquides ioniques dicationiques selon l'anion apparié. Dans le cas de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$, la déformation asymétrique et symétrique de CF_3 a été attribuée aux bandes à 571, 591 et 741 cm^{-1} , respectivement. En outre, les autres modes de

vibrations attribuables à l'anion trans $[\text{NTf}_2]^-$ sont: une rotation du SO_2 (313 et 326 cm^{-1}), un balancement du SO_2 (399 et 404 cm^{-1}), une déformation symétrique du SO_2 (552 cm^{-1}) et une déformation symétrique du SO_2 (507 cm^{-1}). Comme pour les autres anions, une grande similarité est observée entre les spectres relatifs aux anions PF_6^- et BF_4^- , en particulier à 471 cm^{-1} , comme indiqué par Talaty et al. [28] et à 742 cm^{-1} concernant les modes vibrationnels d'élongation et de cisaillement avec une nette différence d'intensités. Deux autres modes sont observés à 620 et 766 cm^{-1} , attribués à la déformation et l'élongation symétrique de S–N–S respectivement. De plus, dans cette zone, nous avons montré les bandes caractéristiques correspondant à tous les modes de la liaison C–H (dans le fragment N–C(H)–N) et les vibrations d'élongation de cycle N-hétérocyclique utilisé auparavant pour le diagnostic. Les bandes dans des études spectroscopiques similaires sur des molécules contenant le cycle imidazolium, étudiées par Kausteklis et al. [29]. Les mouvements de déformation de ces liaisons (HC–CH) ont une contribution prédominante dans les bandes faibles de la zone comprise entre 750 et 900 cm^{-1} .

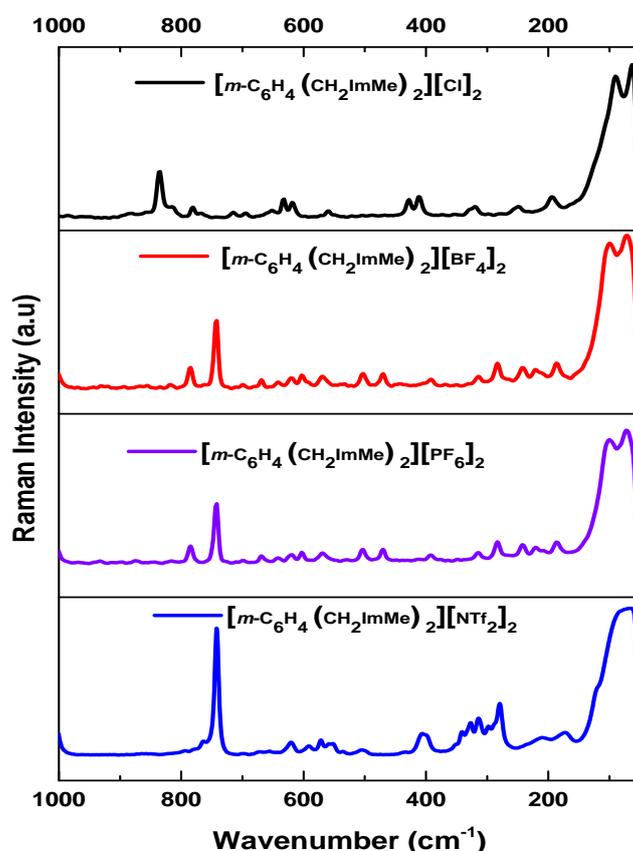


Figure 4.6 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences $1000 - 45 \text{ cm}^{-1}$.

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

Au début de cette région spectrale, les modes squelettiques (C–C) apparaissent dans la gamme [1000-1200 cm^{-1}], en bande intense (élongation symétrique à 1005 cm^{-1}). En accord avec la littérature [30-33], toutes les vibrations fondamentales de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ se situent en dessous de 1400 cm^{-1} , puis deux modes d'élongation antisymétriques pour SO_2 sont attendus entre 1335 et 1352 cm^{-1} et le mode symétrique, $\nu_s\text{SO}_2$ (1160 cm^{-1}), avec les contributions de la vibration d'élongation symétrique du CF_3 (bande polarisée intense à 1244 cm^{-1}) [34]. Dans les liquides ioniques monocationiques à base d'imidazolium, l'anion chlorure a été trouvé dans le plan du cycle, tandis que BF_4^- est positionné sur le cycle et a de courts contacts non seulement avec $\text{HC}_{(2)}$, mais aussi avec un proton du groupe méthyle, comme suggéré par Katsyuba et al. [35] grâce à l'observation du mode vibrationnel d'élongation asymétrique $[\text{BF}_4]^-$ (1025 cm^{-1}). L'examen de la zone spectrale [1500–1400 cm^{-1}] fait apparaître une bande caractérisée par la déformation de groupe méthylène $\delta(\text{CH}_2)$ [29].

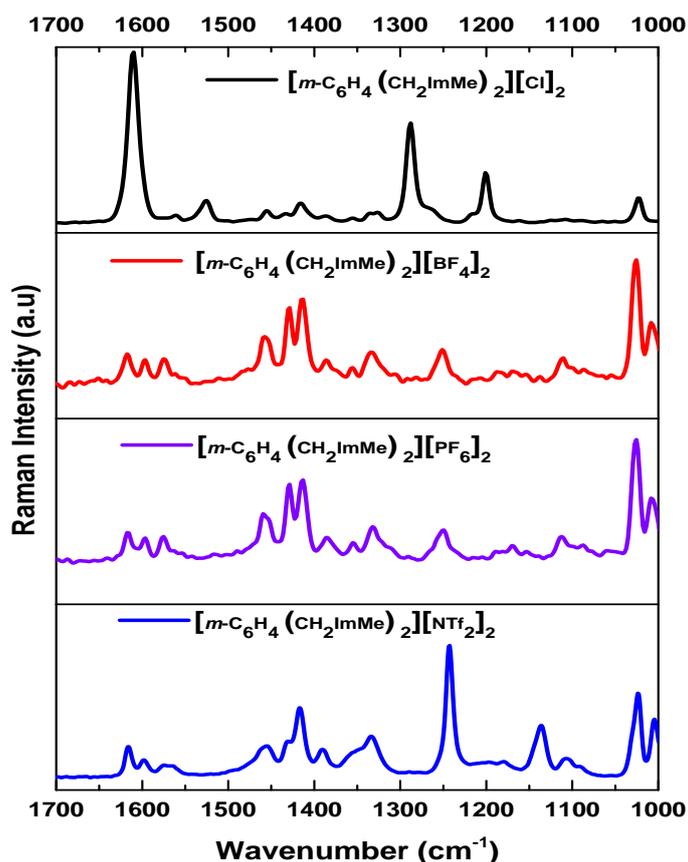


Figure 4.7 Spectres Raman des quatre LIDs dans la gamme de fréquences 1700-1000 cm^{-1} .

D'autre part, la présence du cycle phénylique pourrait également être identifiée par des bandes d'élongation C=C situées dans l'intervalle spectral [1650-1500 cm^{-1}]. Sans aucun

doute, la vibration la plus caractéristique du groupe phényle est observée sous forme d'une bande claire autour de 1596 cm^{-1} pour les LIDFs fluorés, et 1610 cm^{-1} pour le LIDF à base de dichlorure, qui a été attribué à $\nu(\text{C}=\text{C})$.

- **Région $3500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$**

Cette région, nommée la région CH, se caractérise notamment par les vibrations d'élongation des liaisons CH qui se situent dans une gamme allant de 3000 à 2700 cm^{-1} , attribuées à des modes d'élongation symétriques et asymétriques de CH aliphatique, tandis que les groupes CH aromatiques vibrent à une fréquence plus élevée, se manifestant entre 3200 et 3000 cm^{-1} .

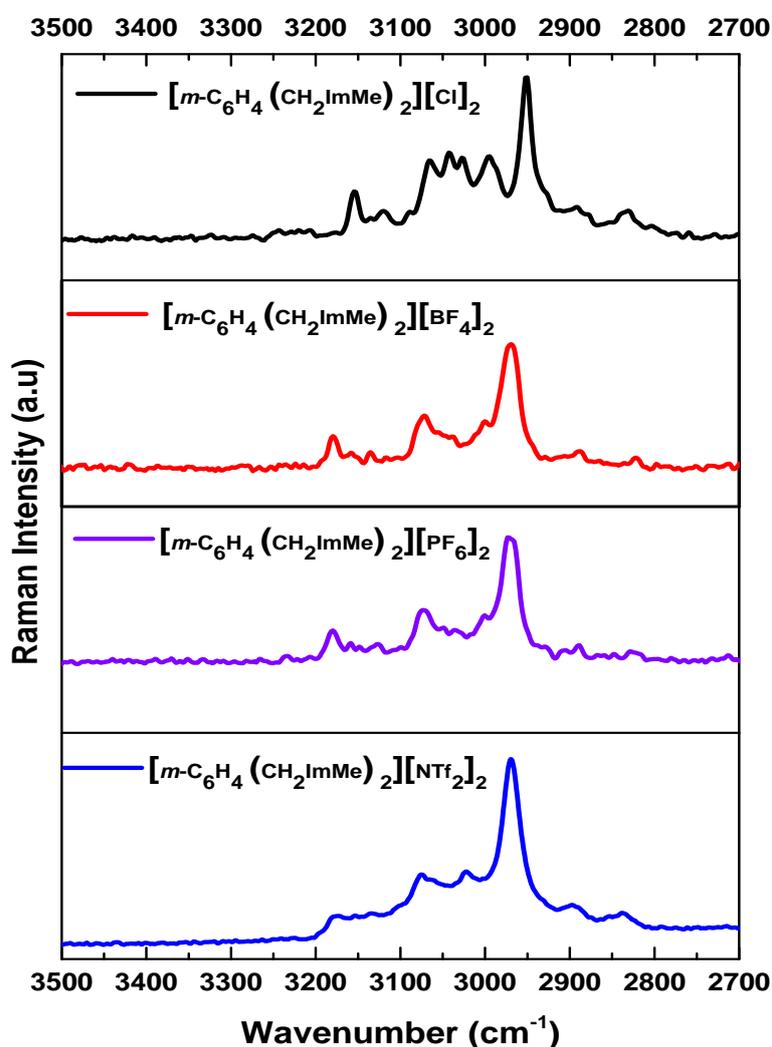


Figure 4.8 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences $3500 - 2700\text{ cm}^{-1}$.

Dans ce contexte, la bande observée dans le spectre Raman vers 2970 cm^{-1} peut être affectée à une vibration d'élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$, comme indiqué par Kausteklis et al. [29,34].

De plus, les bandes de vibration d'élongation C-H du cycle phényle aromatique, du méthylène et du groupe méthyle lié au cycle imidazole apparaissent dans les spectres Raman à 3027, 3043, et 3065 cm^{-1} pour le $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$; 3071 cm^{-1} pour $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$; 3031 et 3071 cm^{-1} pour $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$; 3022 et 3075 cm^{-1} pour $[m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$ (voir Fig. 4.8). Dans cette région, les bandes vibrationnelles des nombres d'onde supérieurs peuvent être appelées modes d'élongation $\text{C}_{(4,5)\text{-H}}$, tandis que celles des nombres d'onde inférieurs peuvent être attribuées aux modes d'élongation $\text{C}_{(2)\text{-H}}$. Enfin la figure 4.8 donne une comparaison de l'activité Raman dans toute la gamme spectrale citée précédemment.

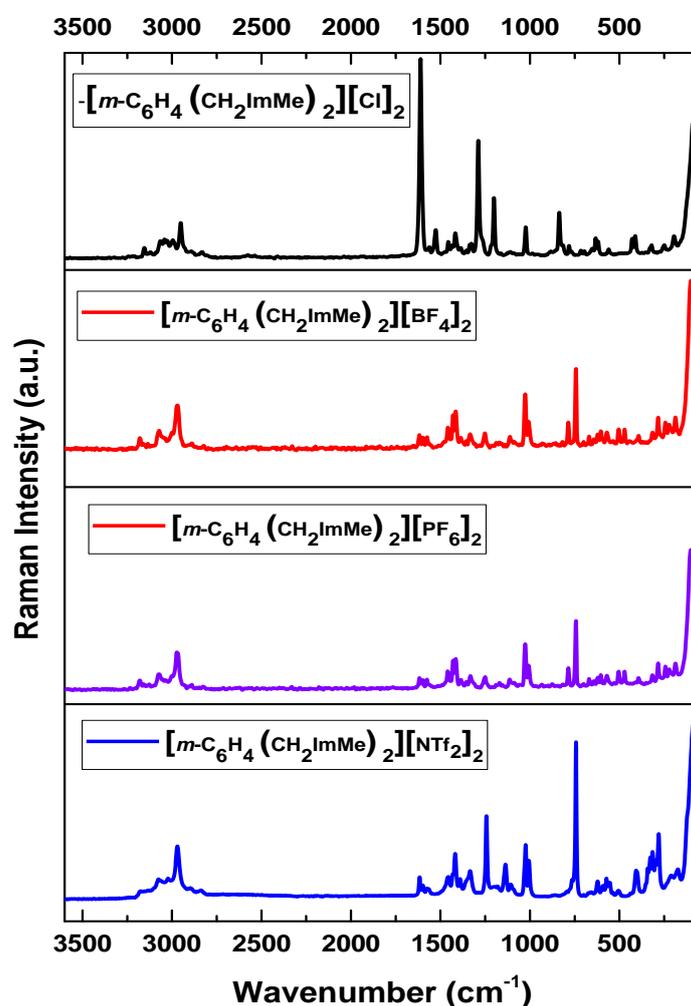


Figure 4.9 Comparaison des spectres Raman des quatre liquides ioniques fonctionnalisés (LIDFs) dans la gamme de fréquences 3500-50 cm^{-1} .

Les modes de vibration des paires d'ions [*m*-C₆H₄ (CH₂ImMe)⁺₂] avec les différents anions peuvent être classés selon les interactions cation-anions illustrées dans la figure 4.9 et listés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.6 Bandes FT-RAMAN observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante. vw = Very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; τ = torsion, s = symmetric; as = antisymmetric.

[<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂]				Vibrational assignment	References
[Cl] ₂	[PF ₆] ₂	[BF ₄] ₂	[NTf ₂] ₂		
				Range: 3500- 2700 cm⁻¹	
	3179 (w)	3179 (w)	3178 (vw)	H-C-C-H asymmetric stretch , v _{as} (H-C(4)), v _{as} (H-C(5))	[32]/[33]/[45]/[29]/[37]
3152 (w)	3158 (vw)	3158(vw)	3153 (vw)	H-C-C-H asymmetric stretch	[42]/[42]/[49]/[29]/[37]
3119(vw)	3127 (vw)	3135(vw)	3134 (vw)	H-C-C-H asymmetric stretch , v _{as} (H-C(2))	[42]/[45]/[29]/[37]
3065 (w)	3071 (w)	3071 (w)	3075 (w)	C-H stretching	[54]/[55]/[57]
3043(vw)				C-H stretching	[33]/[44]/[54]/[37]
3027(vw)		3031(vw)	3022 (vw)	C-H stretching	[44]/[57]/[29]
2994 (w)	2999 (sh)	2999 (sh)		(N)CH ₃ asymmetric stretch	[44]/[50]/[29]/[37]
	2971(m)	2969 (m)	2969 (m)	(N)CH ₃ asymmetric stretch, v _{as} (CH ₃)	[50]/[55]/[57]
2949 (m)		2928(vw)		(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[43]/[49]/[30]
2890(vw)	2890 (vw)	2890(vw)	2897 (vw)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[32]/[37]
2830(vw)	2828 (vw)		2838 (w)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[44]/[31]/[29]
		2822(vw)		v _s (CH ₃), (N)CH ₂ , (N)CH ₃ sym stretch	[52]/[29]/[37]
				Range: 1700-1000 cm⁻¹	
1610 (s)	1616 (vw)	1616(vw)	1615 (vw)	Phenyl ring: v C=C	[38]/[39]/ [40]/[41]
	1596 (m)	1597 (m)	1596 (m)	Phenyl ring: v C=C	[38]/[39]/ [40]/[41]
1572(vw)	1575 (vw)	1575(vw)	1574(vw)	Phenyl ring v C=C,(N)CH ₂ str	[36]/[42]/[38]/[39]/ [40]/[41]
1525 (w)				Phenyl ring: v C=C , Im ring v (N=C)	[36]/[42]
1455(w)	1457(w)	1457 (w)	1457(w)	Phenyl ring v C=C,(N)CH ₃ str, C-H deformation	[38]/[39]/ [40]/[41]
1434(vw)	1429 (w)	1429 (w)	1430 (sh)	Im ring:C-N/C=N stretching band, δ (CH ₂)	[30]/[38]/[50]/ [66]
1417(w)	1415 (m)	1415 (m)	1418 (w)	Im ring:C-N/C=N stretching band, (N)CH ₂ str ,C-H deformation	[28]/ [43]/[41]
1384(vw)	1387 (w)	1387 (w)	1390 (w)	Imidazole ring:C-N/C=N stretch band	[31]/[28]/ [43]/[55]
			1352 (sh)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band, Trans [NTf ₂]: v _{as} (SO ₂),(N)CH ₂ str	[38]/[39]/ [40]/[41]/[21]
1334(vw)	1332 (w)	1334 (w)	1335 (m)	Imidazole ring:C-N/C=N stretch band, Trans [NTf ₂]: v _{as,op} (SO ₂)	[30]/[31]/ [43]/ [50]/[21]
1288 (m)	1289 (vw)	1291(vw)		Phenyl ring: C-C stretching	[41]/[50]/[29]
	1251 (m)	1249(w)	1244 (m)	Phenyl ring: C-C stretching/ Trans [NTf ₂]: v _s (CF ₃)	[38]/[39]/ [40]/[41]/[21]/[34]
		1205(vw)		BF ₄ asym str, Phenyl ring: C-C stretching	[43]/[52]
1199 (m)	1190 (vw)	1190(vw)	1195 (vw)	Phenyl ring: C-C stretching, C- C-H i p bend, C- C- H ip bend	[41]/[56]/[29]
	1168(vw)	1169(vw)	1178 (vw)	δ CH, CH ₃ N	[28]/ [41]/[43]/[29]
			1135 (m)	Trans [NTf ₂]: v _{s,ip} (SO ₂)	[21]/ [30]/ [45]
	1110(w)	1112 (w)	1106 (vw)	δ CH, ring HCCH sym bend	[28]/ [43]/[40]
1023 (m)	1025(m)	1025(m)	1023 (m)	δ CC, δ CH, BF ₄ asym str, v _{as} (BF(4)), v _{as} (BF(2))	[43]/ [50]/[35]
	1006(sh)	1008 (sh)	1003 (sh)	C-C ring stretch	[41]/[56]
				Range: 1000- 45 cm⁻¹	
	931 (vw)	932 (vw)		(N)CH ₂ , BF ₄ asym str	[52]/[43]
882 (vw)	876 (vw)	882 (vw)		ρ (CH ₂), NC(H)N bend/CCH bend	[42]/[50]
	864 (vw)			PF ₆ asym str	[28]/[21]
		855 (vw)	856 (vw)	NC(H)N bend	[32]/[33]/[28]/ [37]
836(m)		834 (vw)		Ring HCCH asym bend	[43]/[55]
815 (sh)	817 (vw)	818 (vw)		HCCH sym bend	[42]/[55]
			795 (sh)	v _s (CS)	[21]
782(w)	784 (w)	786 (w)		v _s CC, HCCH sym bend	[42]/[49]/[55]
767(sh)		766 (vw)	766 (sh)	v _s (SNS), (N) CH ₂ str, NCH ₃ , δ CC, C=C-H, ring HCCH asym bend	[31]/[33]/[28]/ [37]
	742 (s)	743 (s)	741 (s)	v (PF ₆) , BF ₄ scissors , v _s (BF ₄),Trans [NTf ₂]: δ _s (CF ₃),	[21]/[32]/[33]/[28]/ [37]/[43]/[37]
711(vw)	700(vw)	701 (vw)	696 (vw)	C=C-H, H-C-C-H	[39]
652(vw)	667 (vw)	668 (vw)	659 (w)	δ CC, C=C-H, CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[38]/[39]/[40]/ [41]/ [50]

632(w)	641 (w)	642 (w)		δ CC, (N-C), (N)CH ₂ str, ν N-CH ₃	[38]/[35]
616(w)	618 (w)	618 (w)	620 (w)	δ CC, NCH ₃ Trans-[NTf ₂] : δ SNS, δ op _{as} (SO ₂), Phenyl ring ν C=C	[32]/[33]/[28]/ [37] / [21]
			591 (w)	Trans-[NTf ₂] : δ _{as} (CF ₃), δ ip _{as} (SO ₂), δ _s (NSO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
			552(w)	Trans-[NTf ₂] : δ _s (SO ₂)	[32]/[21]
	503(vw)	504(vw)	507(vw)	BF ₄ scissors, δ (BF ₄), SO ₂ sym bending	[42]/ [43]/[35] / [21]
	470 (vw)	470 (vw)		ν (PF ₆), δ (BF ₄), ν (BF)	[21]/ [42]/[45]/[35]
412(w)			404 (vw)	(N)CH ₂ str , NCH ₃ , Trans-[NTf ₂] : ω (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
	391 (vw)	391 (vw)	399 (m)	ρ (CH ₂), (N) CH ₂ str, Trans-[NTf ₂] : ω (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
		351(vw)		δ NCH ₃ , BF ₄ scissors, δ (BF ₄), CC	[43]/[35]/[53] / [54]/[21]
			340 (sh)	δ NCH ₃ , Trans-[NTf ₂] : τ (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
			326(m)	ρ (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
319(w)	313(m)	313(m)	313(m)	CN stretch , SC Str Trans-[NTf ₂] : ρ (SO ₂), ρ (CF ₃)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
	282(vw)	282(vw)	282(m)/288(sh)	ρ (CH ₂), CN stretch, Trans-[NTf ₂] : ρ CF ₃ , ν _{as} (CS)	[33]/[28]/ [45]
248(vw)	240(vw)	242(vw)		ρ (CH ₂), γ N-CH ₃ ,	[43]
	221(vw)	219(vw)	208(vw)	τ (N-C)/ ρ (CH ₂), NCH ₃	[36]/[45]/ [49]
190(w)	185(w)	186(w)	172(w)	Intermolecular vibration, ω (N-C), τ (N-C)/ ρ (CH ₂)	[36]/ [45]/ [49]/[51]
90(sh)	95 (sh)	99(sh)		Intermolecular vibration	[51]
90(sh)	95 (sh)	99(sh)		Intermolecular vibration	[51]
90(sh)	95 (sh)	99(sh)		Intermolecular vibration	[51]
61 (sh)	69 (sh)	70 (sh)	72(s)	Intermolecular vibration	[51]
[Cl] ₂	[PF ₆] ₂	[BF ₄] ₂	[NTf ₂] ₂	Vibrational assignment	References

4.2.5 Etude théorique de la structure anions-cation

Nous avons effectué des calculs DFT sur des paires d'ions afin de mieux comprendre comment les anions interagissent avec le cation. Les différentes géométries de départ ont été étudiées. La figure 4.10 illustre la disposition géométrique à l'équilibre des paires d'ions. Les interactions avec les anions affectent également les angles et les distances de ces liaisons.

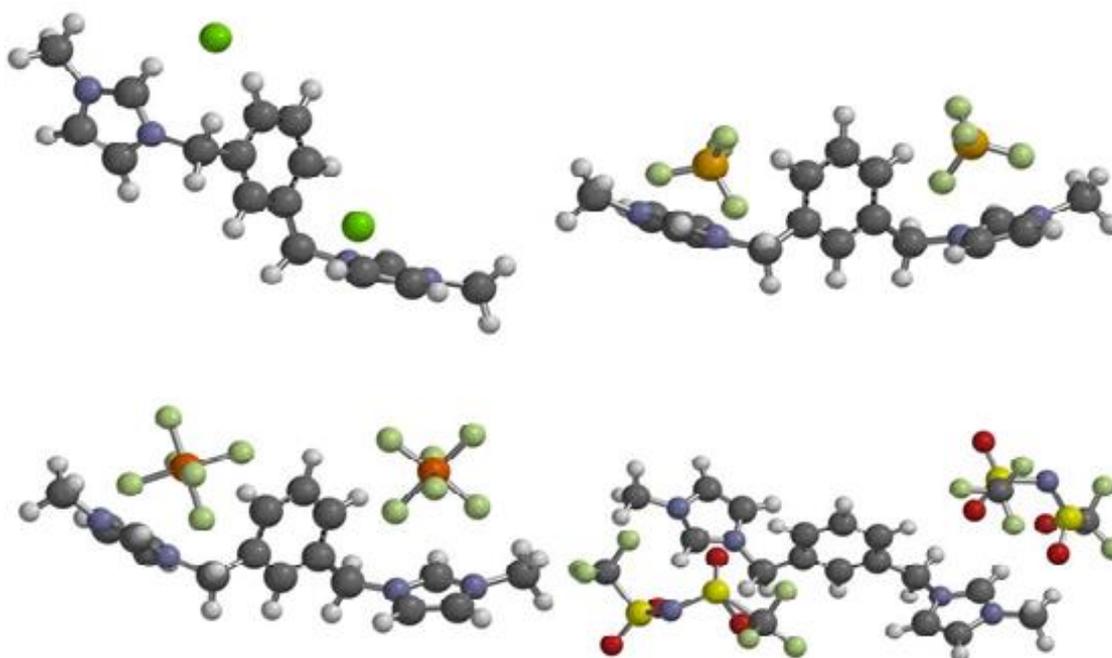


Figure 4.10 Schémas des structures optimisées des quatre LIDFs avec différents anions (en haut à gauche: Cl; en haut à droite: BF₄; en bas à gauche: PF₆; en bas à droite: NTf₂).

Les structures optimisées des quatre couples ioniques de *m*-xylène avec les anions 2 Cl⁻, 2 BF₄⁻, 2 PF₆⁻ ou 2 NTf₂⁻ ont été obtenues par calcul DFT en utilisant la base 6-31G **

et la théorie B3LYP. Pour les quatre anions possibles, le cation conserve sa structure proche de celle trouvée pour le conformère A présenté dans la section 4.2.3 (voir figure 4.10).

En plus, dans tous les cas, les deux anions préfèrent loger tous les deux dans le même demi-plan où le cycle benzénique est placé, à des positions proches des atomes de carbone C13 et C15 d'imidazolium (voir la figure 4.3) et les atomes H liés. La seule exception est observée dans le cas des deux anions Cl^- , qui préfèrent se déplacer vers les groupes méthylène « les atomes de carbone C7 et C8 ». Dans ce cas, les distances entre Cl et les atomes d'hydrogène du cycle imidazolium (H14, figure 4.3), du groupe méthyle (H7) et du cycle benzénique (H1) sont respectivement de 2,027, 2,521 et 2,861 Å. Dans le cas des anions BF_4^- , la distance entre les atomes F2 et F1 (figure 4.3) par rapport à H14 est de 2,030 et 2,091 Å, tandis que pour l'anion PF_6^- , la distance par rapport à H14 de F1 et F2 augmente à 2,046 et 2,105 Å. Enfin, dans le cas de l'anion NTf_2^- , l'atome d'oxygène le plus proche se situe à une distance de 1,929 Å de H14. Dans tous les cas, les anions logent en dehors des plans définis par les cycles d'imidazolium, avec une distance croissante pour les anions Cl^- , BF_4^- , PF_6^- et NTf_2^- . En outre, ces résultats doivent être comparés avec les mesures expérimentales de diffraction de rayons X, alors que les tests de cristallisation de LIDFs type *m*-xylène dans les différents solvants n'a présenté aucun cristal de bonne qualité pour être analysé.

4.2.6 Conclusion

Quatre nouveaux LIDFs à base de bis-1-méthylimidazolium liés au *mé*ta-xylène, combinés à quatre anions, à savoir le dichlorure, le di-(bis (trifluorométhylsulfonyl) imide), le di (tétrafluoroborate) et le di (hexafluorophosphate) ont été synthétisés pour la première fois. Les spectroscopies RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P confirment la production des LIs désirées. Les mesures thermiques ATG / ATD indiquent que la stabilité thermique des LIDFs suit l'ordre suivant: $\text{NTf}_2^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Cl}^-$. Bien que l'échantillon basé sur l'anion NTf_2^- soit liquide à la température ambiante, les trois autres échantillons sont solides et ses points de fusion sont dans l'ordre $\text{NTf}_2^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{Cl}^-$. De plus, les spectres vibrationnels de ces LIs ont été étudiés en utilisant les spectroscopies FTIR et FT-RAMAN. La théorie de la chimie quantique (au niveau de la DFT) a été utilisée pour calculer les conformères possibles du cation. En raison de la structure complexe du cation, il existe sept conformères avec une différence d'énergie inférieure à 5 kJ/mol. D'autre part, afin d'évaluer le comportement vibrationnel spectral, une comparaison avec le spectre IR expérimental suggère qu'au moins trois conformères d'entre eux pourraient être présents dans les échantillons. Enfin, une étude computationnelle de l'interaction anions -cation est présentée.

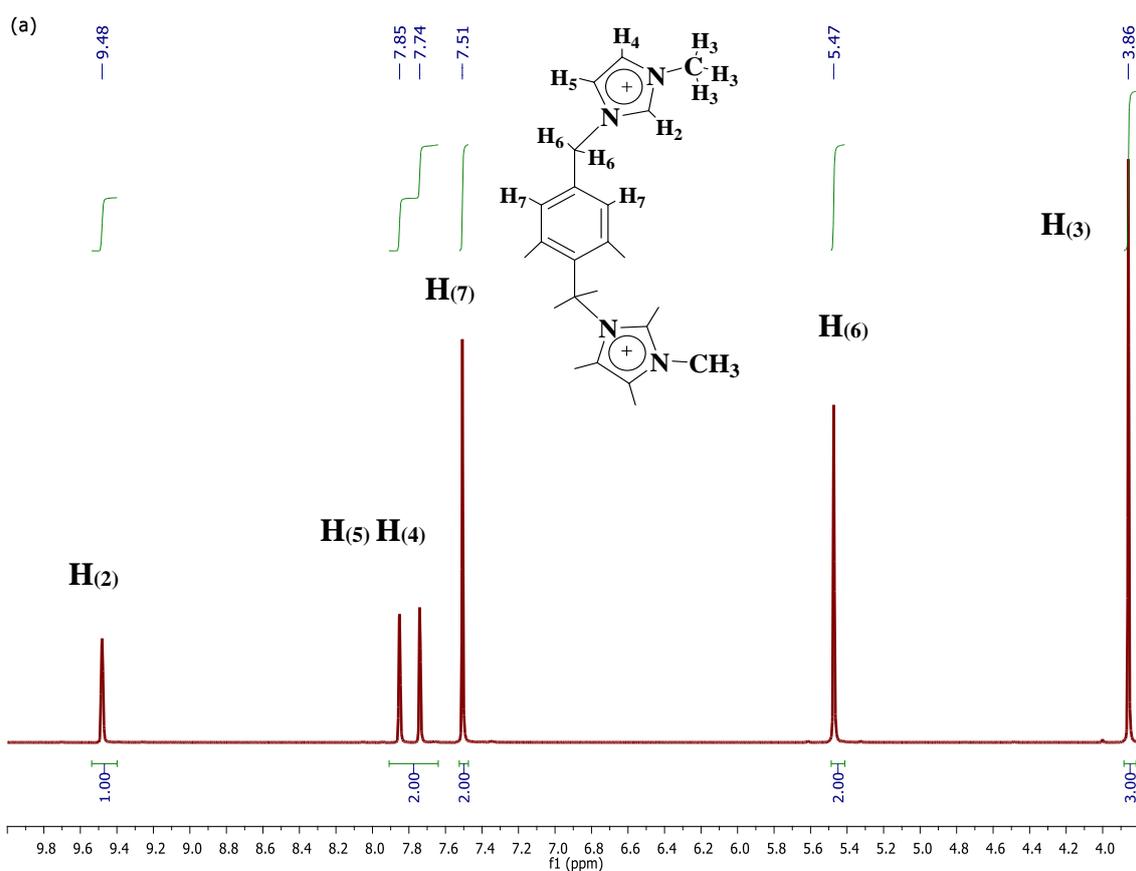
4.3 Caractérisation expérimentale des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques liés au *para*-xylène:

Certains chercheurs ont récemment rapporté la synthèse du LIDF à base de cation α , α' diimidazolium-*p*-xylène [58-60] associé à des anions inorganiques, tels que $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$, $[\text{I}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{BF}_4]^-$, et plus tard avec des anions organiques tels que $[\text{NTf}_2]^-$. Ce dernier anion est cependant rarement étudié. En 2012, Ibrahim et al.[25] ont étudié la synthèse et la structure d'une série de nouveaux sels d'imidazolium portant plusieurs anions fluorés. Leurs résultats établissent un lien entre la force de l'interaction cation-anion et le point de fusion.

4.3.1 Étude structurale

- $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$:

- ✓ RMN- ^1H (DMSO- d_6), δ_{H} (ppm): 9.48 (s, 2H, NCHN), 7.85-7.74 (d, 4H, NCHCHN), 7.51 (s, 4H, C $_6$ H $_4$), 5.47 (s, 4H, CH $_2$), 3.86 (s, 6H, 2 \times CH $_3$).



- ✓ RMN- ^{13}C (DMSO- d_6), δ_{C} (ppm): 36.34 (2C, 2xNCH $_3$), 51.67 (2C, 2xCH $_2$), 122.66 (2C $_{\text{Im}}$), 124.62 (2 C $_{\text{Im}}$), 129.40 (4 C $_{\text{Ar}}$), 135.73 (2 C $_{\text{Ar}}$), 137.22 (2 C $_{\text{Im}}$).

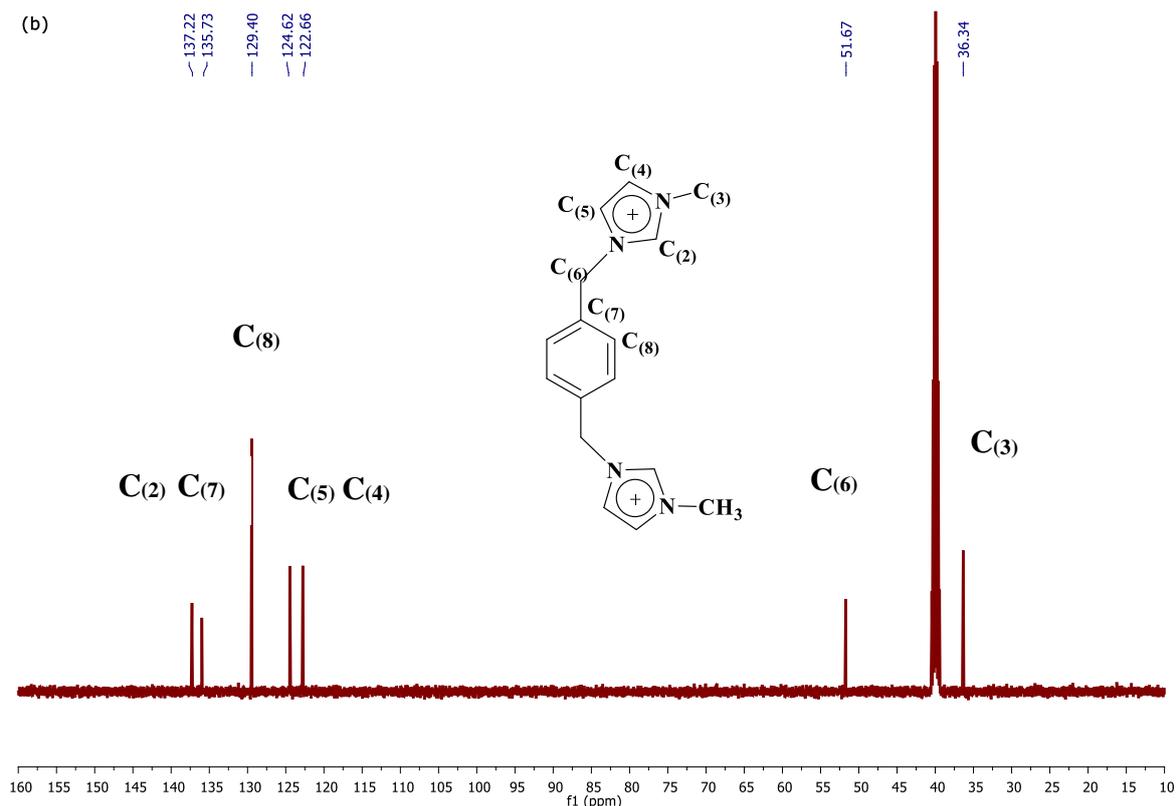


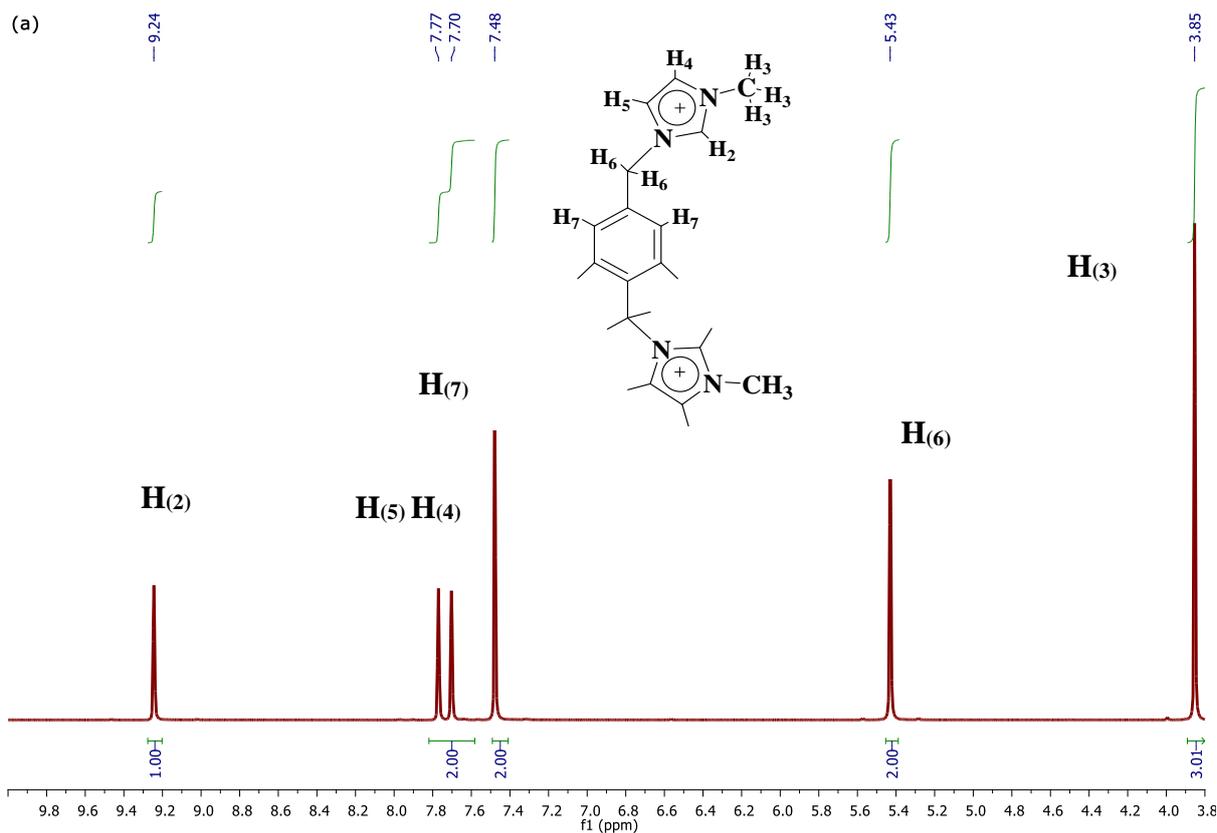
Figure 4.11 Spectres (a) RMN ^1H (500 MHz) et (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz), du $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$.

Premièrement, le spectre RMN- ^1H du $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$ a montré un singulet à $\delta = 9,48$ ppm du $\text{NC}_{(2)}\text{HN}$ correspondant aux protons du fragment imidazolium et un doublet à $\delta = 7,74 / 7,85$ ppm des protons $\text{NC}_{(4)}\text{HC}_{(5)}\text{HN}$. Les résonances du groupe phényle aromatique ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) sont observées sous forme de singulet à $\delta = 7,51$ ppm. Par contre, la résonance des protons de méthylène ($-\text{CH}_2-$) est observée sous forme de singulet à $\delta = 5,47$ ppm. Le signal caractéristique du N-méthyle (CH_3) est apparu à $\delta = 3,86$ ppm.

L'examen du spectre RMN- ^{13}C du LIDF, montre l'apparition de cinq signaux correspondant aux atomes de carbone des noyaux imidazole et phénylique situés à 137.22, 135.73, 129.40, 124.62 et 122.66 ppm respectivement. La région comprise entre 36.34 et 51.67 ppm présente les signaux caractéristiques des carbones des groupements méthylène et celui qui résonne à 36.34 ppm correspond aux atomes de carbone des groupes méthyle.

• $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{BF}_4^-]_2$:

- ✓ RMN ^1H (DMSO- d_6), δ_{H} (ppm): 9.24 (s, 2H, NC_2HN), 7.77-7.70 (d, 4H, $\text{NC}_4\text{HC}_5\text{HN}$), 7.48 (s, 4H, C_6H_4), 5.43 (s, 4H, CH_2), 3.85 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$).
- ✓ RMN- ^{13}C (DMSO- d_6), δ_{C} (ppm): 36.26 (2C, $2 \times \text{NCH}_3$), 51.63 (2C, $2 \times \text{CH}_2$), 122.84 (2 C_{Im}), 124.51 (2 C_{Im}), 129.34 (4 C_{Ar}), 135.67 (2 C_{Ar}), 136.97 (2 C_{Im}).
- ✓ RMN - ^{19}F (DMSO- d_6), δ_{F} (ppm): -148, 11 (s, BF_4).



Pour le LIDF $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{BF}_4^-]_2$, le signal du proton d'imidazolium NC_2HN est apparu sous la forme d'un singulet à $\delta = 9,24$ ppm et à un doublet à $\delta = 7,70 / 7,77$ ppm pour les protons du cycle imidazolium $\text{NC}_4\text{HC}_5\text{HN}$. On peut également observer trois résonances à $\delta = 7,48$, 5,43 et 3,85 ppm pour le groupe phényle aromatique ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), les protons méthylène ($-\text{CH}_2-$) et le N-méthyle (CH_3) respectivement. Tandis que le spectre RMN- ^{13}C , montre le même profil que son LIDF analogue (même signaux), avec un décalage vers le bas des valeurs des déplacements chimiques. En plus, le spectre RMN- ^{19}F , montre un singulet à -148.11 ppm, confirmant le succès de la réaction de métathèse.

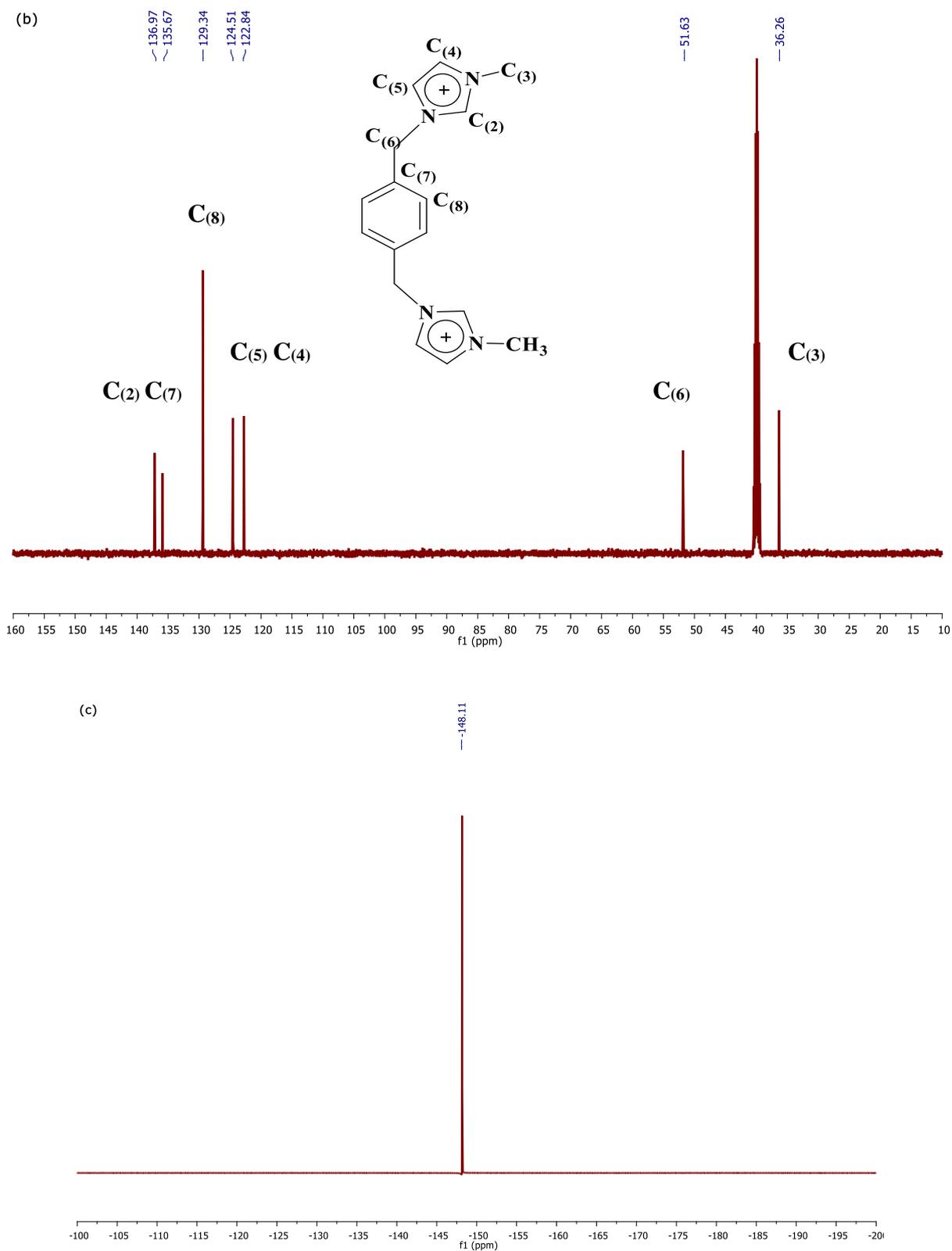
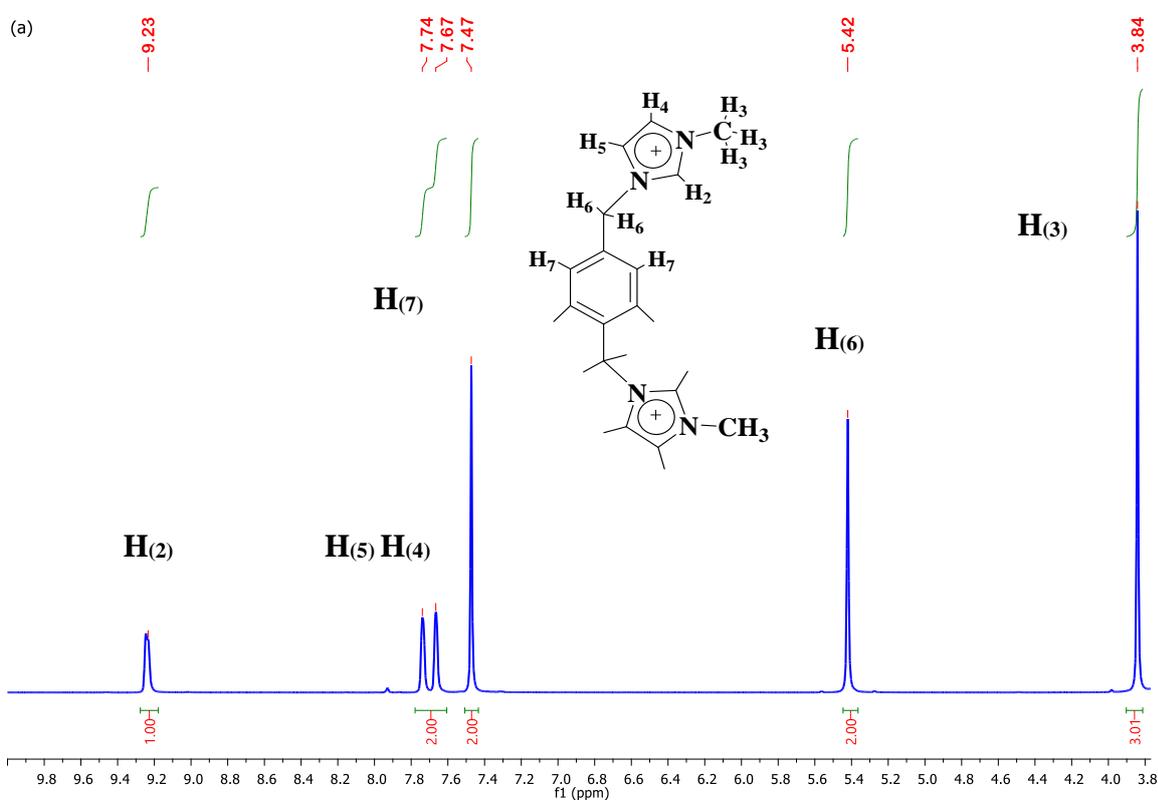


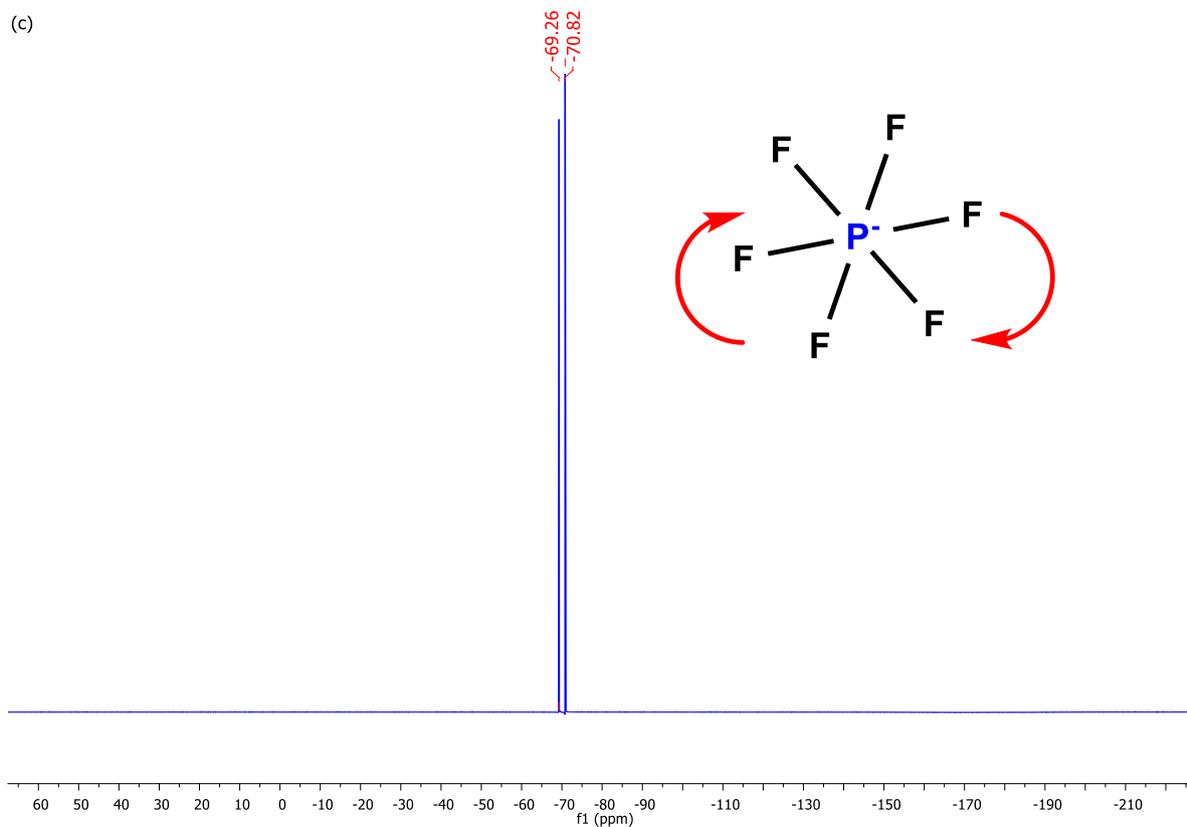
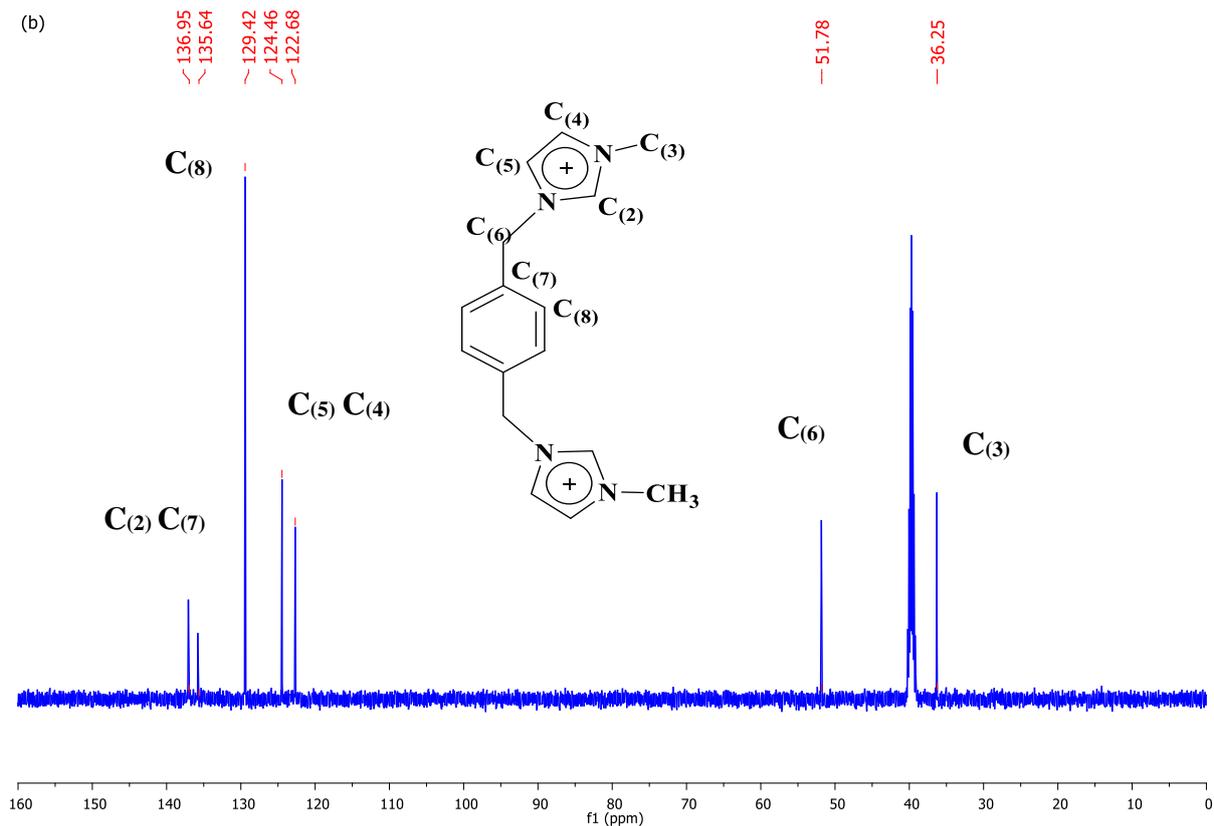
Figure 4.12 Spectres (a) RMN ^1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz) et (c) RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{BF}_4^-]_2$.

• $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{PF}_6^-]_2$:

- ✓ RMN ^1H (DMSO- d_6), δ_{H} (ppm): 9.23 (s, 2H, NC $\underline{\text{H}}\text{N}$), 7.74-7.67 (d, 4H, NC $\underline{\text{H}}\text{C}\underline{\text{H}}\text{N}$), 7.47 (s, 4H, C $\underline{\text{H}}_4$), 5.42 (s, 4H, C $\underline{\text{H}}_2$), 3.84 (s, 6H, 2 \times C $\underline{\text{H}}_3$).
- ✓ RMN ^{13}C (DMSO- d_6), δ_{C} (ppm): 36.25 (2C, 2xN $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 51.71 (2C, 2x $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 122.68 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Im}}$), 124.46 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Im}}$), 129.42 (4 $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 135.64 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 136.95 (2 $\underline{\text{C}}_{\text{Im}}$).
- ✓ RMN ^{19}F (DMSO- d_6), δ_{F} (ppm): - 69.26, -70.82 (d, $\underline{\text{P}}\underline{\text{F}}_6$).
- ✓ RMN ^{31}P (DMSO- d_6), δ_{P} (ppm): -133.76, -137.31, -140.74, -144.30, -147.75, -151.31, -154.87 (sept, $\underline{\text{P}}\underline{\text{F}}_6$).



Le spectre RMN protons du LIDF $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{PF}_6^-]_2$ a montré le même profil que les autres LIDs avec un décalage des valeurs des déplacements chimiques vers le bas. On peut distinguer un singulet à $\delta = 9,23$ ppm du NC $_{(2)}$ HN correspondant au proton de la position (2) du fragment imidazolium et un doublet à $\delta = 7,74 / 7,67$ ppm des protons NC $_{(4)}$ H C $_{(5)}$ HN. Les résonances du groupe phényle aromatique ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) sont observées sous forme de singulet à $\delta = 7,47$ ppm. Par contre, la résonance des protons de méthylène ($-\text{CH}_2-$) est observée sous forme de singulet à $\delta = 5,42$ ppm. Enfin, le signal caractéristique du N-méthyle (CH_3) est apparu à $\delta = 3,84$ ppm.



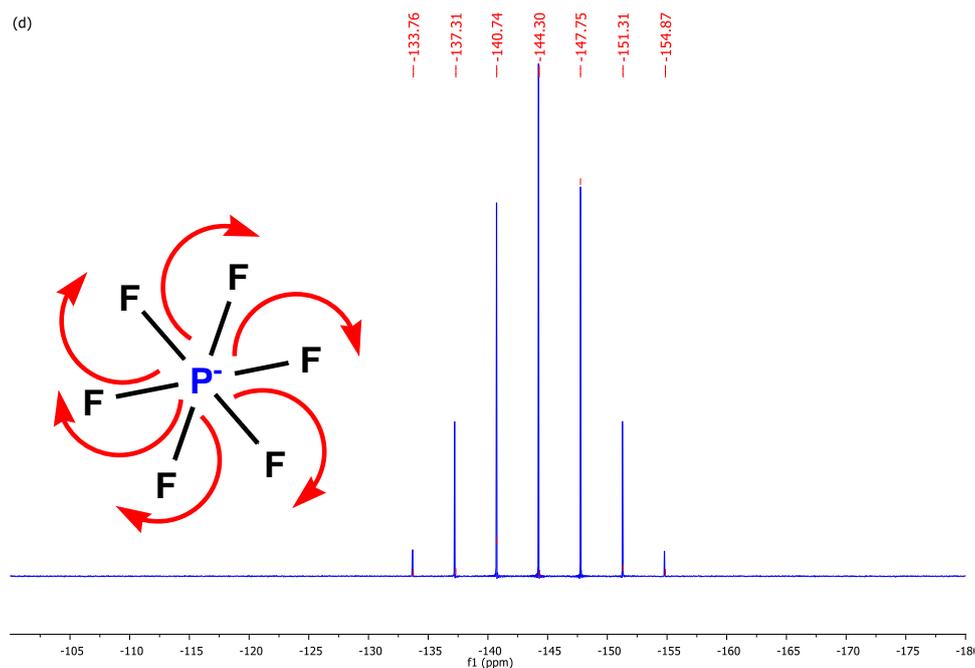
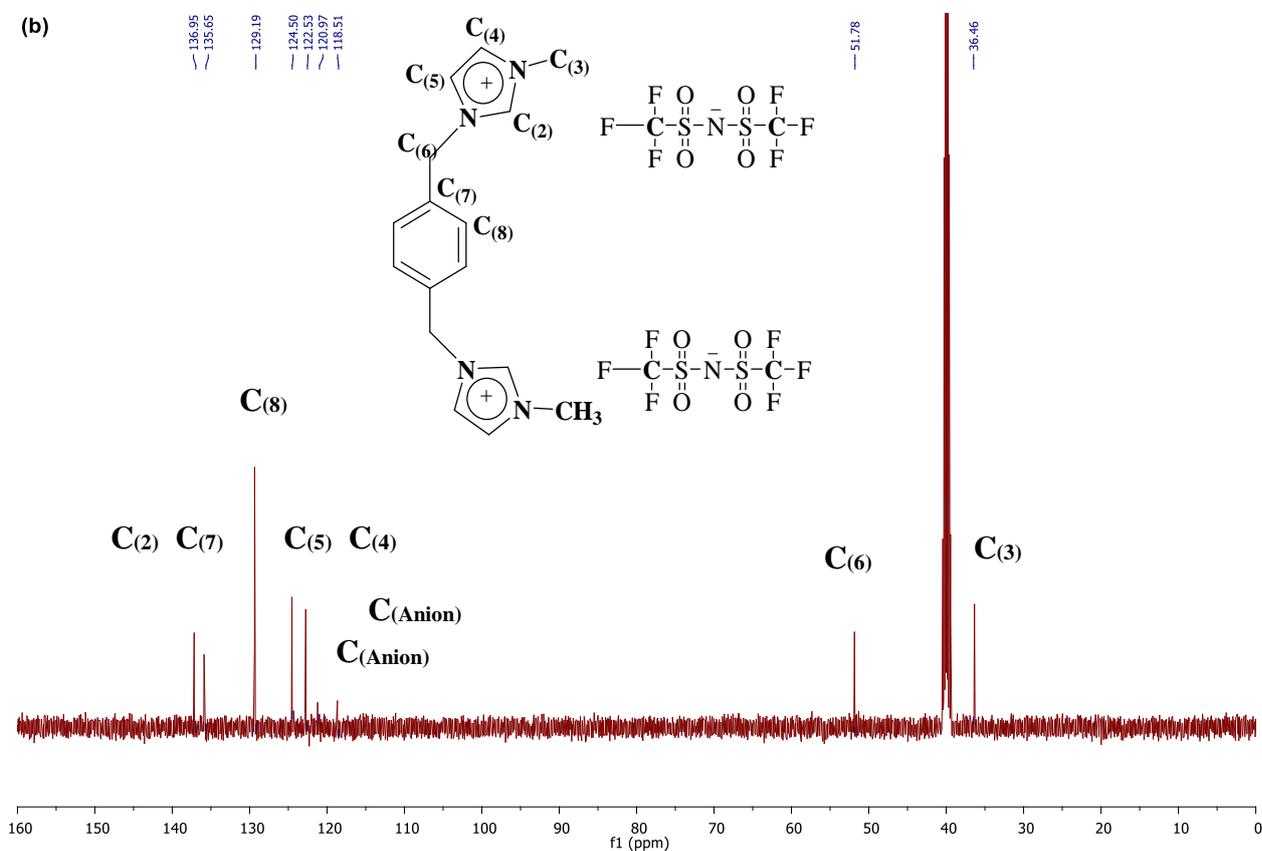
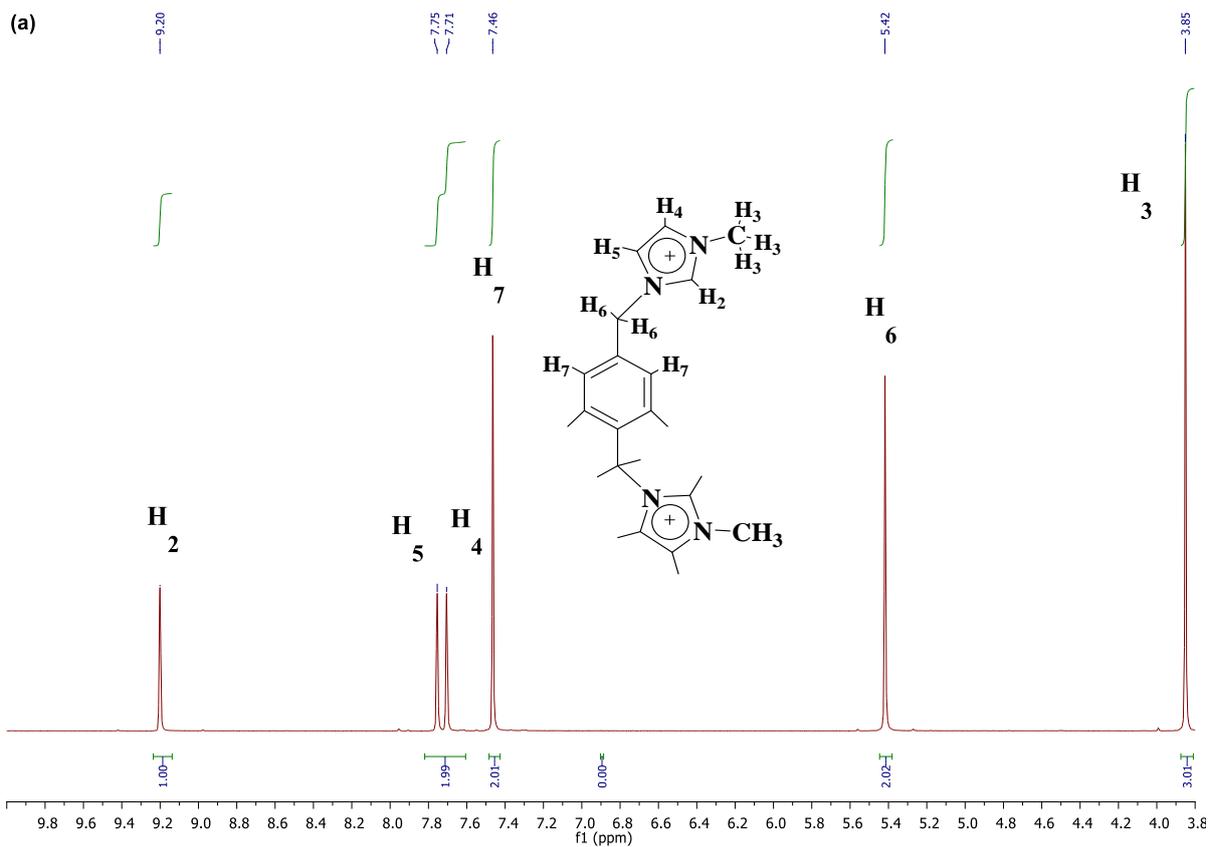


Figure 4.13 Spectres (a) RMN ^1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz), (c) RMN ^{19}F (470,62 MHz) et (d) RMN ^{31}P (202,47 MHz) du $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6^-]_2$.

Comme examiné dans les spectres des LIDFs analogues, le spectre RMN- ^{13}C du LIDF contenant l'anion PF_6^- montre l'apparition de sept signaux correspondant aux atomes de carbone des noyaux imidazole, phénylique (aromatiques) et aliphatiques, situés à 136.95, 135.64, 129.42, 124.46, 122.68, 51.71 et 36.25 ppm respectivement. Le spectre RMN- ^{19}F montre un doublet à -69.26 et -70.82 ppm, dû à la distribution des atomes de fluor autour du bore. Pendant que, le spectre RMN- ^{31}P , seul LIDF contenant un atome de phosphore, résonne à -144,30 ppm due à l'anion, qui a été scindé en un septuplet.

- $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2^-]_2$:

- ✓ RMN ^1H (DMSO- d_6), δ_{H} (ppm): 9.20 (s, 2H, NCHN), 7.75-7.71 (d, 4H, NCHCHN), 7.46 (s, 4H, C6H4), 5.42 (s, 4H, CH2), 3.85 (s, 6H, 2 \times CH3).
- ✓ RMN- ^{13}C (DMSO- d_6), δ_{C} (ppm): 36.46 (2C, 2xNCH3), 51.78 (2C, 2xCH2), 118.51 (CAnion), 120.97(CAnion), 122.53(2CIm), 124.50 (2CIm), 129.19 (4CAr), 135.65 (2CAr), 136.95 (2CIm).
- ✓ RMN- ^{19}F (DMSO- d_6), δ_{F} (ppm): -78.94 (s, [NTF2]).



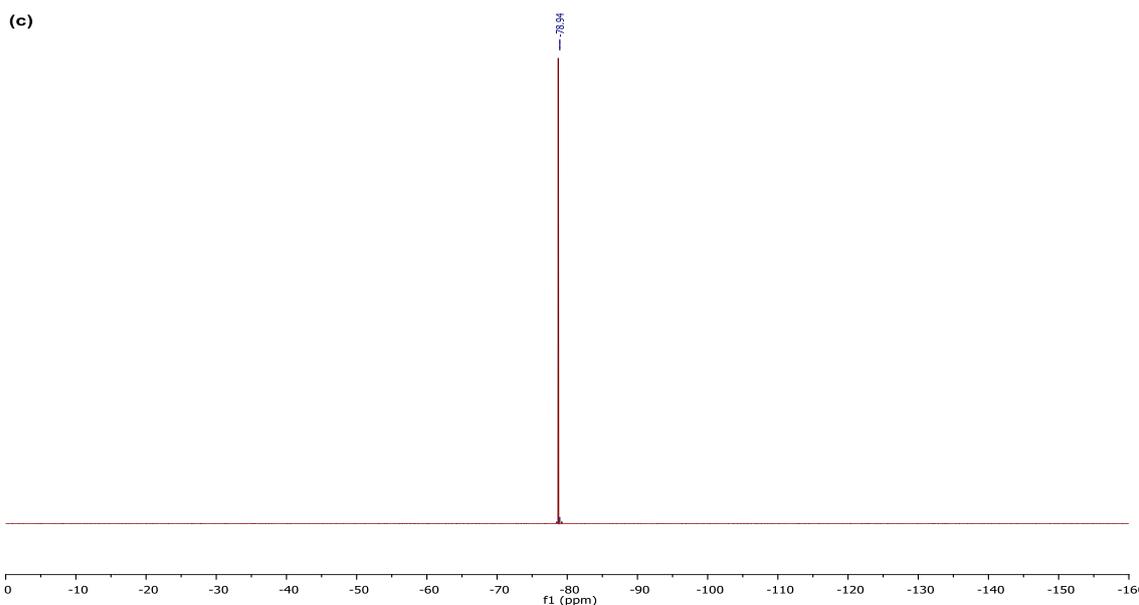
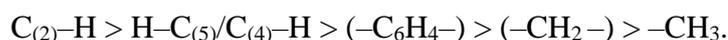


Figure 4.14 Spectres (a) RMN ^1H (500 MHz), (b) RMN ^{13}C (125,75 MHz) et (c) RMN ^{19}F (470,62 MHz) du $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Pour le LIDF $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$, la résonance du proton $\text{NC}_{(2)}\text{HN}$ du fragment imidazolium a enregistré la plus basse valeur $\delta = 9.20$ ppm, cela sans doute dû à la nature de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$, qui possède une faible symétrie par rapport aux autres anions, en plus sa complexité et son volume (taille). Qualitativement, les données spectrales de RMN ^1H des quatre LIDFs sont similaires. Ces valeurs sont en accord avec les données publiées pour les composés apparentés [25, 26,60].

Pour mieux comprendre l'effet structural de l'anion, un aperçu sur la figure 4.15 montre que, pour le noyau imidazolium, le déplacement chimique de $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ a diminué de 9,48 ppm pour $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+][\text{Cl}^-]_2$ à 9,24 ppm dans $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+][\text{BF}_4^-]_2$; 9,23 ppm pour le LIDF $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+][\text{PF}_6^-]_2$ et enfin à 9,20 ppm pour le LIDF $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+][\text{NTf}_2^-]_2$.

Cela montrait clairement que l'anion chlorure est proche du site $\text{H-C}_{(2)}$ du cation pour former une liaison hydrogène spécifique, ce qui est beaucoup plus fort que celui des autres LIDFs. Cependant le déplacement chimique de $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ augmentait significativement avec la basicité anionique [53], qui suit l'ordre suivant : halogénure $>$ $\text{BF}_4^- >$ $\text{PF}_6^- >$ NTf_2^- . En résumé les déplacements chimiques de la RMN- ^1H de nos LIDFs comme montré dans la figure 4.15, suivent l'ordre :



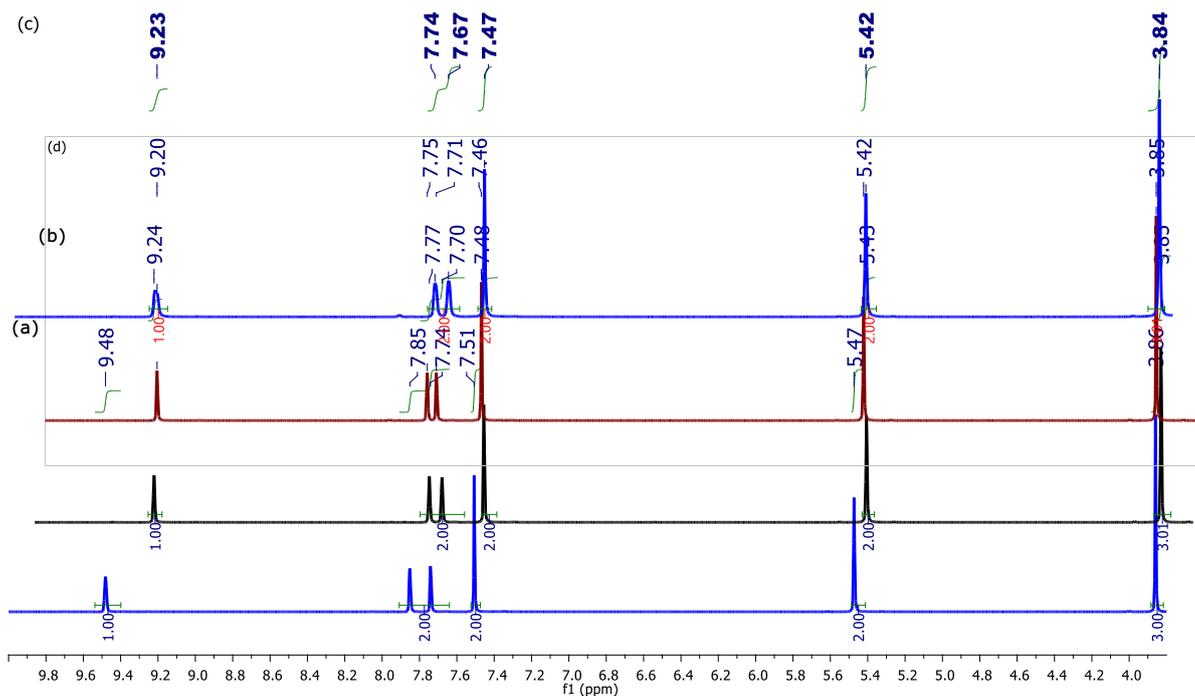


Figure 4.15 Comparaison des spectres RMN ^1H expérimentaux des quatre LIDFs synthétisés.

En outre, le décalage chimique calculé pour le proton $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ est de 17,95 ppm pour $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}^-]_2$, à comparer à 12,16 ppm pour $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4^-]_2$. Ces changements sont en accord qualitatif avec les valeurs expérimentales disponibles, ce décalage entre les valeurs expérimentales et calculées est dû aux plusieurs effets dont l'effet du solvant, le calcul prend en évidence le cation isolé.

Tableau 4.7 Récapitulation des déplacements chimiques expérimentaux et calculés en RMN- ^1H pour les 2 LIDFs.

RMN δ_{H} (ppm)	$[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$		$[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$	
	Experimental	Calculé	Experimental	Calculé
$(\text{C}_2 - \text{H})$	9.48	17.95	9.24	12.16
$(\text{C}_{4,5} - \text{H})$	7.85	8.06	7.77	7.80
$(\text{C}_{4,5} - \text{H})$	7.74	7.65	7.70	7.79
$(-\text{C}_6\text{H}_4-)$	7.51	9.68	7.48	9.16
$(-\text{CH}_2-)$	5.47	6.97	5.43	6.44
$(\text{N} - \text{CH}_3)$	3.86	4.63	3.85	5.08

Afin d'estimer les sites d'attaque et les positions des interactions dans le couple cation-anion, une comparaison plus facile entre l'expérimental et la théorie a été faite.

Dans les spectres RMN actuellement rapportés, les protons $C_{(4/5)}-H$ subissent un décalage vers le haut dans le cas de l'anion chlorure. Ce fait indique que ces atomes d'hydrogène participent également à la liaison d'hydrogène avec les anions; cependant, les $C_{(2)}-H$ ($\approx 0,24$ ppm pour BF_4^- ; $0,25$ ppm pour PF_6^- et $0,28$ ppm pour NTf_2^-) sont décalés davantage que les $C_{(4/5)}-H$, ($\leq 0,04/0,08$ ppm pour BF_4^- ; $0,03/0,11$ ppm pour PF_6^- et $0,03/0,1$ ppm pour NTf_2^-), indiquant que les premiers protons sont le site d'interaction préféré pour la liaison hydrogène. Zhang et al. [61] ont étudié l'effet d'interaction du couple cation-anion dans le 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium avec les différents anions $[NTf_2]^-$, $[PF_6]^-$, $[ClO_4]^-$, $[BF_4]^-$, $[DCA]^-$, $[NO_3]^-$, $[AC]^-$ et $[Cl]^-$. Ces auteurs ont trouvé que les anions $[PF_6]^-$, $[ClO_4]^-$ et $[BF_4]^-$ sont au-dessus du cycle imidazolium, alors que $[Cl]^-$, $[AC]^-$, $[NO_3]^-$ et $[DCA]^-$ sont presque localisés dans le plan du cycle d'imidazolium et généralement beaucoup plus proche du groupe méthyle. Comme indiqué précédemment, la quantité du transfert de charge augmente avec la taille et la basicité de l'anion. Dans le cas de nos LIDFs, tous les déplacements chimiques expérimentaux sont décalés vers des valeurs inférieures en ppm lors du passage du chlorure au tétrafluoroborate, et de l'hexafluorophosphate, arrivant au bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide. Simultanément, le déplacement chimique en champ supérieur des protons aromatiques sur le noyau phénylique ($-C_6H_4-$) et le groupe méthylène ($-CH_2-$) de $7,46/5,42$ ppm pour $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)^+_2][NTf_2^-]_2$; $7,48/5,43$ ppm pour $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)^+_2][BF_4^-]$; $7,47 / 5,42$ ppm pour $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)^+_2][PF_6^-]_2$ à $7,51 / 5,47$ ppm pour $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)^+_2][Cl^-]_2$ suggèrent que ces atomes d'hydrogène participent également au réseau des liaisons hydrogène avec les anions et soutiennent également ce point. De plus, ces déplacements sont plus importants pour les protons $C_{(2)}-H$ et $C_{(4)/(5)}-H$ d'imidazolium que pour les protons du cycle phényle et des groupes méthylène. Cela explique pourquoi les protons des groupes phényle et méthylène présentent un léger décalage dans leur déplacement chimique, alors que des changements importants en fond sont observés pour le $C_{(2)}-H$. Les spectres RMN- 1H des LIDFs à base du cation $[p-C_6H_4(CH_2ImMe)^+_2]$ calculés à l'aide du logiciel Spartan à partir de l'énergie la plus basse, en présence de deux anions à simple valence ($2 Cl^-$, $2 BF_4^-$, $2 PF_6^-$ ou $2 NTf_2^-$). Après la minimisation de l'énergie, les spectres RMN ont été calculés au niveau B3LYP / 6-31G **.

4.3.2 Analyse thermique

La stabilité thermique des liquides ioniques est régie par des interactions intermoléculaires. Ces interactions anions-cation comprennent principalement l'énergie de liaison hydrogène et l'énergie électrostatique. Les trois plus importantes sont les liaisons H, la liaison hydrogène est formée entre un atome d'hydrogène et un hétéroatome (de l'anion), les interactions de Coulomb (électrostatiques) entre les charges anioniques et cationiques et enfin, les interactions de Van der Waals entre les chaînes latérales des cycles d'imidazolium. Des équipes de recherche [62-64] ont récemment découvert que l'ajustement correct de la structure des liquides ioniques, pouvait améliorer l'énergie d'interaction anion-cation, améliorant ainsi les propriétés thermo-physiques des LIs. Les points de fusion des molécules organiques dépendent en général de la disposition des atomes dans le réseau cristallin ainsi que les interactions par paires. Le choix ou l'évaluation d'un liquide ionique pour une application particulière nécessite de connaître ces propriétés thermophysiques, surtout le point de fusion (T_m), qui est le point de l'apparition d'un pic endothermique lors du chauffage et la température de décomposition thermique (T_d).

4.3.2.1 Stabilité thermique et point de fusion

Les comportements thermiques des quatre liquides ioniques dicationiques solides basés sur le dication [$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2$] à partir de la température ambiante jusqu'à ≈ 800 °C, leur stabilité thermique et leur fusion ont été étudiés dans ce travail (voir Figure 4.15). Les quatre LIDFs sont thermiquement stables, le sel d'halogénure [$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$ commence à se décomposer rapidement à partir de 285 °C en perdant 71% de sa masse initiale en deux étapes dans une gamme de température courte [285-385°C], le sel tétrafluoré [$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{BF}_4^-]_2$ ne perd dans la même gamme de température [285-385 °C] que la moitié de sa masse initiale ($\approx 52\%$ W), Pendant que le sel perfluoré [$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{PF}_6^-]_2$ ne commence à perdre de sa masse initiale qu' à partir de 300 °C, en présentant une stabilité thermique mieux que les deux premiers sels. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique du [$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$, nous ont indiqué que la décomposition thermique, lors du chauffage se produisait dans la gamme de températures [400–500 °C], avec une perte de masse atteignant 85% à 485 °C.

Ces résultats sont en accord avec la littérature où la stabilité thermique, avec le cation commun suit l'ordre suivant : $\text{NTf}_2 > \text{PF}_6 > \text{BF}_4 > \text{OMs} > \text{OTf} > \text{I} > \text{Cl}$ [65].

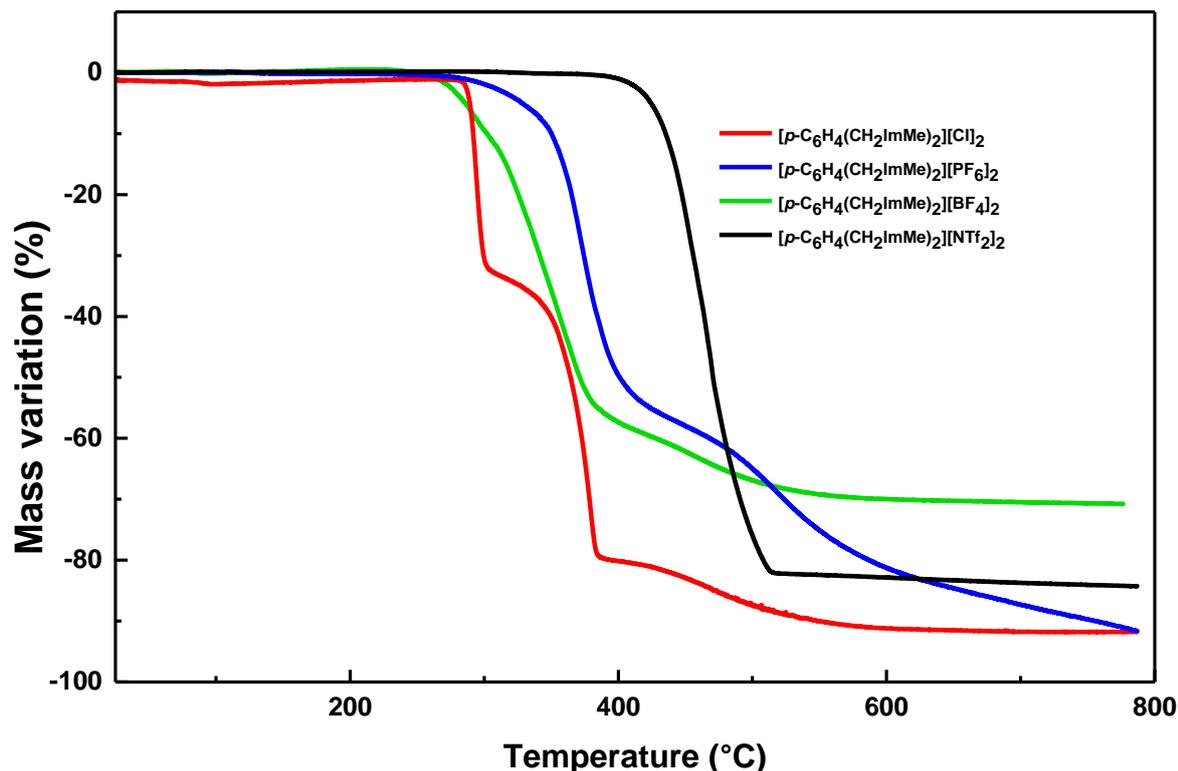


Figure 4.16 Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques synthétisés (LIDFs).

Le signal ATD correspondant montre deux pics endothermiques pour le composé ionique $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{BF}_4^-]_2$ autour de 193 et 220 °C, bien dans la région de stabilité thermique, ces deux pics pourraient être attribués à un processus de fusion en plusieurs étapes. Ces valeurs sont en bon accord avec le point de fusion de 225 °C signalé par Ibrahim et al. [25]. Au contraire, les deux processus endothermiques intenses détectés dans le cas de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{Cl}^-]_2$ se produisent en correspondance avec deux étapes de décomposition des matériaux ($T \approx 294$ et ≈ 379 °C, respectivement). Par conséquent, pour ce dernier composé, il semble que la décomposition se produise à une température plus basse que la fusion, car le pic ATD à la température la plus basse semble correspondre à la première étape de la décomposition plutôt qu'au processus de fusion. À notre connaissance, il n'y a pas d'autres rapports sur la stabilité thermique ou le point de fusion de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$ présente deux pics endothermiques, le premier (à environ 65 °C) peut être affecté au processus de fusion et, par conséquent, le LIDF peut être classé dans la catégorie des liquides ioniques à température ambiante [66]. Par contre, le deuxième pic peut être attribué à la décomposition thermique. Pour le processus de fusion du $[p\text{-C}_6\text{H}_4-$

$(\text{CH}_2\text{ImMe})^+_2][\text{PF}_6^-]_2$, il n'a été rien observé, même à la suite d'un changement de la ligne de base des thermogrammes.

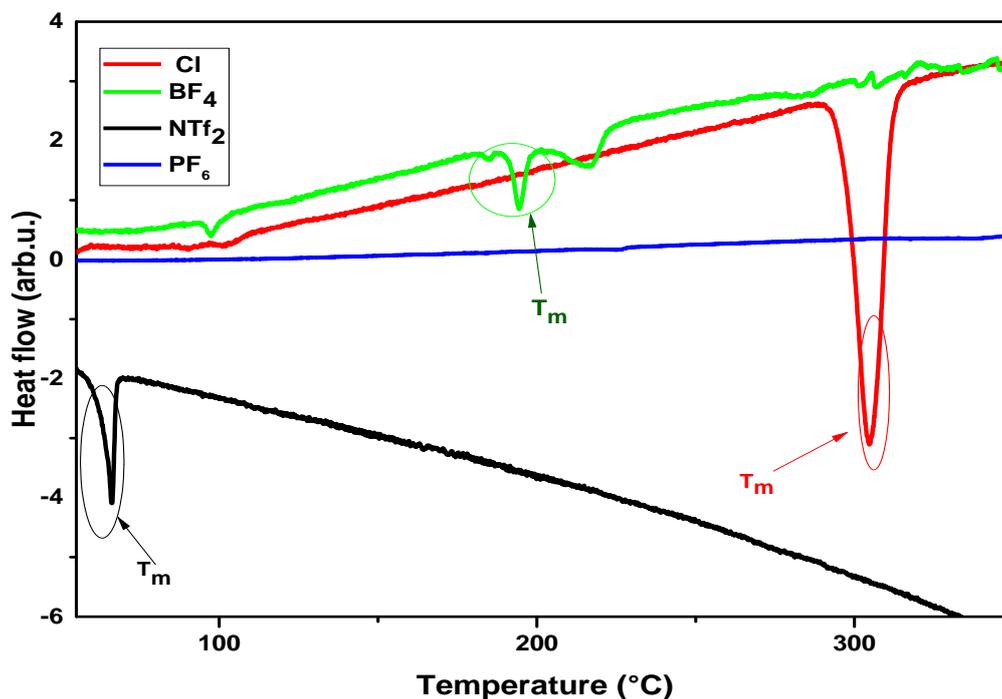


Figure 4.17 Thermogrammes par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques synthétisés (LIDFs).

Le tableau suivant récapitule les propriétés thermiques (T_m et T_d) de nos LIDFs. A noter que le point de fusion du LIDF contenant l'anion PF_6^- n'a pas été observé.

Tableau 4.8 Propriétés thermiques des LIDFs synthétisés.

LIDF	État physique à 25 °C	T_m (°C)	T_d (°C)
$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{Cl}]_2$	Solide	305	294
$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$	Solide	--	338
$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$	Solide	194	307
$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]$	Solide	65	485

T_m : Point de fusion ; T_d : Température de décomposition.

4.3.3 Étude conformationnelle

Le changement de la position du méta au para semble influencer le mécanisme des interactions, pour cela, des calculs de la chimie quantique peuvent fournir des informations sur la relation entre les structures et les propriétés des composés ioniques dicationiques. Par conséquent, les liaisons hydrogène des composés ioniques dicationiques ont été étudiées par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant du Gaussian 09 au niveau B3LYP / 6-31 ++ G (d, p).

L'anion isolé et le cation composant les liquides ioniques ont été étudiés par ordinateur au moyen du logiciel Spartan [19,20]. Il est bien connu que les anions Cl^- , PF_6^- et BF_4^- ne possèdent pas de conformères, alors qu'à notre connaissance on ne sait rien sur le cation.

Une étude préliminaire des géométries conformationnelles possibles du cation α , α' -diimidazolium-*p*-xylène a été réalisée au niveau de la mécanique moléculaire. Une recherche des structures stables possibles a été effectuée par une recherche systématique, en faisant varier les trois angles dièdres qui définissent la structure ionique avec un pas de 15° comme représentée dans la figure 4.18.

Parmi les trois angles dièdres, N1C8C7N3 définit l'orientation relative des deux cycles d'imidazolium, tandis que C1C7N3C18 et C4C8N1C10 donnent l'orientation relative de chaque cycle d'imidazolium par rapport au groupe xylène.

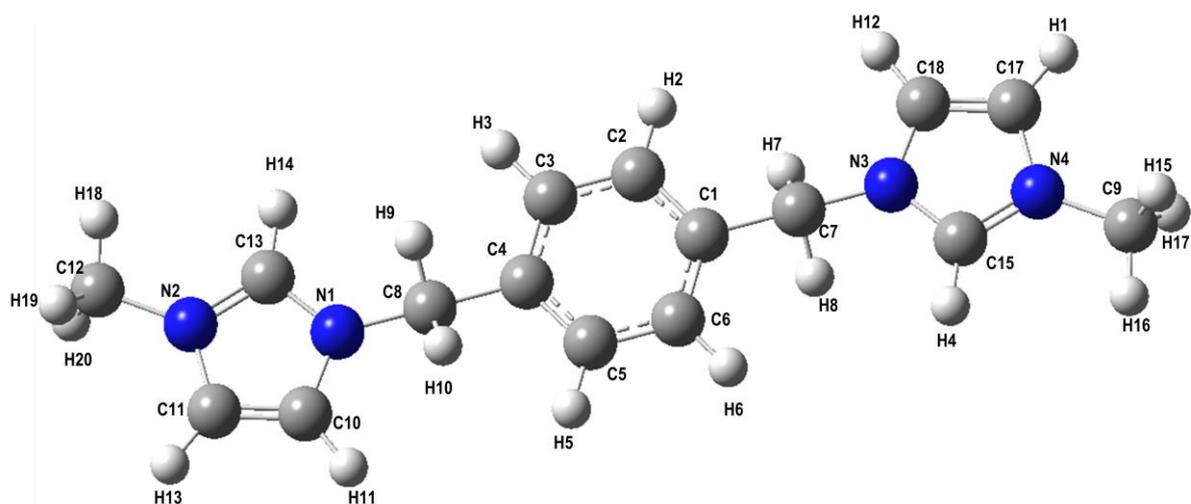


Figure 4.18 Schéma du cation $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^{+2}$ avec des étiquettes identifiant chaque atome.

Le tableau 4.9 présente les valeurs des trois angles dièdres, N1C8C7N3 (orientation relative des deux cycles imidazolium), C1C7N3C18 et C4C8N1C10 (orientation relative de chaque cycle imidazolium par rapport au groupe xylène), des neuf points stables de la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences vibrationnelles sont positives), après l'optimisation des géométries. Le tableau 4.9 indique également les valeurs de la différence d'énergie par rapport au conformère d'énergie la plus faible.

Tableau 4.9 Nom, type de configuration, différence d'énergie et angles dièdres des neuf conformères du cation.

Nom	ΔE (kJ/mol)	Configuration	N1-C8-C7-N3	C1-C7-N3-C18	C4-C8-N1-C10
A	0.00	T	180.00	-50.17	50.17
B	0.47	T+	151.57	49.74	49.74
C	3.24	T+	155.01	-154.86	49.25
D	3.32	T	179.43	-48.38	-150.49
E	4.81	P-	-77.39	56.70	56.70
F	6.28	C	0.00	-50.87	50.87
G	6.29	T	180.00	152.28	-152.28
H	6.39	L+	130.48	-140.92	-140.92
I	15.90	C	4.56	104.38	-106.27

Les fréquences vibrationnelles calculées, leurs intensités infrarouges et les activités Raman, pour les sept conformères sont données en annexe (Tableau S2).

Dans le conformère d'énergie la plus basse, les deux cycles d'imidazolium sont placés sur les côtés opposés du plan de *p*-xylène dans une configuration transoïde. L'angle dièdre N1C8C7N3, définissant l'orientation relative des deux cycles d'imidazolium, est en effet de 180,00 °. Les calculs indiquent que trois autres configurations trans ou trans+ sont possibles, avec une énergie relative, *E*, supérieure à celle du conformère d'énergie la plus basse de 0,47, 3,24 ou 3,32 kJ / mol, respectivement. Avec ΔE égal à + 4,81 kJ / mol, le conformère E est le premier à montrer une configuration P, où les deux cycles d'imidazolium forment un angle dièdre de -77,39 °. Les conformères F, G, H et I présentent respectivement une configuration cis, trans, I+ et cis des cycles d'imidazolium et ont une énergie supérieure de 6,28, 6,29, 6,39 et 15,90 kJ / mol au conformère d'énergie la plus faible. Les distances interatomiques ne montrent pas de changement significatif avec le conformère, seuls les angles dièdres sont

différents. Pour cette raison, dans le tableau 4.9, seule la comparaison des distances calculées pour le conformère d'énergie la plus basse avec celles expérimentales est rapportée.

Tableau 4.10 Comparaison des longueurs de liaison significatives (en Å) et des angles (en degrés) de l'ion α , α' -diimidazolium-*p*-xylène obtenus par calcul dans la présente étude pour le conformère d'énergie la plus basse et expérimentalement par Ibrahim et al. [25] et William et al [26].

Étude actuelle du conformère d'énergie la plus basse		Ref [26] William et al.	Ref [25] Ibrahim et al.
Longueur de liaison (Å)			
C1-C2	1.401	1.38	1.38
C2-H2	1.086	0.95	0.95
C1-C7	1.515	1.51	1.52
C7-N3	1.486	1.46	1.47
N3-C18	1.384	1.37	1.38
N3-C15	1.341	1.32	1.32
C17-C18	1.363	1.33	1.35
N4-C9	1.473	1.47	1.46
Angle (°)			
N3-C7-C1	113.24	112.66	111.03
Angle dièdre (°)			
N1-C8-C7-N3	180.00	180.00	180.00

Le tableau 4.9 présente une comparaison entre les valeurs des distances interatomiques significatives obtenues dans la présente étude computationnelle et de celles obtenues au moyen d'une diffraction aux rayons X de α , α' -diimidazolium-*p*-xylène-PF₆ par Willans et al. [26] et de α , α' -diimidazolium-*p*-xylène-BF₄ par Ibrahim et al. [25] On peut observer un bon accord général entre les valeurs des distances et angles calculées et celles expérimentales. La seule exception est la distance CH qui est fortement surestimée par la procédure de calcul.

4.3.4 Étude de diffraction des rayons X

Dans le contexte d'identification des structures des LIDFs, des travaux ont été menés par des chercheurs dans la dernière décennie. Un résumé des données sur les cristaux des sels contenant les anions BF₄⁻, PF₆⁻ étudié par Ibrahim et al. [25] et NTf₂⁻ étudié par Haddad et al. [27] est présenté dans le tableau 4.10. Tous les composés cristallisent dans le groupe

monoclinique d'espace $P21 / c$. Dans tous nos composés, le squelette benzylique du dication est essentiellement plan, les deux fragments symétriques de 3-méthylimidazolium étant éloignés les uns des autres pour minimiser les répulsions stériques intramoléculaires. Pour le maintien de la neutralité de la charge, les trois composés contiennent un contre-anion et une demi-molécule du dication dans la cellule unitaire. Ceux-ci sont situés autour d'un centre d'inversion dans l'unité asymétrique. Les trois composés sont tous stabilisés par de faibles interactions électrostatiques intermoléculaires entre les anions respectifs et le dication. La force de ces interactions électroniques et la taille stérique des anions expliquent les différences d'empilement du cristal et de propriétés physiques essentielles telles que la variation des températures de fusion des composés (T_m).

L'empilement moléculaire dans nos composés est également affecté par la disposition des dications par rapport aux anions. Les anions discrets BF_4^- , PF_6^- et NTf_2^- sont intercalés entre les dications de LIDFs 2,3 et 4 respectivement. Les schémas d'enrobage des composés ioniques 2, 3 [25] et 4 [27] montrent que ces composés sont enrobés dans des motifs associés. Vu le long de l'axe a , le garnissage en LIDF2 comprend des indications formant des motifs en zigzag en forme de Z, formant des couches entourant des rangées des contre-anions BF_4^- . Les anions et les cations sont stabilisés par de courts contacts $\text{C-H}\cdots\text{F}$ impliquant les atomes de fluor électrophiles. Un type similaire d'arrangement est observé pour le garnissage en 3, où les atomes de fluor des anions PF_6^- sont impliqués dans le réseau. Le diagramme de garnissage du LIDF étudié est présenté dans la figure 4.19. Lorsqu'il est observé le long d'un axe, le garnissage comprend des motifs du cation $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+$ en zigzag en forme de Z formant des couches entourant les rangées de contre-anions $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$.

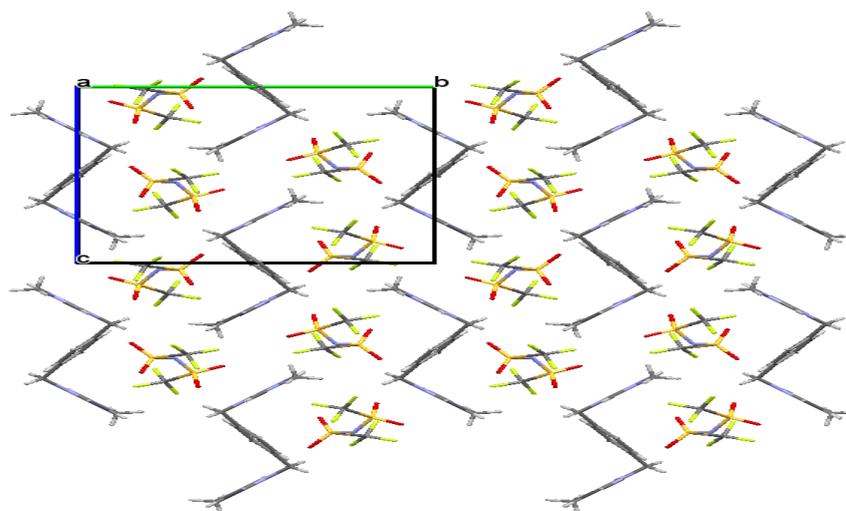
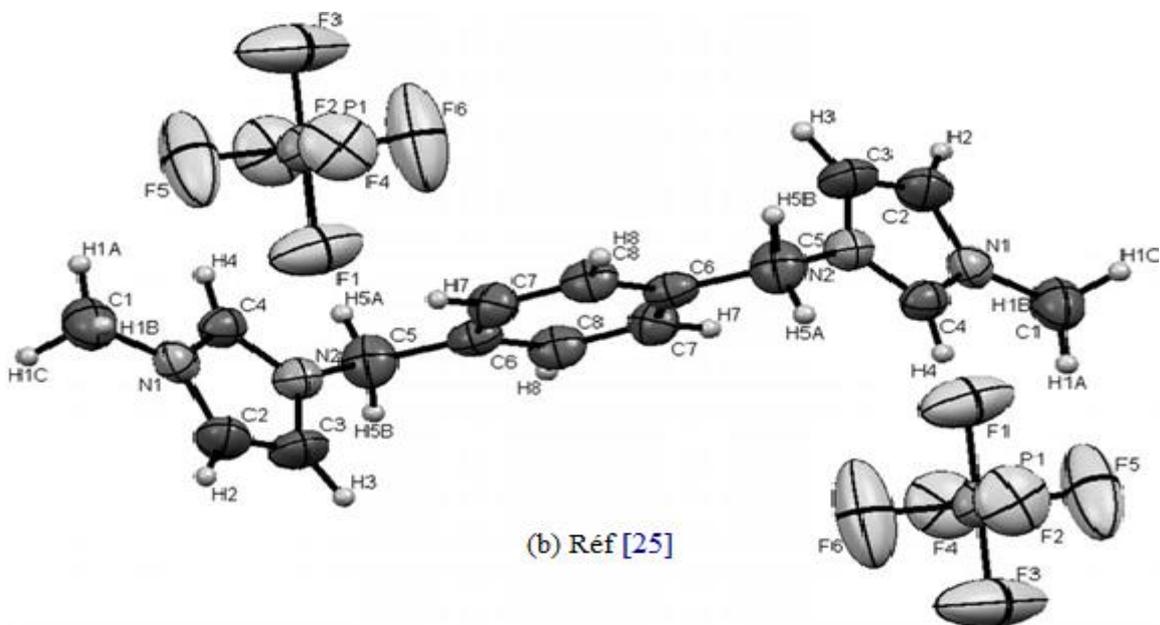
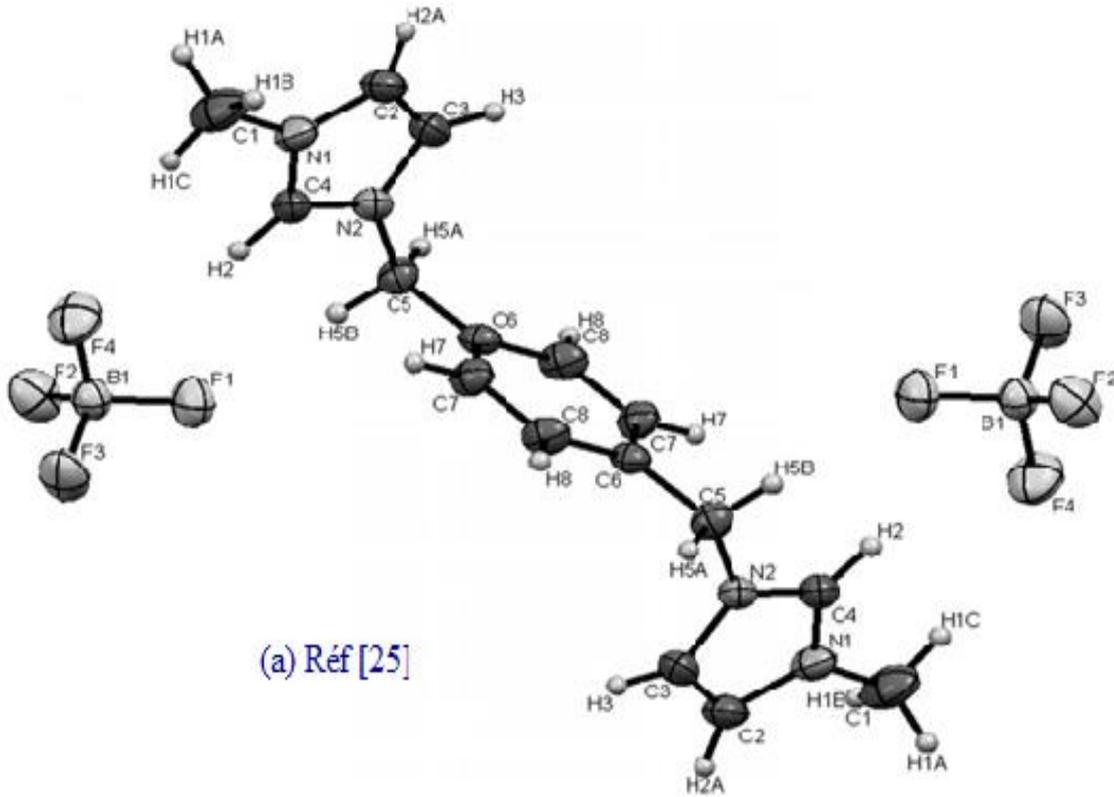


Figure 4.19 Vue de l'empilement de cristaux le long de l'axe a pour le $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$. Réf [27]



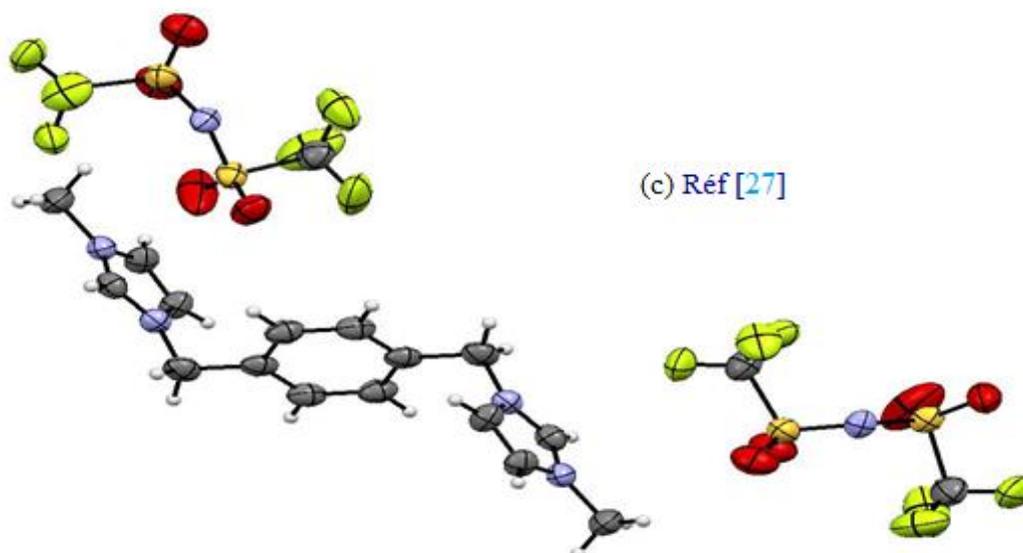


Figure 4.20 Vue des structures moléculaires des LIDFs (a) $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$, (b) $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$ et (c) $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{NTf}_2]_2$ représentés par les ellipsoïdes.

Le diagramme DRX de la poudre de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ est illustré dans la figure 4.21. Il présente de nombreux pics fins et assez intenses qui indiquent une bonne cristallinité de notre sel (LIDF). La figure 4.20 présente les structures des LIDFs $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$, $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$ et $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$. La structure cristalline de ce dernier est déposée au centre de données cristallographiques de Cambridge sous le numéro de publication supplémentaire CCDC-1815473 et est librement accessible sur le site www.ccdc.cam.ac.uk. Un résumé des données cristallines obtenues à partir des données de diffraction monocristallines de $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ est présenté dans le tableau 4.10.

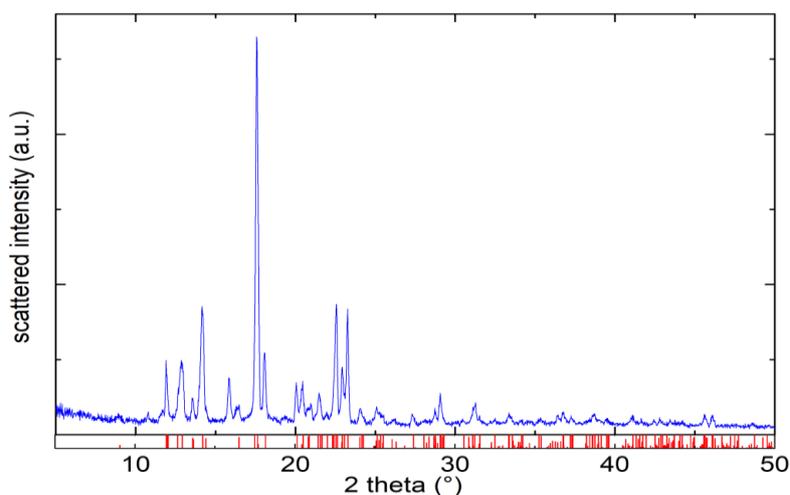


Figure 4.21 Diagramme de diffraction des rayons X sur la poudre du sel dicationique $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$. Réf [27].

Tableau 4.11 Données sur les paramètres structuraux des cristaux des LIDFs caractérisés par DRX [25,27].

Paramètres / LIDFs	$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{BF}_4]_2$ ²	$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][\text{PF}_6]_2$ ³	$[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ ⁴
Formule empirique	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{F}_{12}\text{N}_6\text{S}_4$
Masse molaire	441.98	558.30	828.65
Température / K	173(2)	223(2)	291(2)
Longueur d'onde / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P21/c</i>	<i>P21/c</i>	<i>P21/c</i>
Dimensions de la cellule unitaire / Å, °	$a = 4.9699(2)$ $b = 12.8898(4)$ $\beta = 92.879(2)$ $c = 15.3337(6)$	$a = 6.0714(2)$ $b = 12.5819(4)$ $\beta = 93.187(2)$ $c = 14.9951(6)$	$a = 8.68540(10)$ $b = 13.6572(2)$ $\beta = 93.187(10)$ $c = 13.9674(2)$
Volume / Å ³	981.05(6)	1143.70(6)	1656.76(6)
Z	2	2	2
Taille du cristal / mm ³	0.38 x 0.12 x 0.11	0.44 x 0.14 x 0.12	0.30 x 0.25 x 0.21
Qualité d'adaptation sur F^2	1.012	0.987	1.050
Indices R finaux [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0427$	$R1 = 0.0711$	$R1 = 0.0750$
Indices R (toutes les données)	$wR2 = 0.0980$	$wR2 = 0.2008$	$wR2 = 0.2640$

4.3.5 Étude comparative des résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X (DRX) et résultats du calcul théorique du LIDF 4

Le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide est considéré l'anion clé dans nos investigations et d'autres études vu ses propriétés intrinsèques dans les liquides ioniques.

Une combinaison expérimentale de diffraction des rayons X et de calcul DFT est nécessaire pour localiser les interactions entre anions et cations et explorer la stabilité conformationnelle au niveau moléculaire. La géométrie possible des cristaux moléculaires $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+{}_2]$ et $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$ est optimisée par la méthode B3LYP à l'aide de la base 6-31G ** et est présentée dans la figure 4.22. Les paramètres géométriques optimisés calculés à savoir les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles dièdres sélectionnés sont répertoriés dans le tableau 4.11.

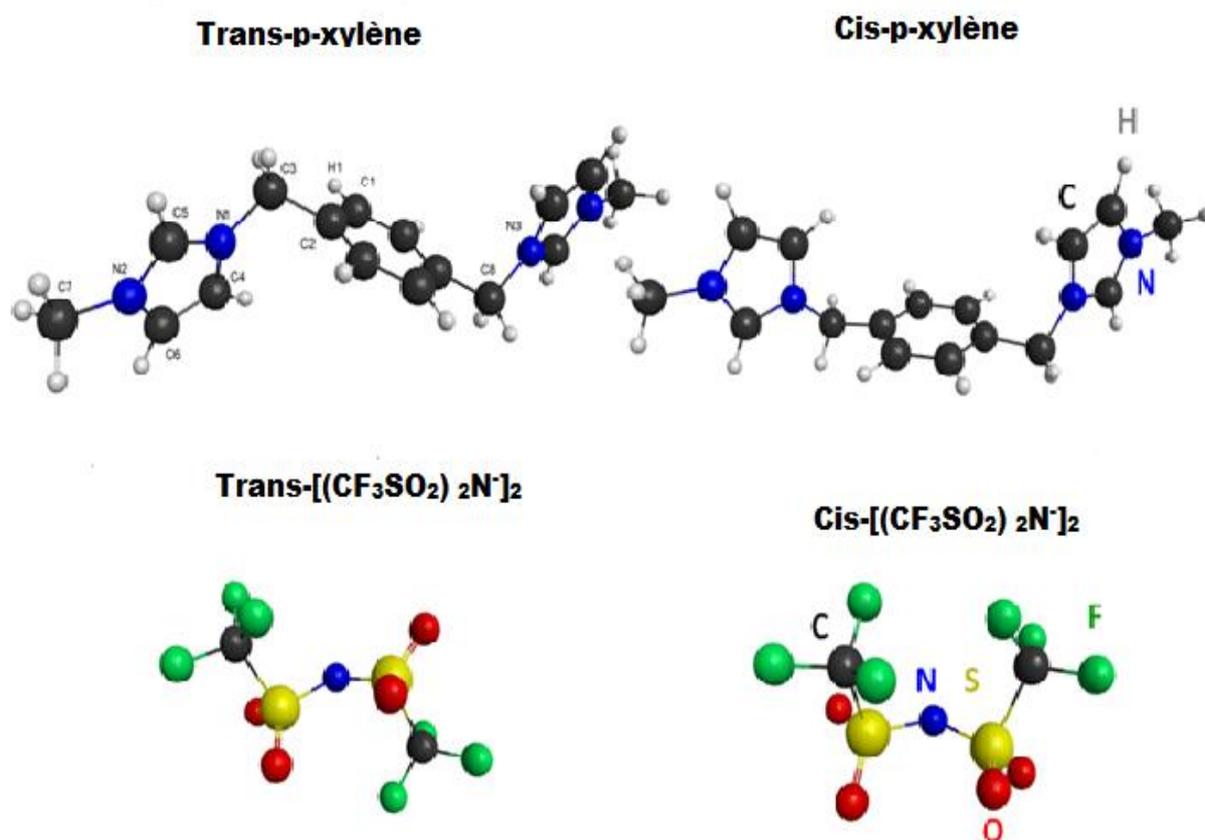


Figure 4.22 Vue schématique des géométries possibles des ions composant le liquide ionique $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+{}_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$.

Les analyses des longueurs et angles de liaison expérimentaux montrent clairement que les deux cycles d'imidazolium du cation $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+{}_2]$ sont placés sur les côtés

opposés du plan de *p*-xylène dans une configuration transoïde avec un angle de torsion NCCN = 180 ° qui a, selon les calculs DFT, le minimum d'énergie entre les deux conformères étudiés. La même conformation des cycles d'imidazolium a été rapportée pour d'autres sels d'imidazolium fluorés, à savoir les LIDFs : 3,3'-diméthyl-1,1'- (1,4-phénylènediméthylène) - bis- (1H-imidazolium) contenant le bis (tétrafluoroborate), bis (hexafluorophosphate) ou les anions bis (triflate) [25,26]. Le tableau 4.12 compare les distances interatomiques significatives obtenues par diffraction des rayons X du $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})^+{}_2][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]_2$ aux résultats de la présente étude computationnelle. On peut observer que les longueurs de liaison et les angles de liaison expérimentaux par diffraction des rayons X sont généralement en bon accord avec les distances et angles calculés.

Tableau 4.12 Comparaison des longueurs de liaison significatives (en Å) et des angles (en degrés) de l'ion α,α' -di-imidazolium-*p*-xylène obtenus par une étude computationnelle ou par DRX de manière expérimentale.

	Conformère A (calculs DFT)	Conformère B (calculs DFT)	Résultats DRX
Longueurs de liaison (Å)			
C1-C2	1.39	1.40	1.377(6)
C1-H1	1.09	1.09	0.930
C2-C3	1.52	1.52	1.493(4)
C3-N1	1.49	1.48	1.475(4)
N1-C4	1.38	1.38	1.365(4)
N1-C5	1.34	1.34	1.311(4)
C4-C6	1.36	1.36	1.339(5)
N2-C7	1.47	1.47	1.469(5)
Angles (degrés)			
N1-C3-C2	113.24	114.16	111.8(3)
N1-C3-C8-N3	179.72	77.39	180

Lors de l'examen minutieux des résultats expérimentaux par diffraction aux rayons X, l'anion $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ montre une conformation trans avec un angle de liaison S–N–S = 128,62 °; et angle de torsion C–S–S–C = 168,12 °, (les groupes -CF₃ se situent sur les

côtés opposés du plan défini par les liaisons S – N – S); en effet, le conformère trans est plus stable que le conformère cis en raison du gêne stérique de ce dernier à cause du groupe- CF_3 volumineux, en suivant les résultats de Holbrey et al. [67].

Nous avons remarqué que la longueur de la liaison S–O se situe dans la gamme 1,31 (2) -1,433 (9) Å et que les angles O –S– O se situent entre 122,0 (8) et 119,5 (6) °. Code de symétrie: ^(a) x, y, z ; ^(b) 1/2 -x, 1/2 + y, 1/2- z; ^(c) -x, -y, -z ; ^(d) 1/2 + x, 1/2-y, 1/2 + z. Comme le montre la figure 4. , les résultats de DRX indiquent que dans l'unité asymétrique, le cation [*p*-C₆H₄ (CH₂ImMe)] et les anions [(CF₃SO₂)₂N⁻] sont liés via quatre interactions de liaison, comme indiqué par les lignes pointillées. Deux liaisons H se produisent entre l'hydrogène du groupe méthylène (-CH₂-), en tant que donneurs de proton, pour l'oxygène de l'anion [(CF₃SO₂)₂N⁻], qui joue le rôle d'atome accepteur de protons. Leurs distances sont (F.....H méthylène = 2,446 Å) et (F.....H méthylène = 2,559 Å), respectivement. En outre, l'anion [(CF₃SO₂)₂N⁻] participe également aux atomes d'oxygène des fragments -SO₂ en tant qu'accepteurs de protons et de l'acide imidazolium C₍₂₎ –H en tant que donneurs de proton avec les distances (C₍₂₎ –H O = 3,129 Å). Enfin, un contact de liaison hydrogène entre l'hydrogène lié directement au cycle d'imidazolium de l'atome C₍₄₎ –H et l'atome N de l'anion [(CF₃SO₂)₂N⁻] avec (C₍₄₎ –H N = 2,563 Å). Selon Levason et al. [68] et Panda et al [69], ces quatre contacts peuvent être classés en tant que liaisons hydrogène faibles, car leurs distances sont supérieures à 2,3 Å.

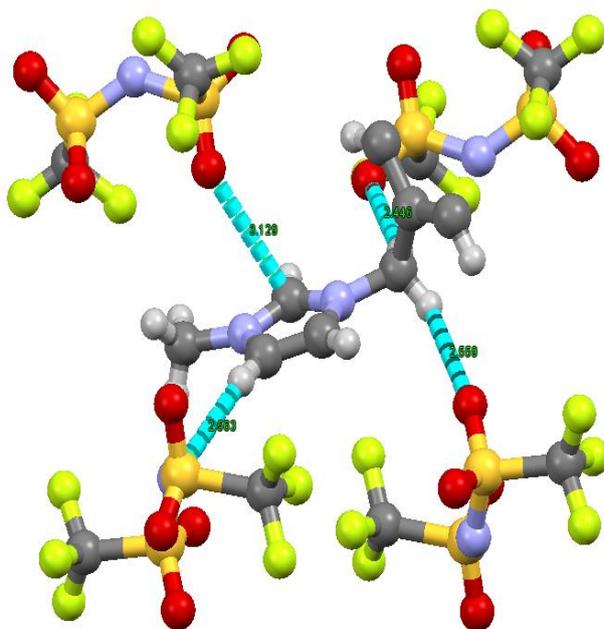


Figure 4.23 Liaison hydrogène entourant chaque cation du cristal de [*p*-C₆H₄ (CH₂ImMe)⁺]₂[(CF₃SO₂)₂N⁻]₂. Réf [27]

4.3.6 Analyse spectroscopique vibrationnelle

Parallèlement, les LIDFs *p*-xylène couplés avec les quatre anions ont été analysés par la spectroscopie vibrationnelle qui est un outil puissant pour sonder la structure d'un liquide ionique et caractériser les différentes interactions, y compris les interactions des liaisons hydrogène, aussi que. Les propriétés de chaque ligne d'un spectre vibrationnelle (IR, Raman) dépendent d'un nombre et d'une masse d'atomes d'une molécule oscillant collectivement, de leur arrangement spatial et d'un champ de force moléculaire.

4.3.6.1 Étude en spectroscopie infrarouge des LIDFs *p*-xylène

Dans cette partie, nous avons confié les différentes interactions intra/ intermoléculaires et les modes de vibration à une étude IR. La discussion sur l'affectation des groupes les plus importants pour les LIDFs étudiés (voir le tableau 4.13).

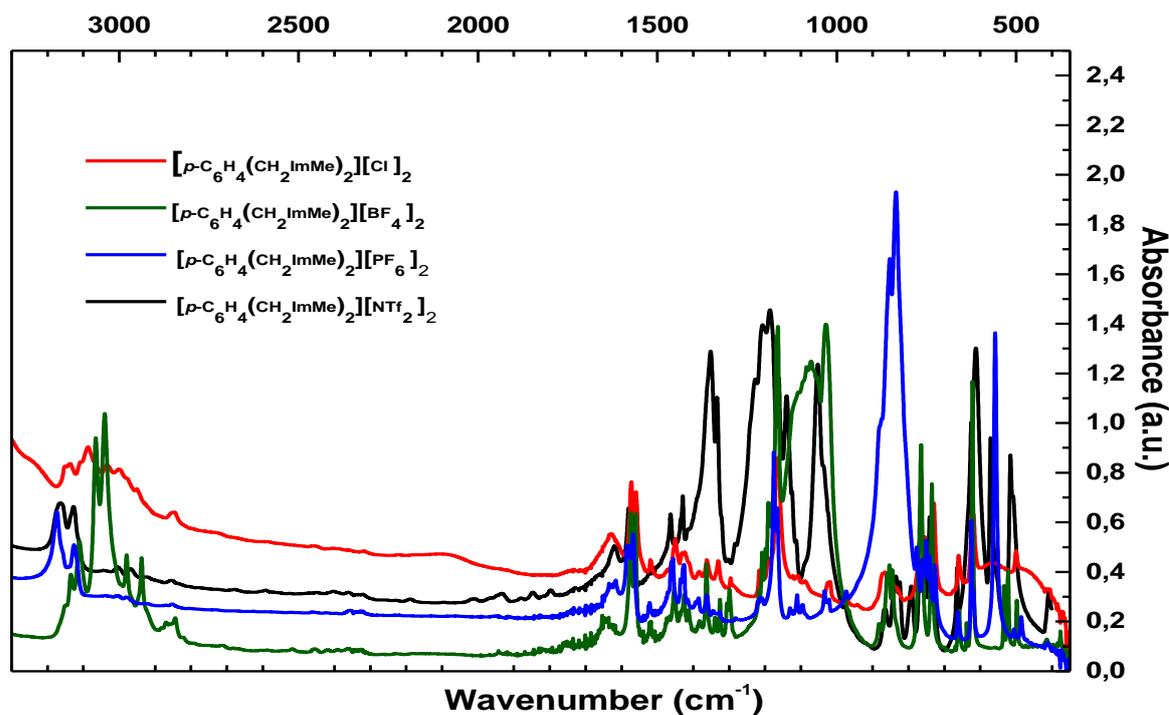


Figure 4.24 Comparaison des spectres d'absorption infrarouge des quatre LIDFs dans la gamme spectrale [3500-400 cm⁻¹].

Les bandes apparaissant dans la figure 4.24 seront discutées en termes de vibrations, comme suit:

- **Vibrations C–H:**

Les spectres des quatre LIDFs ont été mesurés dans la gamme de fréquences 3500 – 400 cm^{-1} . En général, les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C–H donnent des bandes dans la gamme spectrale de 3200 à 3000 cm^{-1} dans tous les composés aromatiques (cycles benzéniques et d'imidazole). Dans cette région, les bandes ne sont pas sensiblement affectées par la nature des substituants. Les fréquences de ce mode dans nos LIDFs sont observées dans une gamme étroite comprise entre 3173 et 3001 cm^{-1} , les bandes sont d'une faible, moyenne (3065 cm^{-1}) et forte intensité (3041 cm^{-1}). Les vibrations d'élongation de la liaison C–H aliphatique des liquides ioniques (-CH₂ et -CH₃) ont été observées dans la gamme comprise entre 2981 et 2853 cm^{-1} , les spectres montrent des bandes d'une faible et moyenne intensité. Les vibrations de déformation dans le plan (in-plane bending) sensibles à la liaison CH apparaissent dans la région 1300-1000 cm^{-1} (bande forte autour de 1160 cm^{-1}) tel que rapporté par Silverstein et al. [70] et les vibrations de déformation CH hors plan (out of plane bending) entre 1000 -700 cm^{-1} [71].

- **Vibrations C–C et C–N:**

Les fréquences d'élongation de C–C sont généralement prédites dans la région de 1650 - 1200 cm^{-1} [47]. Dans la présente étude, les vibrations d'élongation C–C de nos liquides ioniques ont été observées à 1357 (m) et 1350 (s), 1205 (m) cm^{-1} . De plus, une élongation C–C et une torsion N-CH₃ sont observées à 1051 et 1066 cm^{-1} [30]. Le spectre infrarouge de [p-C₆H₄(CH₂ImMe)₂][(CF₃SO₂)₂N]₂ montre deux bandes à 1350, 1413, 1428 cm^{-1} , qui peuvent être attribué à l'élongation du cycle imidazole consistant en une élongation C–N et une déformation N–C–H dans le plan pour les spectres des LIDFs [p-C₆H₄(CH₂ImMe)₂]-[(CF₃SO₂)₂N]₂ et [p-C₆H₄(CH₂ImMe)₂][PF₆]₂ autour de 1520 cm^{-1} .

- **Vibrations C = C**

Dans la présente étude, des bandes d'élongation C =C sont observées aux alentours de 1558 (m), 1618 (w), 1628 (m) cm^{-1} pour les spectres des LIDFs étudiés.

- **Vibrations anioniques**

Les bandes infrarouges correspondant aux espèces anioniques du liquide ionique constituent un autre indicateur important des interactions intermoléculaires. Dans les spectres, la présence de deux bandes fortes caractéristiques du conformère trans-NTf₂ sont observées à

610 et 570 cm^{-1} , ce qui indique qu'il s'agit de la conformation dominante de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$. Dans le même spectre, on observe clairement l'absence de bandes autour de 653 et 600 cm^{-1} , qui sont attribuées à la forme cis. Cela indique que le conformère trans est l'espèce prédominante dans l'échantillon expérimental, ce qui est en accord avec notre mesure par diffraction DRX. D'autres bandes sont également observées à 610, 729, 740, 1051, 1138, 1226, 1301, 1333, 1350 cm^{-1} , affectées à une élongation symétrique CF_3 (1226, 1301 cm^{-1}) et à deux modes d'élongation antisymétrique avec SO_2 , en plus un mode d'élongation symétrique avec SO_2 et les deux autres modes d'élongation antisymétrique, et de déformation SNS (1051, 610 cm^{-1} respectivement). Ce LIDF ayant deux anions $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ et un dication $[p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{ImMe)}_2^+]$ dans la cellule unitaire. Comme indiqué dans la section DRX, la liaison hydrogène entre l'anion et le cation se fait par l'intermédiaire du groupe méthylène ($-\text{CH}_2-$) et des atomes d'oxygène de $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$. De plus, entre C(2)-H du cycle imidazole et les atomes d'oxygène de l'anion $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$. Ainsi, ces atomes d'hydrogène se liant au groupe SO_2 facilitent probablement l'adoption de la conformation trans.

On observe aussi dans les spectres deux bandes à forte intensité à 830(s), 560(s) cm^{-1} et une autre bande moyenne à 520 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation asymétrique d'hexafluorophosphate (PF_6^-) [28]. Les bandes correspondant aux modes de vibration d'élongation et de déformation de l'anion tétrafluoroborate ont également été examinées pour une meilleure compréhension des interactions cation-anion (Figure 4.24). Les modes vibrationnels actifs pour l'anion sont observés sous forme de pics à 520 cm^{-1} (mode FBF scissors), à 731 et 766 cm^{-1} (mode d'élongation symétrique), à 1027, 1189 et 1287 cm^{-1} (mode d'élongation asymétrique) [35,43].

Tableau 4.13 Bandes FTIR / ATR observées et leur affectation pour les quatre LIDFs. vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; τ = out-of-plane; s = symmetric; as = antisymmetric.

[P-C ₆ H ₄ (CH ₂ ImMe) ₂]				Vibrational assignment	References
[Cl] ₂	[PF ₆] ₂	[BF ₄] ₂	[NTf ₂] ₂		
				Range: 3300-2700 cm^{-1}	
3158(vw)	3173(w)	3151(sh)	3163(m)	H-C-C-H symmetric stretch	[28]/ [32]/[33]/ [37]/ [45]/ [48]/[49]/[29]
3134(sh)	3129(w)	3129(sh)	3126(m)	H-C-C-H asymmetric stretch	[28]/ [32]/[33]/ [37]/ [45]/ [48]/[49]/[29]
3100(sh)		3114(w)	3111(sh)	H-C-C-H asymmetric stretch	[28]/ [32]/[33]/ [37]/ [45]/ [48]/[49]/ [29]
3035(vw)		3065(m)		ν (C-H) / ν (CH)	[45]/[29]/[34]
3001(vw)	3004(vw)	3041(s)	3005(vw)	ν (C-H)	[36]/[49]/[29]/[34]
2956(vw)	2975(vw)	2981/2942(sh)	2967(vw)	(N)CH ₃ asymmetric stretch, CH ₂ HCH asym Str	[48]/ [49]/ [29]/ [34]
2854(vw)	2853(vw)	2858(vw)	2855(vw)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[32]/ [45]/[49]/[34]

				Range : 1700- 900cm ⁻¹	
1628(m)	1651(vw)	1652(vw)		Imidazole ring : C=C str, N =C-N str	[48]
	1618(vw)	1618(vw)	1617(w)	Phenyl ring : ν C=C	[36] / [30] / [28] / [32] / [33] / [37]
	1583(m)		1579(w)	ν C=C , Asym Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[45] / [52]
1573(m)	1570(m)	1573(m)	1566(w)	Phenyl ring : C=C stretching, (N)CH ₂ str	[36] / [30] / [28] / [32] / [33] / [37]
1558(m)		1558(m)		Phenyl ring : ν C=C, Imidazole ring ν (N=C)	[36] / [30] / [28] / [32] / [33] / [37]
1520(vw)	1520(vw)		1520(vw)	Imidazole ring ip asym str, (N)CH ₃ HCH sym bend	[43] / [52] / [29] / [34]
1450(m)	1460(w)	1455(w)	1462 (w)	δ (CH ₂)/CCH HCH as bend	[32] / [45] / [49] / [34]
1426(sh)	1430(vw)	1426(w)	1428 (m)	Imidazole ring : C=N/ C=N stretching band, δ_s (CH ₂), C-H deformation	[36] / [30] / [28] / [32] / [33] / [37] / [52]
	1411(vw)	1412(vw)	1413(sh)	ρ (N-CH), Imidazole ring : C=N / C=N stretching band, (N)CH ₂ str, C-H deformation	[36] / [45] / [50]
1386(vw)	1382(vw)	1382(vw)		ρ (CH ₂), ρ (CH)/ δ (CH ₂) [op], ω (CH)	[36] / [49] / [50]
1361(vw)	1356(vw)	1357(m)	1350 (s)	Imidazole ring : C=N/ C=N stretching band, Trans[NTf ₂]: ν_{as} (SO ₂), (N)CH ₂ str , ν CC	[36] / [30] / [31] / [32] / [33] / [28] / [37]
1332(vw)	1328(vw)	1332 (vw)	1333 (m)	Imidazole ring : C=N/ C=N stretching, SO ₂ asym str	[36] / [30] / [32] / [33] / [28] / [37]
1300(vw)		1302 (w)	1301(vw)	ρ C4-H, C5-H, twist CH ₂ , ν_s CF ₃	[52] / [30]
1283(sh)	1280(vw)	1287(sh)	1283(sh)	Phenyl ring: C-C stretching, ν BF ₄	[36] / [32] / [33] / [28] / [37] / [52]
1220(vw)	1220(vw)	1220 (sh)	1226(sh)	ν CN, CF ₃ sym Str	[36]
1194(sh)		1199(vw)	1204(m)	Ring s CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str	[32] / [45]
1170 (s)	1178(s)	1189(m)	1184(s)	Ring asym Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str, BF ₄ FBF asym str	[32] / [43] / [45]
	1163(s)	1160 (s)	1160(m)	δ CH, (N)-CH ₂ -, (N)-CH ₃	[32] / [52]
			1138(m)	Trans-[NTf ₂]: ν_s (SO ₂)	[21] / [30] / [45]
1110(vw)	1106(w)	1106(sh)	1112(sh)	δ CH, ring HCCH sym bend, CC str	[43] / [45] / [47]
1085(w)		1066 (s)	1051(s)	Ring ip asym str, CC str, NCH ₃ twist, SNS asym str	[36] / [31] / [38] / [39] / [40] / [41] / [46]
1032(vw)	1032(w)	1032(s)	1034(sh)	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str , ν C-C	[36] / [32] / [38] / [39] / [40] / [41] / [45]
1017 (vw)	1012(vw)	1027(s)		BF ₄ asym str, ring ip sym str	[43]
969(vw)	973(vw)			ν CC, ring ip asym bend	[43]
				Range : 900- 600 cm ⁻¹	
870(vw)		973 (sh)	976(vw)	CC str, ring ip asym bend	[30]
		879(vw)	863(vw)	NC(H) N bend, ρ_{as} (CH ₂)	[30] / [37] / [50]
850(vw)	854(sh)	854(m)		NC(H) N bend / CCH bend / NC ₂ (H)N CH bend	[30] / [31] / [45]
830(sh)	830(s)	839(m)	833(vw)	ν_{as} (PF ₆), Ring CC bend	[43] / [50]
	781(vw)		790(w)	ring HCCH asym bend / CS St	[30] / [42] / [44]
771(w)	776(sh)	766(m)	768(w)/ 750(w)	δ (HCCH) / ring HCCH asym bend, ν_s SNS, BF ₄ sym str	[31] / [42] / [43] / [45]
745(w)	744(vw)		740(m)	Trans-[NTf ₂]: δ_s (CF ₃), ring HCCH sym bend, CF ₃ sym bend, ν (PF ₆),	[42] / [31] / [43] / [45] / [40]
731(m)	728(w)	731(m)	729(m)	Anion interaction, CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str, CF ₃ sym bend, BF ₄ FBF sym str	[42] / [31] / [42] / [45] / [40] / [43]
663(w)	660(w)	663(w)	663(w)	ω (C-H) , δ CC, C=C-H, Ring HCCH sym bend	[36] / [38] / [39] / [40] / [41] / [45] / [50]
	623(m)	628(vw)	623(sh)	CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str, ring op bend, Trans-[NTf ₂]: δ SNS	[36] / [42] / [31] / [32] / [33] / [28] / [37]
618 (s)		618 (s)	610 (s)	CH ₃ (N) CN Str., δ SNS	[44]
560 (w)	560 (s)	530(m)	570(s)	CH ₃ (N) CN Str, Trans-[NTf ₂]: δ SNS, ν_{as} (PF ₆)	[36] / [42] / [31] / [32] / [33] / [28] / [37]
		520(m)	520(s)	BF ₄ scissors, (BF ₄), δ_{as} CF ₃	[43] / [35] / [31]

4.3.6.2 Étude en spectroscopie Raman des LIDFs *p*-xylène

Les spectres des quatre LIDFs ont été mesurés dans la gamme de fréquences 3500 – 45 cm⁻¹ pour le Raman. Les caractéristiques les plus sensibles de Raman-actives comprennent les vibrations d'élongation C–H et C–C, notamment les régions squelettiques ν (C–H) (3000 à 2800 cm⁻¹), ν (C–C) (1200 à 1000 cm⁻¹) et δ (CH₂) région de déformation (1500–1400 cm⁻¹). Ces régions permettent de mieux comprendre le degré de couplage de la chaîne latérale, le mouvement intramoléculaire, les populations relatives de conformères gauche (déformé) et

trans, ainsi que la torsion et la déformation du groupe incorporé. La figure 4.25 montre une comparaison des bandes FT-Raman [50-3500 cm^{-1}] des liquides ioniques dicationiques étudiés; leurs affectations sont décrites dans le tableau 4.14 qui suit avec une discussion pour chaque région spectrale.

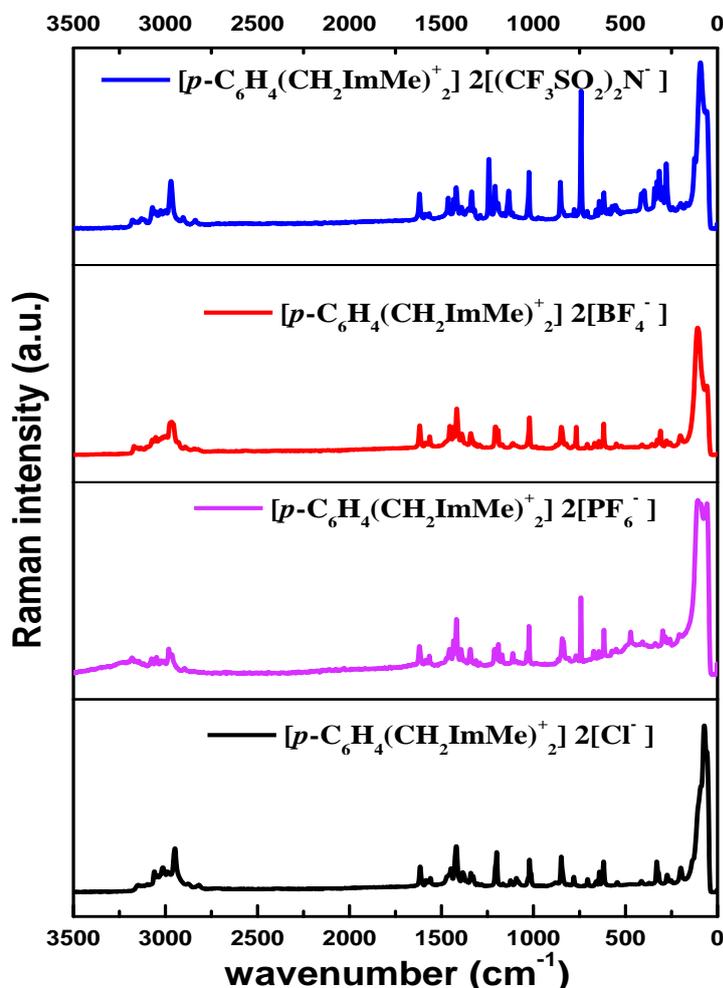


Figure 4.25 Comparaison des spectres Raman des quatre liquides ioniques dans la gamme de fréquences 3500 - 0 cm^{-1} .

▪ **Région 1000- 0 cm^{-1}**

Dans cette région, comme montré dans la figure 4.25 ci-dessous, les modes de vibration apparaissent dans plusieurs zones. Les bandes dans la zone [200-50 cm^{-1}] correspondent à des vibrations intermoléculaires avec les anions $[\text{Cl}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$. Tout d'abord, nous observons des pics pour chaque anion, le $[\text{NTf}_2]^-$ présente un pic fortement intense à 91 cm^{-1} et d'autres pics faibles à 168, 198 cm^{-1} . Dans le sel de dichlorure, on remarque la présence des

modes de vibrations suivants: 70(s) et 198 cm^{-1} (faible) attribués aux interactions intermoléculaires. Même observation pour les deux autres LIs dicationiques fluorées, avec une légère différence dans la position du pic, qui dépend de la force de l'interaction anion-cation. Dans la zone spectrale [1000-200 cm^{-1}], nous avons observé des modes vibrationnels très différents entre les liquides ioniques dicationiques selon l'anion apparié. Le cas de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$, la déformation asymétrique et symétrique de CF_3 a été contribué aux bandes de 535, 591 et 741 cm^{-1} , respectivement. En outre, les autres modes de vibrations attribuables à l'anion trans $[\text{NTf}_2]^-$ sont: une rotation du SO_2 (314 et 328 cm^{-1}), un balancement du SO_2 (396 et 412 cm^{-1}), une déformation symétrique du SO_2 (555 cm^{-1}). Les spectres relatifs aux anions PF_6^- et BF_4^- , présentent des pics en particulier une élévation à 471 cm^{-1} pour le PF_6^- et un cisaillement à 340 et 535 cm^{-1} pour l'anion BF_4^- . Deux autres modes sont observés à 616 et 777 cm^{-1} , attribués à la déformation et l'élévation symétrique de S–N–S respectivement. De plus, tous les modes de la liaison C–H (dans le fragment N–C(H)–N) et les vibrations d'élévation de cycle N-hétérocyclique utilisés auparavant pour le diagnostic sont attribués dans le tableau 4.13. Les mouvements de déformation de ces liaisons (HCCH) ont une contribution prédominante dans les bandes faibles de la zone comprise entre 750 et 900 cm^{-1} .

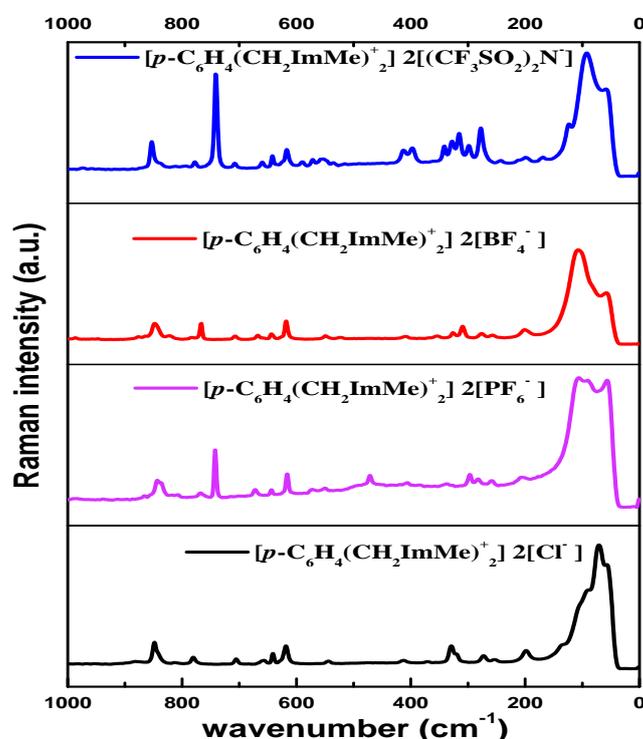


Figure 4.26 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences 1000 - 0 cm^{-1}

▪ Région 1700-1000 cm^{-1}

Cette région spectrale, commence par les modes squelettiques (C–C) apparaissant dans la gamme [1000-1200 cm^{-1}], en bande épaule (élongation symétrique à 1021 cm^{-1}). Toutes les vibrations fondamentales de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ se situent en dessous de 1400 cm^{-1} , cela est en accord avec la littérature [30-33], deux modes d'élongation antisymétriques pour SO_2 sont attendus entre 1319 et 1352 cm^{-1} tandis que le mode symétrique est localisé à 1133 cm^{-1} . Les contributions de la vibration d'élongation symétrique du CF_3 (bande polarisée intense à 1241 cm^{-1}) [34]. L'observation des modes de vibration d'élongation antisymétrique BF_4^- (1020 et 1204 cm^{-1}). La zone spectrale [1500–1400 cm^{-1}] est caractérisée par la déformation δ (CH_2) [29]. La présence des bandes d'élongation C = C situées dans l'intervalle spectral [1650 -1500 cm^{-1}] sous forme d'une bande clairement observée autour de 1617 cm^{-1} pourrait également identifier le cycle phénylique des LIs dicationiques fluorés.

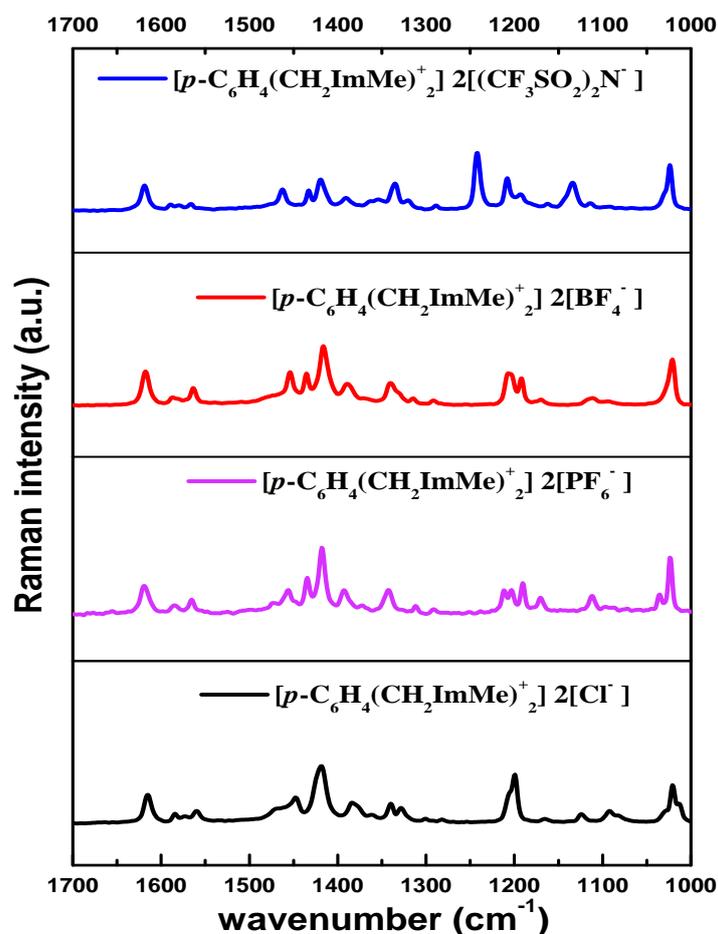


Figure 4.27 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences 1700- 1000 cm^{-1} .

- Région 3500-2700 cm^{-1}

Comme dans les régions précédentes, dans la région 3200-2700 cm^{-1} , le spectre dicationique est plus riche en modes de vibration. De nouveaux pics sont présents autour de 2820 cm^{-1} (attribués à l'élongation symétrique CH_3) et de 2963 à 2999 cm^{-1} (affectés à l'élongation asymétrique CH_3), 3045 cm^{-1} , 3070 cm^{-1} et 3099 cm^{-1} (attribués à $\nu(\text{CH})$ pour les 4 LIDFs) et les fréquences au-delà de 3100 cm^{-1} attribués aux (HCCH et $\text{N}(\text{CH})\text{N}$) $\text{CH str} / \nu_{\text{as}}(\text{CH})$ des cycles aromatiques. Nous attirons l'attention que les mêmes bandes ont été observées par Malek et al. [36].

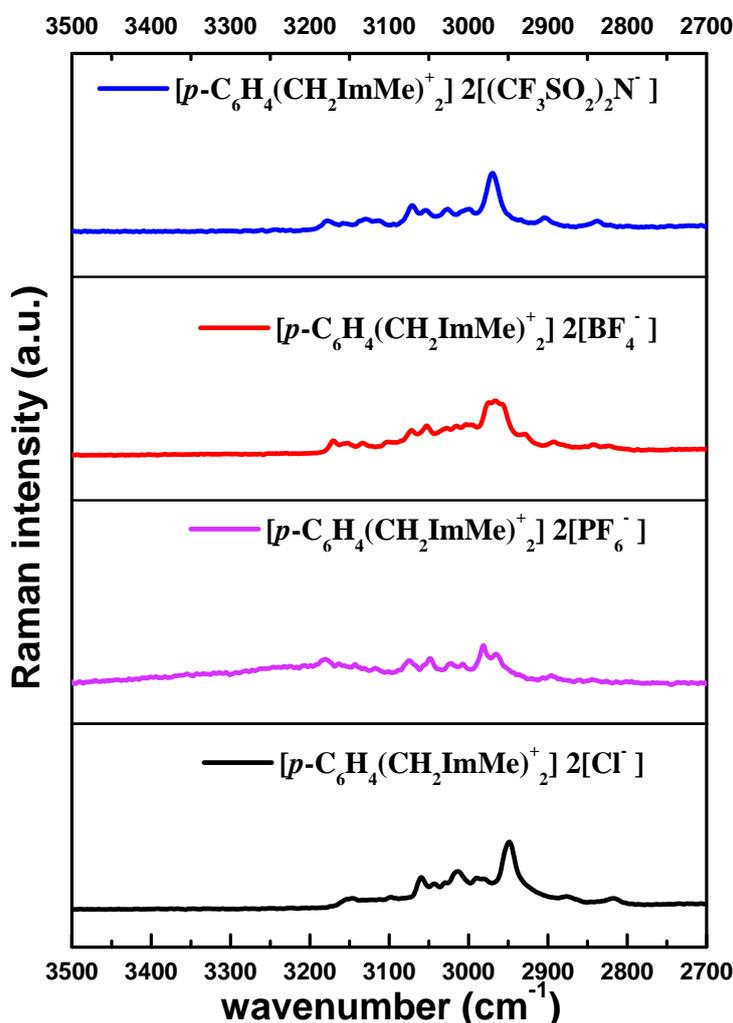


Figure 4.28 Spectres Raman des quatre LIDFs dans la gamme de fréquences 1700- 1000 cm^{-1} .

Les modes de vibration des paires d'ions $[\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{ImMe})_2]^{2+}$ avec les différents anions peuvent être classés selon les interactions cation-anions illustrées dans la figure 4.25 et listés dans le tableau 4.14 ci-dessous :

Tableau 4.14 Bandes FT-RAMAN observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante. vw = Very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; τ = torsion, s = symmetric; as = antisymmetric.

[p-C₆H₄(CH₂ImMe)₂]				Vibrational assignment	References
[Cl]₂	[PF₆]₂	[BF₄]₂	[NTf₂]₂		
				Range: 3500- 2700 cm⁻¹	
	3177(vw)	3170 (w)	3177 (w)	H-C-C-H asymmetric stretch	[32]/[33]/[45]/[29]/[37]
	3162 (vw)			H-C-C-H asymmetric stretch	[32]/[33]/[45]/[29]/[37]
3147(sh)	3142(vw)	3152(vw)	3155 (vw)	H-C-C-H asymmetric stretch	[42]/[42]/[49]/[29]/[37]
3111(vw)	3118(vw)	3104 (w)	3113 (vw)	H-C-C-H asymmetric stretch	[42]/[45]/[29]/[37]
3099 (w)	3072(vw)	3071(vw)	3070 (w)	C-H stretching	[54]/[55]/[57]
3059 (w)		3052 (w)	3052 (w)	C-H stretching	[54]/[55]/[57]
3043(vw)	3046(vw)			C-H stretching	[33]/[44]/[54]/[37]
3029(vw)	3023 (vw)	3028 (w)	3025 (w)	C-H stretching	[44]/[57]/[29]
3013 (w)	3007 (w)	3014(vw)		C-H stretching	[44]/[57]/[29]
2989(vw)	2981(w)	2975(m)/ 2995 (w)	2999 (w)	(N)CH ₃ asymmetric stretch	[44]/[50]/[29]/[37]
	2963(w)	2965 (m)	2968 (m)	(N)CH ₃ asymmetric stretch, ν_{as} (CH ₃)	[50]/[55]/[57]
2948 (m)		2928 (w)	2933 (vw)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[43]/[49]/[30]
2876(vw)	2894(vw)	2892(vw)	2903 (w)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[32]/[37]
	2844(vw)	2841(vw)	2836 (w)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[44]/[31]/[29]
2817(vw)		2822(vw)		ν_s (CH ₃), (N)CH ₂ , (N)CH ₃ sym stretch	[52]/[29]/[37]
				Range: 1700-1000 cm⁻¹	
	1617(m)	1616(m)	1618 (m)	Phenyl ring: ν C=C	[38]/[39]/ [40]/[41]
1583(vw)	1584(vw)	1586(vw)	1580(vw)/ 1589(vw)	Phenyl ring ν C=C,(N)CH ₂ str	[36]/[42]/[38]/[39]/ [40]/[41]
1559(w)	1564 (w)	1563(w)	1565 (vw)	Phenyl ring: ν C=C , Im ring ν (N=C)	[36]/[42]
	1455(w)	1453(w)	1462(m)	Phenyl ring ν C=C,(N)CH ₃ str, C-H deformation	[38]/[39]/ [40]/[41]
1470(sh)	1475(vw)			Phenyl ring ν C=C	[38]/[39]/ [40]/[41]
1446 (w)	1434 (m)	1435 (w)	1432 (w)	Im ring:C-N/C=N stretching band, δ (CH ₂)	[30]/[38]/[50]/ [66]
1418(m)	1417 (m)	1416(m)	1418 (m)	Imidazole ring:C-N/C=N stretching band, (N)CH ₂ str ,C-H deformation	[28]/ [43]/[41]
1383(w)	1371(vw)/ 1391 (w)	1388(w)	1390 (w)	Imidazole ring:C-N/C=N stretch band	[31]/[28]/ [43]/[55]
			1352 (vw)	Trans [NTf ₂]: ν_{as} (SO ₂), (N)CH ₂ str	[30]/[31]/ [43]/ [50]/[21]
1339(w)	1341 (vw)	1338(m)	1334 (m)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band,	[38]/[39]/ [40]/[41]/[21]
1327(vw)	1310 (vw)	1313(vw)	1319 (vw)	Imidazole ring:C-N/C=N stretch band, Trans [NTf ₂]: $\nu_{as,op}$ (SO ₂)	[30]/[31]/ [43]/ [50]/[21]
	1289 (vw)	1291(vw)	1288 (vw)	Phenyl ring: C-C stretching	[41]/[50]/[29]
			1241 (m)	Phenyl ring: C-C stretching/ Trans [NTf ₂]: ν_s (CF ₃)	[38]/[39]/ [40]/[41]/[21]/[34]
	1203(w) /1210(w)	1204 (m)	1204 (m)	BF ₄ asym str, Phenyl ring: C-C stretching	[43]/[52]
1199 (m)	1189 (w)	1191 (w)	1193 (sh)	Phenyl ring: C-C stretching, C- C-H _{ip} bend, C- C- H _{ip} bend	[41]/[56]/[29]
1165(vw)	1169 (w)	1169(vw)	1161 (vw)	δ CH, CH ₃ N	[28]/ [41]/[43]/[29]
			1133 (m)	Trans [NTf ₂]: $\nu_{s,ip}$ (SO ₂)	[21]/ [30]/ [45]
1091 (w)	1111 (w)	1110 (w)	1113 (vw)	δ CH, ring HCCH sym bend	[28]/ [43]/[40]
1029 (sh)	1035(m)			δ CC, CH ₃ (N) str	[50]/[35]
1020 (m)	1023 (w)	1020 (m)	1023 (m)	δ CC, δ CH, BF ₄ asym str, ν_{as} (BF ₄), ν_{as} (BF ₂)	[43]/ [50]/[35]
1012 (sh)				C-C ring stretch	[41]/[56]
				Range: 1000- 45 cm⁻¹	
		987 (vw)		(N)CH ₂ , BF ₄ asym str	[52]/[43]
		876 (vw)		ρ (CH ₂), NC(H)N bend/CCH bend	[42]/[50]
	865 (w)	864 (vw)		PF ₆ asym str, (N)CH ₂ str, NC(H)N bend/CCH bend	[28]/[21]
848(m)	843(m)	847 (m)	852 (m)	NC(H)N bend, FPF asym str	[32]/[33]/[28]/ [37]
	837 (sh)	821 (vw)	836 (sh)	FPF asym str/ring HCCH asym bend	[42]/[43]/[55]
779(w)		782 (vw)		ν_s CC, HCCH sym bend	[42]/[49]/[55]
	767(w)	766(m)	777 (w)	ν_s (SNS), (N) CH ₂ str, NCH ₃ , δ CC, C=C-H, ring HCCH asym bend	[31]/[33]/[28]/ [37]

	742 (s)		741 (s)	ν (PF ₆), Trans [NTf ₂]: δ_s (CF ₃),	[21]/[32]/[33]/[28]/ [37]/[43]/[37]
705(w)		707 (w)	707 (w)	C=C-H, H-C-C-H	[39]
656(vw)	671 (w)	666 (w)	659 (w)	δ CC, C=C-H, CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[38]/[39]/[40]/ [41]/ [50]
640(m)	643 (w)	642 (w)	641 (w)	δ CC, (N-C), (N)CH ₂ str, ν N-CH ₃	[38]/[35]
618(m)	615 (w)	617 (m)	616(m)	δ CC, NCH ₃ Trans-[NTf ₂]: δ SNS, δ op _{as} (SO ₂), Phenyl ring ν C=C	[32]/[33]/[28]/ [37] / [21]
			591 (w)	Trans-[NTf ₂]: δ_{as} (CF ₃), δ ip _{as} (SO ₂), δ_s (NSO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
			588 (w)	Trans-[NTf ₂]: δ_{as} (CF ₃)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
			571 (w)	Trans-[NTf ₂]: δ_{as} (CF ₃), δ ip as(SO ₂), δ_s (NSO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
	549 (w)		555 (w)	Trans-[NTf ₂]: δ_s (SO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
		522(vw)	535 (vw)	Trans-[NTf ₂]: δ_{as} (CF ₃), BF ₄ scissors	[32]/[21]
	471 (vw)			ν (PF ₆)	[21]/ [42]/[45]/[35]
412(w)	405 (vw)	407 (vw)	412 (m)	(N)CH ₂ str, NCH ₃ , Trans-[NTf ₂]: ω (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
			396 (m)	ρ (CH ₂),(N)CH ₂ str, Trans-[NTf ₂]: ω (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
	337 (w)	353(vw)	340 (m)	δ NCH ₃ , Trans-[NTf ₂]: τ (SO ₂), BF ₄ scissors, CC	
328(m)		325(w)	328(m)	CC,(N)CH ₂ str, ρ (SO ₂)	[43]/[35]/[53]/ [54]/[21]
319(sh)		308(m)	314(m)	CN stretch, CC str, Trans-[NTf ₂]: ρ (SO ₂), ρ (CF ₃)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
272(w)	282(vw)/ 296(w)		277(m)/ 297(w)	ρ (CH ₂), CN stretch, Trans-[NTf ₂]: ρ CF ₃ , ν_{as} (CS)	[32]/ [33]/[28]/ [45] [37]/[21]
253(vw)	258(w)	256(vw)	241(vw)	ρ (CH ₂), τ N-CH ₃ ,	[43]/[36]/[45]/ [49]
198(w)	205 (vw)	200(w)	198(w)	Intermolecular vibration, ω (N-C), τ (N-C)/ ρ (CH ₂)	[36]/ [45]/ [49]/[51]
			168(vw)	Intermolecular vibration	[51]
136(sh)			123(sh)	Intermolecular vibration	[51]
70 (s)/ 90(sh)	91(s)/ 105(s)	105(s)	91 (s)	Intermolecular vibration	[51]
56 (sh)	55 (sh)	56 (sh)	57 (sh)	Intermolecular vibration	[51]
[Cl] ₂	[PF ₆] ₂	[BF ₄] ₂	[NTf ₂] ₂	Vibrational assignment	References

4.3.7 Analyse vibrationnelle comparative des spectres expérimentaux et calculés par DFT

Le liquide ionique dicationique fonctionnalisé α,α' -diimidazolium-*p*-xylène.2BF₄, est un solide à la température ambiante, qui a été déjà étudié au moyen de mesures de diffraction des rayons X (DRX). On a constaté l'existence du cation α,α' -diimidazolium-*p*-xylène dans la configuration trans, qui est identique à la conformation calculée A. Par conséquent, nous voulons comparer les spectres vibrationnels calculés avec les expérimentaux, dans le but de déterminer si les spectres Raman ou infrarouge dans certaines gammes de fréquences sont capables de distinguer les conformères possibles, pour les référencer finalement dans les composés dans lesquels la géométrie du cation α,α' -di-imidazolium-*p*-xylène est inconnue. Les régions spectrales les plus prometteuses sont comprises entre 400 et 720 cm⁻¹ pour les mesures infrarouges et entre 100 et 600 cm⁻¹ pour les spectres Raman. Les données de spectroscopie infrarouge de α,α' -diimidazolium-*p*-xylène.2BF₄; α,α' -diimidazolium-*p*-xylène.2Cl; α,α' -diimidazolium-*p*-xylène.2PF₆ et α,α' -diimidazolium-*p*-xylène.2NTf₂ sont reportées dans la figure 4.29. Le conformère A, celui trouvé expérimentalement au moyen de mesures de diffraction des rayons X dans le composé avec anions BF₄, devrait avoir une faible absorption à 413 cm⁻¹ et de fortes bandes d'absorption à 511, 623, 636 et 663 cm⁻¹. Ces fréquences de vibration calculées ont leur contrepartie expérimentale dans les bandes trouvées

à 413, 497, 620, 637 et 657 cm^{-1} dans α, α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2BF_4 . Dans ce composé ionique, les deux absorptions bien définies centrées à 521 et 533 cm^{-1} , ces bandes ont été attribuées à la liaison B-F de l'anion BF_4 dans les travaux de Paschoal et al. [21]. Le LIDF α, α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2Cl présente des bandes centrées aux mêmes fréquences que dans α, α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2BF_4 . Des bandes centrées plus intenses caractérisent les deux autres LIDFs α, α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2PF_6 et α, α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2NTf_2 . Des informations supplémentaires peuvent être obtenues à partir du spectre infrarouge, présenté sur la figure 4.29 dans gamme de fréquences comprise entre 380 et 1000 cm^{-1} , en comparaison avec ceux calculés. En ce qui concerne le cation, l'absence de bandes de vibration centrées autour de 485, 700 et 950 cm^{-1} indique l'absence du conformère à haute énergie (géométrie cis), alors que toutes les marques spectrales de la géométrie trans du cation centré entre 700 et 900 cm^{-1} est clairement visible dans le spectre IR expérimental. En ce qui concerne l'anion, dans l'examen de la littérature, il est bien connu que les bandes centrées autour de 600 et 650 cm^{-1} sont dues au conformère de géométrie cis (indiqué en orange sur la figure 4.29) [21,22], tandis que l'absorption unique autour de 620 cm^{-1} est attribuable à trans- $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ [22]. La bande à 600 cm^{-1} qui pourrait être attribuée au conformère cis est clairement absente du spectre d'absorbance du LIDF étudié. D'autre part, une bande d'absorption étroite est visible dans le spectre expérimental autour de 662 cm^{-1} ; sa largeur et sa position sont différentes de celles rapportées habituellement pour la bande due au cis- $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ [21, 22], et il est donc plus probable due au trans conformère du cation.

Compte tenu des spectres IR simulés des différents conformères rapportés dans la figure 4.29, il est bien évident que l'apparition des conformères E, F et I dans d'autres composés pourrait être facilement détectée grâce aux bandes intenses centrées à 472 et 578 cm^{-1} caractérisant le conformère I, les bandes à 484 et 700 cm^{-1} caractérisant le conformère E et 484 cm^{-1} caractérisant le conformère F; ce dernier conformère n'a pas de bande à 700 cm^{-1} . Pour tous les autres conformères, les spectres infrarouges sont similaires à ceux du conformère A et sont donc plus difficiles à identifier.

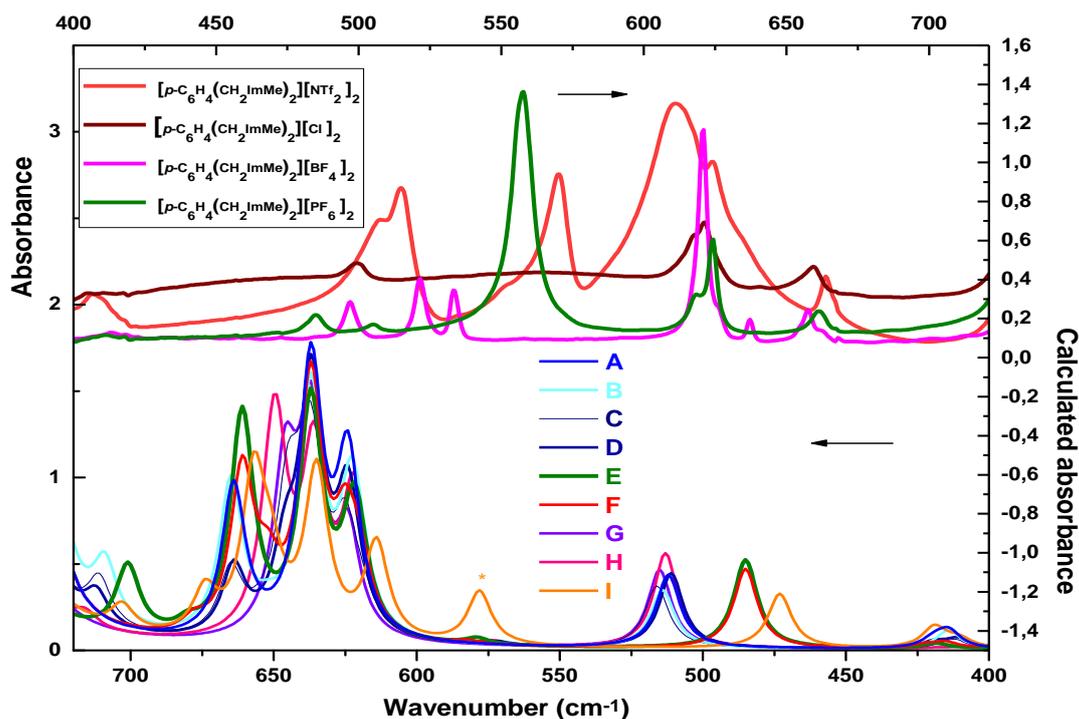


Figure 4.29 Comparaison des spectres infrarouges expérimentaux des α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2BF_4 ; α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2Cl ; α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2PF_6 et α,α' -diimidazolium-*p*-xylène. 2NTf_2 avec l'absorption calculée des neuf conformères du cation.

4.3.8 Conclusion

Quatre nouveaux LIDFs à base de bis-1-méthylimidazolium liés au *para*-xylène, combinés à quatre anions, à savoir le dichlorure, le di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, le di-tétrafluoroborate et le di-hexafluorophosphate ont été synthétisés. Les spectroscopies RMN- ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P confirment la bonne pureté de nos cibles LIDFs. Avec le cation commun, les mesures thermiques ATG / ATD indiquent que la stabilité thermique des LIDFs suit l'ordre suivant: $\text{NTf}_2 > \text{PF}_6 > \text{BF}_4 > \text{Cl}$. Les quatre échantillons sont solides à la température ambiante et ses points de fusion sont dans l'ordre $\text{NTf}_2 < \text{BF}_4 < \text{PF}_6 < \text{Cl}$. De plus, le comportement vibrationnel de ces LIDFs a été étudié en utilisant les spectroscopies FTIR et FT-RAMAN. La théorie de la chimie quantique (au niveau de la DFT) a été utilisée pour calculer les conformères possibles du cation. En raison de la structure complexe du cation, il existe neuf conformères avec une différence d'énergie inférieure à 5 kJ/mol. La comparaison avec le spectre IR expérimental suggère qu'au moins trois d'entre eux pourraient être présents dans les échantillons. Enfin, une étude computationnelle de l'interaction anions - cation est présentée.

4.4 Caractérisation expérimentale des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques liés au biphenyle:

Les déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C constituent la première étape pour déterminer la structure moléculaire des LI. Cependant, outre ces déplacements chimiques de RMN couramment utilisés, d'autres noyaux tels que ^{19}F et ^{31}P sont également utilisés pour déterminer la structure moléculaire des LI [78].

4.4.1 Étude structurale

Les liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs) appariant des anions inorganiques à savoir les dichlorure, di-hexafluorophosphate, di-tétrafluoroborate et organiques di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide ont été caractérisés par la méthode spectrale de RMN dans la gamme δ 0 –12 ppm.

• [Bis-(PhCH₂MIm)⁺][2Cl⁻]:

- ✓ RMN- ^1H (500 MHz, DMSO-*d*₆): 3.88 (s, 6H, 2 × CH₃), 5.51 (s, 4H, 2 × N-CH₂-Ar), 7.55 (d, 4H, 2 × HC-C(CH₂)-CH), 7.76 (d, 4H, 2 × HC-C(C)-CH), 7.89 (s, 2H, H₃C-NCH), 7.95 (s, 2H, -NCH), 9.45 (s, 2H, 2 × NCHN).
- ✓ RMN- ^{13}C (125.75 MHz, DMSO-*d*₆): 36.61, 52.12, 122.87, 124.61, 127.86, 129.37, 134.72, 137.37, 140.10

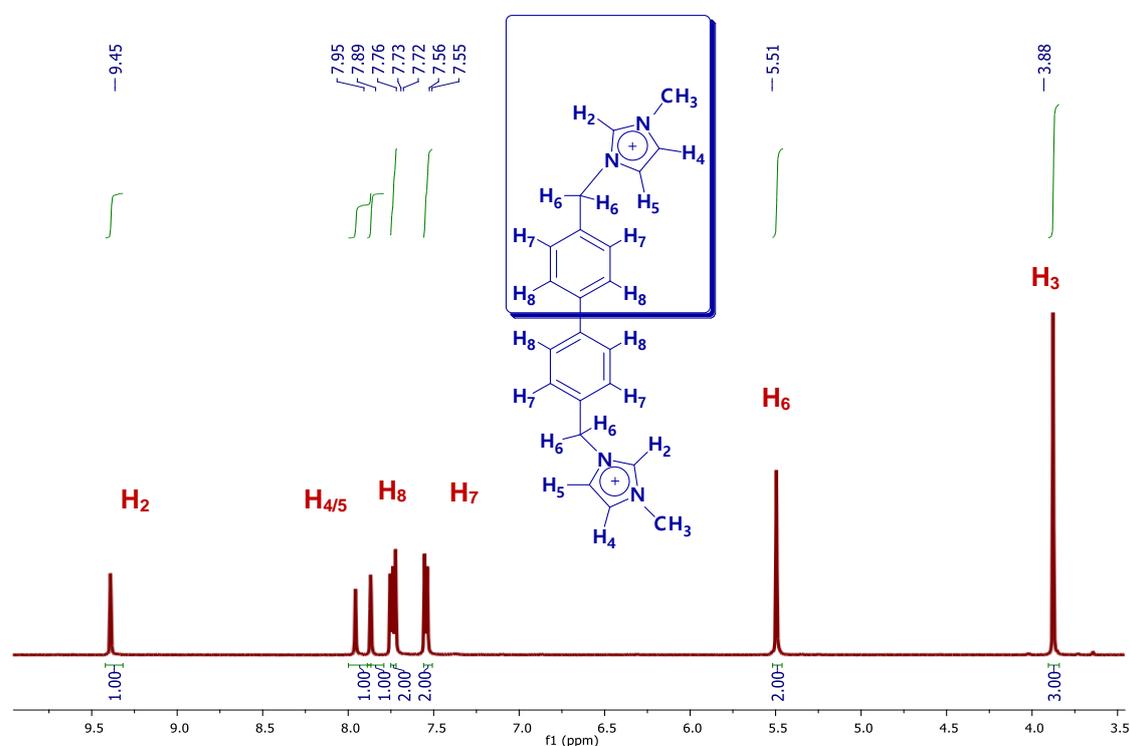


Figure 4.30 Spectres RMN ^1H (500 MHz) du [Bis-(PhCH₂MIm)⁺][2Cl⁻].

Tout d'abord, le spectre RMN- ^1H de $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{Cl}^-]$ a montré un singulet à $\delta = 9,45$ ppm correspondant au proton $\text{NC}_{(2)}\text{HN}$ de la fraction imidazolium et un doublet à $\delta = 7,95/7,89$ ppm pour les protons $\text{NC}_{(4)}\text{HC}_{(5)}\text{HN}$ de la même fraction. La résonance du groupe biphenyle aromatique $(-\text{C}_6\text{H}_4-)_2$ se présente sous la forme de deux doublet à $\delta = 7,76$ et $7,55$ ppm. D'autre part, la résonance protonique du méthylène $(-\text{CH}_2-)$ est apparue sous forme d'un singulet à $\delta = 5,51$ ppm. Le pic singulet caractéristique du N-méthyle (CH_3) est apparu à $\delta = 3,88$ ppm. Les spectres ^{13}C -RMN des LIDF montraient des informations directes sur le squelette carboné et le nombre d'atomes de carbone équivalents / non équivalents de ces LIDFs en confirmant la bonne structure.

• **$[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{PF}_6^-]$:**

- ✓ RMN- ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 3.81 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 5.45 (s, 4H, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7.52 (d, 4H, $2 \times \text{HC}-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}$), 7.72 (d, 4H, $2 \times \text{HC}-\text{C}(\text{C})-\text{CH}$), 7.73 (s, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{NCH}$), 7.83 (s, 2H, $-\text{NCH}$), 9.22 (s, 2H, $2 \times \text{NCHN}$).
- ✓ RMN- ^{13}C (125.75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 36.61, 52.28, 122.80, 124.51, 127.63, 128.97, 134.55, 137.31, 139.37
- ✓ RMN- ^{19}F ($\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: - 69.35, -70.86
- ✓ RMN- ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: -133.68, -137.19, -140.71, -144.22, -147.74, -151.25, -154.76 (sept, PF_6^-).

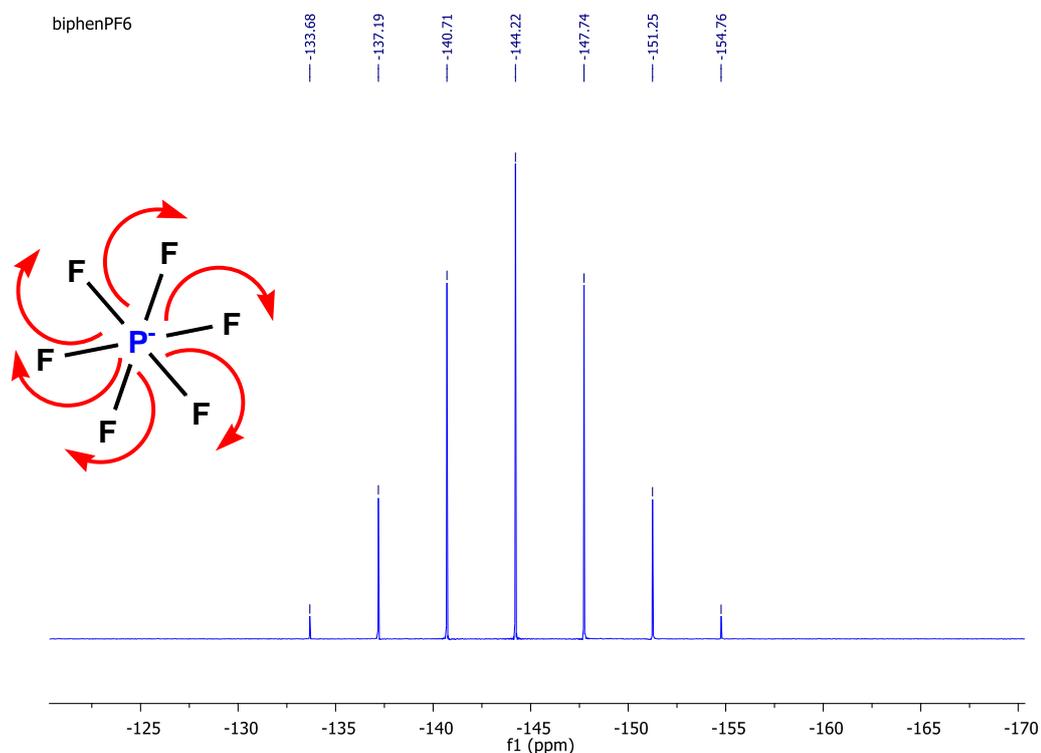


Figure 4.31 (a) Spectre RMN- ^{31}P (202.47 MHz) du $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{PF}_6^-]$

Par contre, pour le LIDF $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{PF}_6^-]$, le signal du proton imidazolium $\text{NC}_{(2)}\text{HN}$ apparaît sous forme de singulet à $\delta = 9,22$ ppm, et un doublet à $\delta = 7,83 / 7,73$ ppm pour les protons d'imidazolium $\text{NC}_{(4)}\text{HC}_{(5)}\text{HN}$. Trois résonances à $\delta = 7,72 / 7,52, 5,45$ et $3,81$ ppm peuvent également être observées pour le groupe biphenyle aromatique $(-\text{C}_6\text{H}_4)_2$, les protons méthylène $(-\text{CH}_2-)$ et le N-méthyle $(-\text{CH}_3)$ respectivement. Quant au LIDF $[\text{bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{NTf}_2^-]$, le signal du proton imidazolium $\text{NC}_{(2)}\text{HN}$ est présent sous forme de singulet à $\delta = 9.24$ ppm, et de doublet à $\delta = 7.82 / 7.73$ ppm pour les protons imidazolium $\text{NC}_{(4)}\text{HC}_{(5)}\text{HN}$. Trois autres résonances à $\delta = 7,69 / 7,51, \text{ ppm}$ peuvent être observées pour le groupe biphenyle aromatique $(-\text{C}_6\text{H}_4)_2$, les protons de méthylène $(-\text{CH}_2-)$ à $\delta = 5,46$ ppm et le N-méthyl $(-\text{CH}_3)$ à $\delta = 3,87$ ppm. Les spectres RMN ^{13}C des LIDFs fluorés ont montré des signaux sur le squelette carboné et le nombre de carbones équivalents / non équivalents de ces LIDFs, sauf que les signaux des deux atomes de carbone de l'anion NTf_2^- dans le LIDF $[\text{bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{NTf}_2^-]$ sont identifiés à $\delta = 118,39$ et $120,77$ ppm.

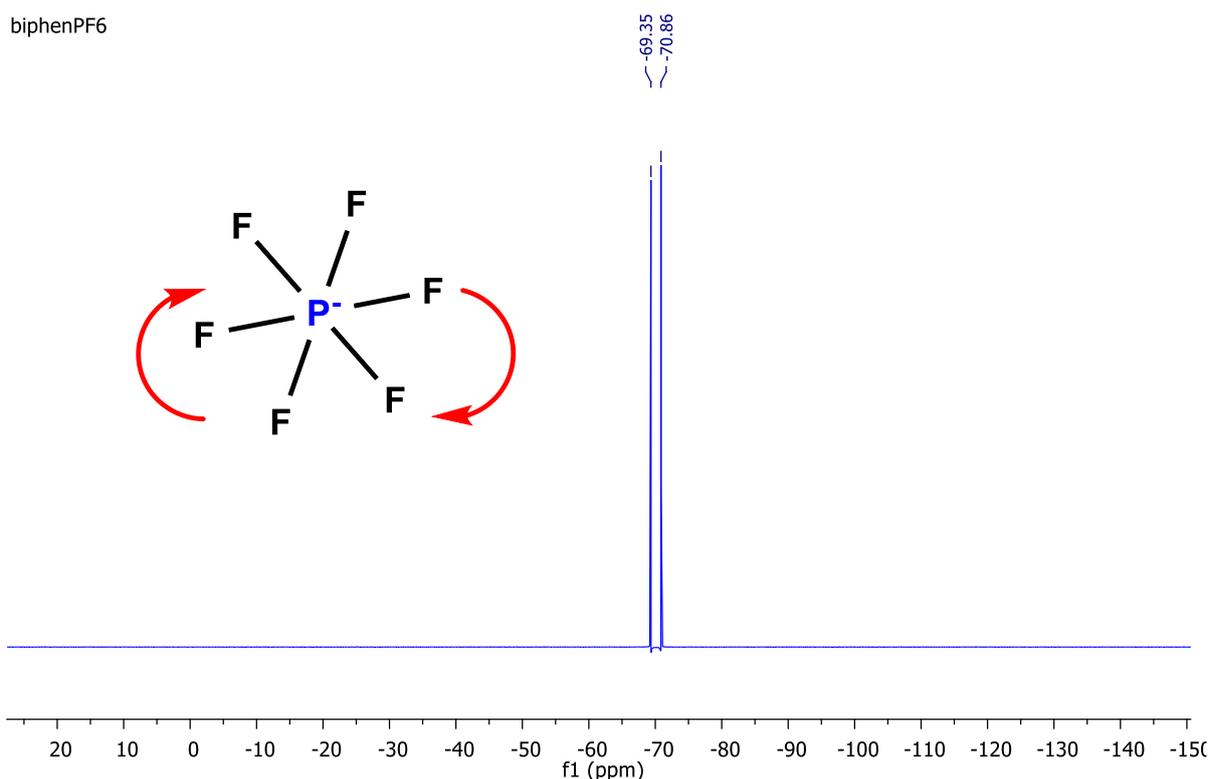


Figure 4.31 (b) Spectre RMN- ^{19}F (470,62 MHz) du $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{PF}_6^-]$.

- **$[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})^+][2\text{NTf}_2^-]$:**

- ✓ RMN- ^{19}F (DMSO- d_6) δ_{F} (ppm): -78.75 (s, $[\text{NTf}_2^-]$).

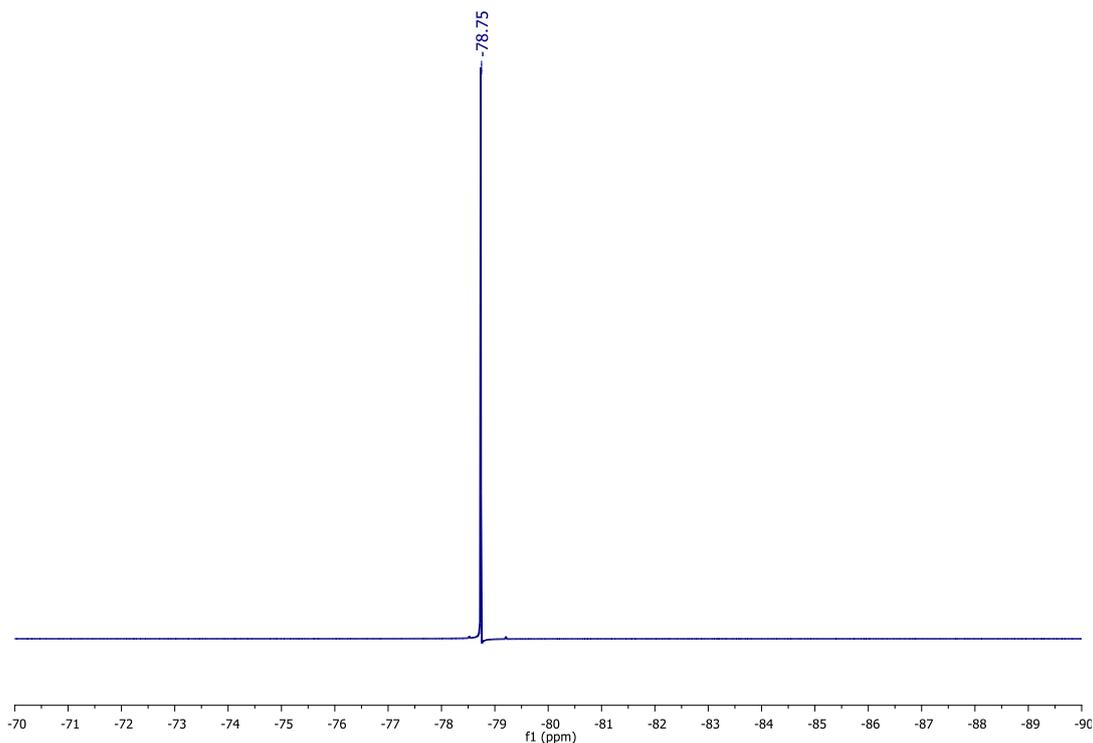


Figure 4.31 (c) Spectre RMN-¹⁹F (470,62 MHz) du [Bis-(PhCH₂MIm)⁺][2NTF₂⁻].

- [Bis-(PhCH₂MIm)⁺][2BF₄⁻]:

✓ RMN-¹⁹F (DMSO-d₆) δ_F (ppm): -148.12 (s, [BF₄⁻]).

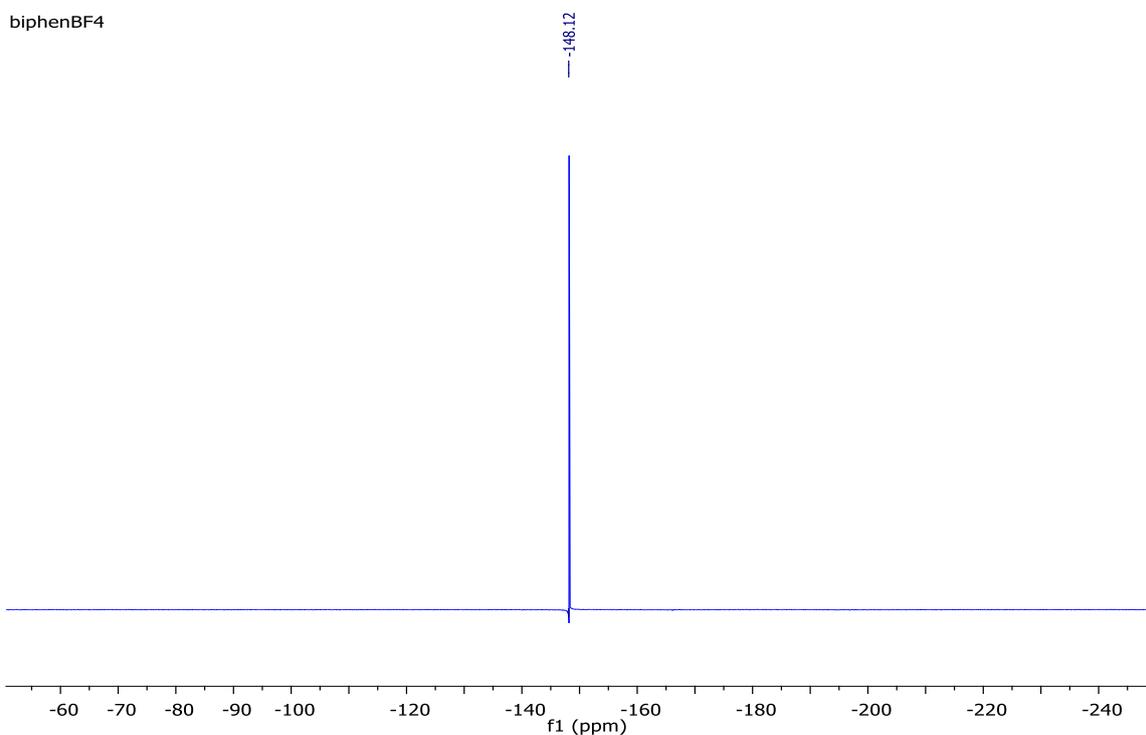


Figure 4.31 (d) Spectre RMN-¹⁹F (470,62 MHz) du [Bis-(PhCH₂MIm)⁺][2BF₄⁻].

Généralement, la présence d'atomes électronégatifs et de liaisons π provoque des déplacements chimiques en aval. Par exemple, C4, C5 et C2 des cycles d'imidazolium sont blindés (champ décalé vers le bas) en raison de la présence du système à électrons n dans les cycles d'imidazolium et biphényle, et en raison de l'influence du contre-ion électronégatif. Le spectre RMN ^{31}P du LIDF synthétisé s'est révélé avoir un sextuplet (multiplet, m) entre -130 et -159 ppm confirmant la présence de l'atome de phosphore couplé à six atomes de fluor. En revanche, pour le sel de di-hexafluorophosphate, les spectres de ^{19}F -RMN contenaient des doublets (d) entre $\delta = -69,35$ à $-70,86$ ppm qui confirmaient le couplage de six atomes de fluor avec un atome de phosphore. Le spectre de RMN ^{19}F pour le (di-bis (trifluorométhylsulfonyl) imide LIDF s'est révélé contenir un singulet à $\delta = -78,75$ ppm, le spectre de RMN ^{19}F du LIDF appariant l'anion di-tétrafluoroborate montre un singulet à $\delta = -148,12$ ppm.

4.4.2 Analyse thermique

Un grand nombre de liquides ioniques dicationiques (LIDs) évoque des points de fusion supérieurs à $100\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Les mécanismes de décomposition dépendent fortement de la structure de ces liquides ioniques [76].

Une mauvaise stabilité thermique peut entraîner la perte de LIs coûteux. Par conséquent, la compréhension des processus thermiquement est considérée la clé qui conduit à des LIs qui pourraient être utilisés pour un nombre des applications et pour toute application future fonctionnant à des températures élevées.

4.4.2.1 Stabilité thermique et point de fusion

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées pour étudier le comportement thermique de ces LIDFs; la variation de la masse des LIDFs en augmentant la température à une vitesse de chauffage constante de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, comme illustré dans la figure 4.32.

La courbe d'analyse thermogravimétrique enregistrée pour le LIDF couplant l'anion di-(hexafluorophosphate) montre trois pics endothermiques à 323 , $479\text{ }^\circ\text{C}$ et un pic large à $604\text{ }^\circ\text{C}$. Le premier pic endothermique observée en utilisant l'ATG peut correspondre à la volatilisation de l'eau résiduelle ou du solvant organique utilisé pendant le processus de séparation.

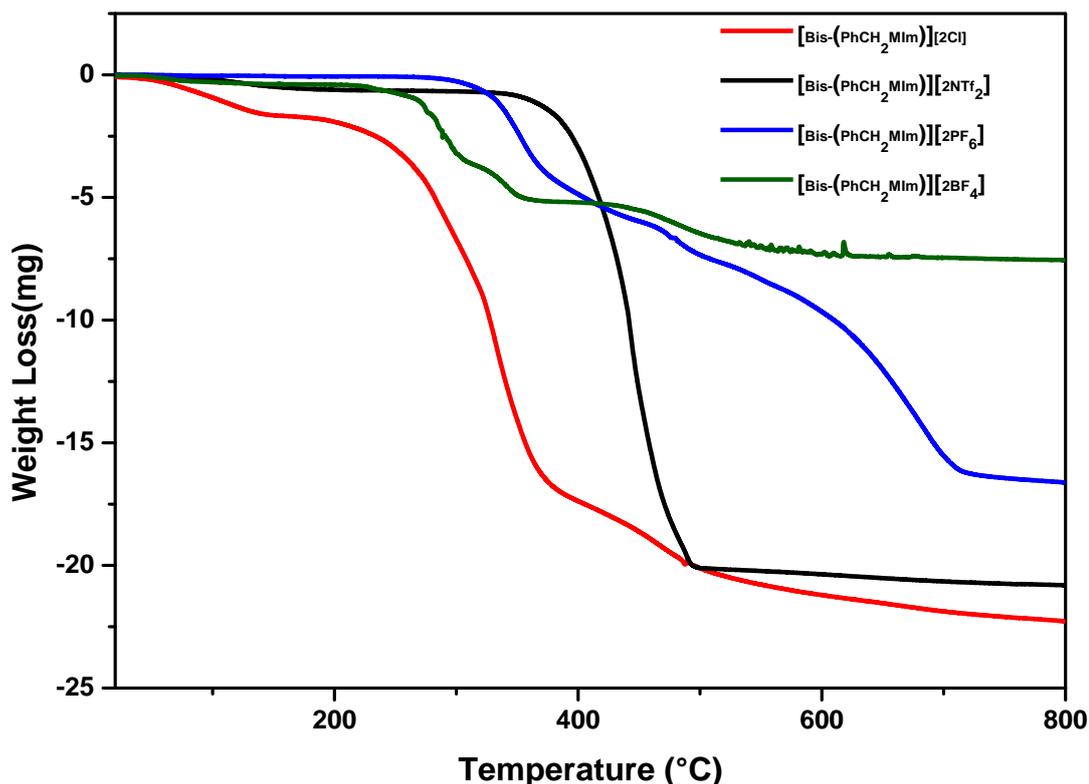


Figure 4.32 Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) pour les liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés synthétisés.

La deuxième étape est associée à la décomposition thermique de l'anion $[PF_6]^-$ dans la gamme de température de 420 à 600 °C et au relâchement à côté du cation $[(Bis-PhCH_2MIm)^+]$ dans la gamme de température de 620 à 720 °C, respectivement, il conserve les 2/3 de sa masse initiale à 500 °C. A première vue, les résultats de l'analyse thermogravimétrique indiquent que la décomposition du LIDF contenant l'anion halogénure se fait rapidement (diminution brusque), en perdant la plus grande partie de sa masse initiale dans une gamme de température étroite [220- 450 °C]. Par ailleurs, le LIDF appartenant à l'anion $[BF_4]^-$ montre une allure semblable à l'autre LIDF fluoré, il commence à se décomposer à partir de 270 °C. Contrairement aux deux sels fluorés, on observe un fort début de perte de masse (5,5 mg, 25% de sa masse initiale) autour de 420 °C, le LIDF contenant l'anion $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ perd progressivement sa masse totale au-delà de 800 °C. Il ne perd que 3% de son poids à 350 °C. Mais le premier DIL lorsque l'autre perd presque la totalité de son poids au-dessus de 500 °C. Les températures de dégradation caractéristiques ($T_{5\%}$, $T_{20\%}$ et $T_{50\%}$) ont été déterminées. Les $T_{5\%}$, $T_{20\%}$ ou $T_{50\%}$ représentent les températures spécifiques correspondant à 5%, 20% ou 50% de la perte de masse des LIDFs, respectivement. Pour

[(Bis-Ph CH₂MIm)][Cl]₂, les T_{5%}, T_{20%} ou T_{50%} enregistrées selon l'ordre à 109, 276 et 334 °C ; par conséquent, les T_{5%}, T_{20%} ou T_{50%} enregistrées pour le LIDF [(Bis-Ph CH₂MIm)]-[NTf₂]₂ observées à 336, 414 et 446 °C respectivement.

On peut en déduire que le type d'anion joue un rôle important dans ces réactions de dégradation et que la stabilité thermique a augmenté dans l'ordre suivant:

[Cl]⁻ > [BF₄]⁻ > [PF₆]⁻ > [N(SO₂CF₃)₂]⁻. Ce comportement est habituel puisqu'il est généralement reconnu que le liquide ionique contenant l'anion [NTf₂]⁻ résiste à la décomposition thermique à des températures plus élevées, cela peut être attribué à la structure de l'anion. L'influence de la liaison H (flexibilité) et de la délocalisation des charges (effet attracteur d'électrons CF₃) sont des paramètres qui affectent directement le comportement thermique de ces composés [63]. De plus, la grande stabilité thermique observée pour ce LIDF est due à de fortes interactions non covalentes et de van der Waals.

Les points de fusion des halogénures et des sels fluorés synthétisés dans cette étude sont rassemblés dans le tableau 4.14. Des investigations antérieures indiquent que pour un cation commun, les points de fusion des LIs dicationiques ont été affecté par la nature des anions et augmentent selon l'ordre suivant: [Cl]⁻ > [PF₆]⁻ > [BF₄]⁻ > [NTf₂]⁻ [77]. De plus, le point de fusion plus bas de l'anion [NTf₂]⁻ est lié à son incapacité à se lier à l'hydrogène en raison de sa structure volumineuse (effet stérique) ainsi qu'à sa meilleure délocalisation de la charge (SNS) et son aromaticité (mobilité électronique supplémentaire). Les Résultats obtenus comme montré dans la figure 4.33 sont en accord parfait avec ce qui précède.

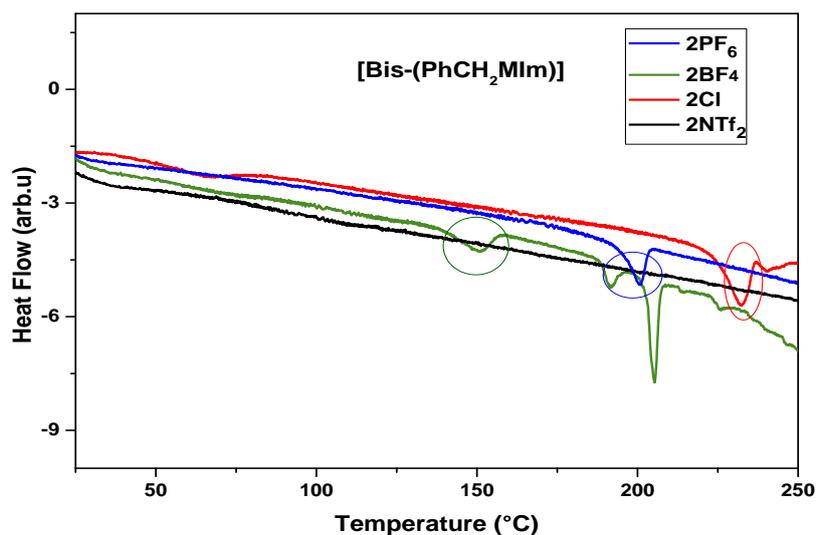


Figure 4.33 Thermogrammes par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques dicationiques synthétisés (LIDFs).

Le tableau suivant résume les propriétés thermiques (T_m et T_d) de nos LIDFs.

Tableau 4.15 Propriétés thermiques des LIDFs synthétisés.

LIDF	Etat physique à 25 °C	T_m (°C)	T_d (°C)
[(Bis-PhCH ₂ MIm)][Cl] ₂	Solide	232	252
[(Bis-Ph CH ₂ MIm)][PF ₆] ₂	Solide	200	323
[(Bis-Ph CH ₂ MIm)][BF ₄] ₂	Solide	150	270
[(Bis-Ph CH ₂ MIm)][NTf ₂] ₂	Liquide	--	420

T_m : Point de fusion ; T_d : Température de décomposition.

4.4.3 Analyse spectroscopique vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle, fournit également des informations sur l'interaction du groupe avec d'autres parties, pour bien comprendre l'interprétation spectrale.

4.4.3.1 Étude en spectroscopie Raman des LIDFs biphényle

Il est important d'étudier les caractéristiques spectrales pour les spectres Raman, dans plusieurs régions (zones), afin de bien clarifier les modes de vibration représentés dans la figure 4.34 ci-dessous.

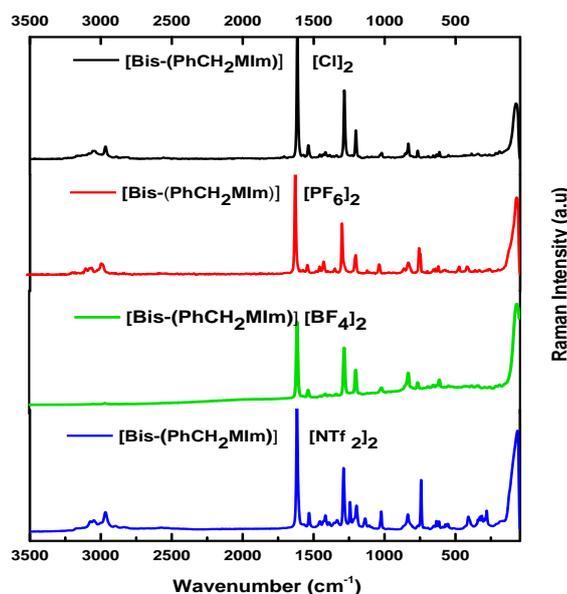


Figure 4.34 Comparaison des spectres Raman des quatre liquides ioniques dans la gamme de fréquences 3500 - 0 cm^{-1} .

Dans la zone spectrale [200-60 cm^{-1}], nous observons que les bandes fortes correspondent aux vibrations intermoléculaires avec les anions halogénure $[\text{Cl}]^-$ et fluorés $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ à 72, 68, 68 et 62 cm^{-1} , respectivement. D'autres interactions apparaissent dans cette zone, pour ces mêmes anions, avec la présence des différents modes de vibration ; affectées à de faibles interactions intermoléculaires aux alentours de 200, 190 et 170 cm^{-1} . En général, les bandes les plus dominantes se situent dans la région comprise entre 1700 et 1000 cm^{-1} . Ils sont principalement associés aux vibrations de l'anion, en particulier aux modes d'élongation $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{F}$.

Les fréquences dans la zone spectrale apparaissant entre 3200 et 2800 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation ν CH et sont remarquablement très faibles. Les absorptions à environ 2970 (moyenne) et à 2895 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques du groupe CH ($\text{sp}^3\text{-s}$) du groupe chaîne alkyle ($-\text{CH}_3$) et des vibrations du méthylène à élongation symétrique ($\text{N}-\text{CH}_2\text{-Phényle}$). Les bandes de vibration dont le nombre d'onde est supérieur à 3000 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation aromatique des liaisons $\text{C}_{\text{Im}}\text{-H}$ et $\text{C}_{\text{Phényl}}\text{-H}$.

Tel que représenté dans la figure 4.34, le spectre FT-Raman de $[\text{Bis}-(\text{PhCH}_2\text{MIm})]\text{[PF}_6\text{]}_2$ montre une bande à 3106 cm^{-1} attribuée à la vibration ν $\text{C}_{(2)}\text{-H}$, tandis que la bande d'absorption à 3137 cm^{-1} a été affecté aux vibrations $\nu_{\text{ip}}\text{C}_{(4,5)}\text{-H}$ et à 3175 cm^{-1} assignée à $\nu_{\text{op}}\text{C}_{(4,5)}\text{-H}$. Ainsi, la liaison $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ établirait des liaisons hydrogène plus fortes que les deux autres liaisons CH, en accord avec son acidité plus forte. On peut citer aussi, une bande très faible à 3158 cm^{-1} qui peut être attribuée à l'élongation $=\text{C}-\text{H}$ en positions ortho et méta du cation biphényle. Ainsi, les bandes vibrationnelles de déformation hors plan C-H apparaissent dans la gamme de 1000-750 cm^{-1} pour les benzènes substitués. Dans les composés aromatiques, la liaison C-H dans le nombre d'onde de déformation dans le plan apparaît dans la zone de 1300-1000 cm^{-1} . La zone de 1700 à 580 cm^{-1} est caractéristique de divers modes de vibration de CH, $\text{N}-\text{C}$ (H), CCH, CF_3 , déformation symétrique à 625 cm^{-1} , $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ déformation asymétrique à 615 cm^{-1} , $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ déformation asymétrique à 615 cm^{-1} et autres groupes atomiques du cation et des anions. La zone spectrale 340-260 cm^{-1} est dominée par l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ que nous notons 4 bandes de très faibles intensités à 280, 313, 327 et 340 cm^{-1} . En outre, les bandes de vibration de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ sont présentées dans la gamme spectrale de 1360 à 1100 cm^{-1} , ce qui, à l'origine, est considéré comme étant exclusivement dû à l'élongation symétrique des groupes CF anioniques et à l'élongation symétrique des groupes SO_2 . Le mode de déformation (cisaillement) du groupe CH_2 donne lieu à une bande

caractéristique d'environ 1430 cm^{-1} ; cependant, le mode de basculement est identifié dans la zone $300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Les bandes de vibration avec des nombres d'ondes compris entre 1750 et 1300 cm^{-1} représentent principalement l'élongation de la liaison C=C et C=N dans les cycles imidazole et phényle. Cependant, les bandes aux environs 1566 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} et 1416 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation C=C et C=N du cation imidazolium, respectivement. La bande typique (forte) de la vibration C=C du noyau phényle aromatique est située à 1615 cm^{-1} , tandis que l'élongation des vibrations C-N est observée dans la zone de $1430\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$. L'assignation des différents modes de vibration de ces quatre LIDFs est résumée dans le tableau 4.15 suivant:

Tableau 4.16 Bandes FT-Raman observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante. vw = Very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; τ = torsion, s = symmetric; as = antisymmetric.

Bis-[C ₆ H ₄ (CH ₂ MIm) ₂]				Vibrational assignment	References
[Cl] ₂	[BF ₄] ₂	[PF ₆] ₂	[NTf ₂] ₂		
				Range: 3500- 2700 cm⁻¹	
3171 (vw)		3175 (vw)		H-C-C-H asymmetric stretch	[32]/[33]/[45]/[29]/[37]
3158 (vw)	3159(vw)	3158 (vw)		H-C-C-H asymmetric stretch	[32]/[33]/[45]/[29]/[37]
3130 (vw)	3136(vw)	3137 (vw)	3127 (vw)	H-C-C-H asymmetric stretch	[42]/[45]/[49]/[29]/[37]
		3106 (vw)		H-C-C-H asymmetric stretch	[42]/[45]/[29]/[37]
3083 (w)	3087(vw)	3083 (vw)	3074 (vw)	C-H stretching	[54]/[55]/[57]
		3056 (vw)		C-H stretching	[54]/[55]/[57]
3048 (w)	3042(vw)	3040 (w)	3049 (w)	C-H stretching	[33]/[44]/[54]/[37]
		3000 (sh)	3002 (sh)	(N)CH ₃ asymmetric stretch	[44]/[50]/[29]/[37]
2968 (m)	2967(vw)	2971(m)	2969 (m)	(N)CH ₃ asymmetric stretch, ν_{as} (CH ₃)	[50]/[55]/[57]
2890 (vw)		2896 (vw)	2895 (vw)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[32]/[37]
2846 (vw)	2841 (vw)	2842 (vw)	2835 (vw)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[44]/[31]/[29]
				Range: 1700-1000 cm⁻¹	
1616(s)	1614 (s)	1616 (s)	1615 (s)	Phenyl ring: ν C=C	[38]/[39]/ [40]/[41]
1579 (vw)		1580 (vw)		Phenyl ring: ν C=C	[38]/[39]/ [40]/[41]
1569 (vw)		1563 (vw)	1566 (vw)	Phenyl ring ν C=C,(N)CH ₂ str	[36]/[42]/[38]/[39]/ [40]/[41]
1536 (m)	1534 (w)	1532 (w)	1532(w)	Phenyl ring: ν C=C, Im ring ν (N=C)	[36]/[42]
1457 (w)	1452(vw)	1448 (w)	1455(w)	Phenyl ring ν C=C,(N)CH ₃ str, C-H deformation	[38]/[39]/ [40]/[41]
1433 (w)			1431 (sh)	Im ring:C-N/C=N stretching band, δ (CH ₂)	[30]/[38]/[50]/ [66]
1416 (w)	1416 (w)	1418 (w)	1416(w)	Imidazole ring:C-N/C=N stretching band, (N)CH ₂ str ,C-H deformation	[28]/ [43]/[41]
1387 (w)	1386(vw)	1391 (vw)	1390 (vw)	Imidazole ring:C-N/C=N stretch band	[31]/[28]/ [43]/[55]
1362 (vw)			1355 (vw)	Trans [NTf ₂]: ν_{as} (SO ₂), (N)CH ₂ str	[30]/[31]/ [43]/ [50]/[21]
1339 (vw)	1339(vw)	1339 (vw)	1335 (vw)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band,	[38]/[39]/ [40]/[41]/[21]
1290 (s)	1285 (s)	1289 (s)	1288 (s)	Phenyl ring: C-C stretching	[41]/[50]/[29]
		1231 (vw)	1242 (w)	Phenyl ring: C-C stretching/ Trans [NTf ₂]: ν_{s} (CF ₃)	[38]/[39]/ [40]/[41]/[21]/[34]
1202 (m)	1201 (m)	1204 (m)		Phenyl ring: C-C stretching	[43]/[52]
		1195 (w)	1197(w)	Phenyl ring: C-C stretching, C- C-H _{ip} bend, C- C- H _{ip} bend	[41]/[56]/[29]
1175 (vw)		1169(vw)		δ CH, CH ₃ N	[28]/ [41]/[43]/[29]
			1135 (w)	Trans [NTf ₂]: $\nu_{\text{s,ip}}$ (SO ₂)	[21]/ [30]/ [45]
1121 (vw)	1116(w)	1114(vw)	1106 (vw)	δ CH, ring HCCH sym bend	[28]/ [43]/[40]
1031(w)				δ CC, CH ₃ (N) str	[50]/[35]
	1017(w)	1021(w)	1022 (w)	δ CC, δ CH,	[43]/ [50]/[35]
				Range: 1000- 45 cm⁻¹	
	970 (vw)	973 (vw)	973 (vw)	(N)CH ₂ , BF ₄ asym str	[52]/[43]/[30]
934 (vw)		942 (vw)		(N)CH ₂	[52]/[43]
880(sh)		878(sh)		ρ (CH ₂), NC(H)N bend/CCH bend	[42]/[50]

		857 (sh)	864 (sh)	NC(H)N bend, FPF asym str	[32]/[33]/[28]/[37]/[21]
832 (m)	830 (m)	826(m)	835 (m)	FPF asym str/ring HCCH asym bend	[42]/[43]/[55]
813 (vw)			797 (sh)	ν_s (CS), ν_s CC	[21]/[55]
788(w)		782 (vw)		ν_s CC, HCCH sym bend	[42]/[49]/[55]
767 (m)	765 (w)	741 (m) / 753(m)	766 (sh)	ν_s (SNS), (N) CH ₂ str, NCH ₃ , δ CC, C=C-H, ring HCCH asym bend	[31]/[33]/[28]/[37]
726 (vw)		725 (vw)	742 (s)	ν (PF ₆), Trans-[NTf ₂]; δ_s (CF ₃),	[21]/[32]/[33]/[28]/[37]/[43]
693 (vw)	694 (vw)	693 (vw)	693 (vw)	C=C-H, H-C-C-H	[39]
657(vw)	655 (vw)	651 (vw)	651 (w)	δ CC, C=C-H, CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[38]/[39]/[40]/ [41]/ [50]
634 (w)	633 (sh)	633 (w)	634 (w)	δ CC, (N-C), (N)CH ₂ str, ν N-CH ₃	[38]/[35]
614 (w)	610 (w)	616 (w)	615 (w)	δ CC, NCH ₃ Trans-[NTf ₂]; δ SNS, δ op as(SO ₂), Phenyl ring ν C=C.	[32]/[33]/[28]/[37]/[21]
			590 (vw)	Trans-[NTf ₂]; δ_{as} (CF ₃), δ_{as} (CF ₃), δ ip as(SO ₂), δ_s (NSO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
			570 (vw)	ν (PF ₆), Trans-[NTf ₂]; δ_{as} (CF ₃), δ ip as(SO ₂), δ_s (NSO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
550 (vw)	548(vw)	552(vw)	553(w)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str, Trans-[NTf ₂]; δ_s (SO ₂)	[21] / [30]/[32]/[33]/[28]/ [37]
522(vw)	517(vw)		513(vw)	Trans-[NTf ₂]; δ_{as} (CF ₃), SO ₂ sym bending, BF ₄ scissors	[32]/[21]
440 (vw)		470 (vw)		(N)CH ₂ str, ν (PF ₆)	[21]/ [42]/[45]/[35]
423(vw)	418 (w)	416 (w)	408 (vw)	(N)CH ₂ str, NCH ₃ , Trans-[NTf ₂]; ω (SO ₂)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
387 (vw)	385 (vw)	386 (vw)		ρ (CH ₂), (N) CH ₂ str	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
		360 (vw)		δ NCH ₃ , CC	[32]/[33]
342(vw)	340 (vw)	353(vw)	340 (m)	δ NCH ₃ , Trans-[NTf ₂]; τ (SO ₂), BF ₄ scissors, CC	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
		329 (vw)	327(w)	CC,(N)CH ₂ str, ρ (SO ₂)	[43]/[35]/[53]/ [54]/[21]
			313(w)	CN stretch, CC str, Trans-[NTf ₂]; ρ (SO ₂), ρ (CF ₃)	[32]/[33]/[28]/ [37]/[21]
290 (vw)	291 (vw)	290 (vw)	280 (w)	ρ (CH ₂), CN stretch, Trans-[NTf ₂]; ρ CF ₃ , ν_{as} (CS)	[32]/ [33]/[28]/ [45] [37]/[21]
261 (vw)	260 (vw)	257 (vw)		ρ (CH ₂), ν N-CH ₃ ,	[43]/[36]/[45]/ [49]
215 (vw)	214 (vw)	225(vw)	211(vw)	τ (N-C)/ ρ (CH ₂), NCH ₃	[43]/[36]/[45]/ [49]
190 (vw)	189 (vw)	200 (vw)	170(vw)	Intermolecular vibration, ω (N-C), τ (N-C)/ ρ (CH ₂)	[36]/ [45]/ [49]/[51]
72 (s)	68 (s)	68 (s)	62(s)	Intermolecular vibration	[51]
[Cl] ₂	[BF ₄] ₂	[PF ₆] ₂	[NTf ₂] ₂	Vibrational assignment	References

4.4.3.2 Étude en spectroscopie infrarouge des LIDFs biphenyle

Les bandes apparaissant dans la figure 4.35 seront discutées en termes de vibrations, comme suit:

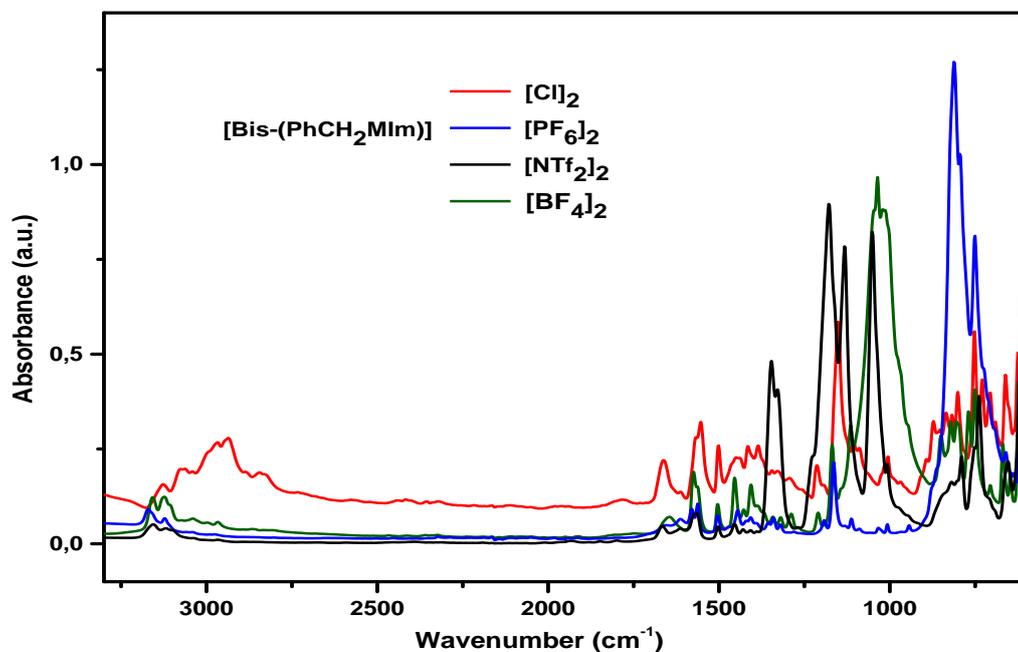


Figure 4.35 Spectres d'absorption infrarouge des quatre LIDFs dans la gamme spectrale [3500-400 cm⁻¹].

- **Vibrations anioniques**

Dans les spectres montrés dans la figure 4.35, la présence de deux bandes fortes caractéristiques du conformère trans-NTf₂ sont observées à 613 et 571 cm⁻¹, ce qui indique qu'il s'agit de la conformation dominante de [(CF₃SO₂)₂N⁻]. D'autres bandes sont également observées à 590, 615, 738, 742, 752, 762, 1051, 1132, 1224, 1328, 1346 cm⁻¹, affectées à des élongations symétrique CF₃ et antisymétrique avec SO₂, en plus de mode d'élongation symétrique avec SO₂ et d'autres modes d'élongation antisymétrique, et de déformation SNS.

En outre, deux bandes d'activité IR importantes sont observées, dont la première est asymétrique à forte intensité à 812 correspond à (ν_{as} PF), l'autre est symétrique à forte intensité à 750 cm⁻¹, correspond à (ν_s PF) et une autre bande symétrique d'une intensité moyenne à 621cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation d'hexafluorophosphate (ν_s PF) [28]. Les bandes correspondant aux modes de vibration d'élongation de l'anion tétrafluoroborate [BF₄⁻] ont également été examinées. A cet effet, les modes vibrationnels actifs pour l'anion sont observés sous forme de pics à 705 (mode d'élongation symétrique), à 1019, 1030, 1173 et 1279 cm⁻¹ (mode d'élongation asymétrique) [35,43].

- **Les vibrations des cycles d'imidazolium et de phényle**

Les fréquences de vibrations des cycles à 5 et 6 chaînons sont très bien prédites. Comme on le voit au tableau 4.16, des bandes IR d'intensité moyenne à 1552 cm⁻¹ et faible à 1569 cm⁻¹ sont attribuées aux modes d'élongation C=C des noyaux aromatiques d'imidazolium et de phényle, tandis que le mode d'élongation N=C–N du fragment d'imidazolium est observée sous forme de bandes moyennes à 1415 et 1662 cm⁻¹[47]. De plus, des élongations de C–C aromatique sont situées dans la zone [900-1100 cm⁻¹]. Nous observons une bande caractéristique autour de 1415 cm⁻¹, qui est attribuée au mode de cisaillement du groupe CH₂.

- **Vibrations C–H:**

Généralement, les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C–H donnent des bandes faibles dans la gamme spectrale de 3200 à 3000 cm⁻¹ dans tous nos composés aromatiques (cycles de phényle et d'imidazolium). Dans cette zone, les fréquences de ce mode sont observées dans une gamme étroite comprise entre 3170 et 3040 cm⁻¹. Par ailleurs, Les vibrations d'élongation de la liaison C–H aliphatique des liquides ioniques

(-CH₂ et -CH₃) ont été observées dans la gamme comprise entre 2976 et 2853 cm⁻¹, les spectres montrent des bandes d'une faible intensité. Les vibrations de déformation dans le plan (in-plane bending) sensibles à la liaison CH apparaissent dans la région 1300-1000 cm⁻¹ (bande forte autour de 1151cm⁻¹) [70] et les vibrations de déformation CH hors plan (out of plane bending) entre 1000 -700 cm⁻¹ (bande forte autour de 729/752cm⁻¹) [71].

Tableau 4.17 Bandes FT-IR observées et affectation pour les 4 LIDFs à température ambiante. vw = Very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; τ = torsion, s = symmetric; as = antisymmetric.

Bis-[C ₆ H ₄ (CH ₂ MIm) ₂]				Vibrational assignment	References
[Cl] ₂	[BF ₄] ₂	[PF ₆] ₂	[NTf ₂] ₂		
				Range: 3300-2300 cm⁻¹	
	3157(w)	3170(w)	3155(w)	H-C-C-H symmetric stretch	[28]/ [32]/[33]/ [37]/ [45]/ [48]/[49]/[29]
3126(w)	3122(w)	3122(vw)	3116(vw)	H-C-C-H asymmetric stretch	[28]/ [32]/[33]/ [37]/ [45]/ [48]/[49]/[29]
3074(w)				v (C-H) / v (CH)	[45]/[29]/[34]
	3039(vw)	3041(sh)	3040(sh)	v (C-H)	[36]/[49]/[29]/[34]
2968(sh)	2966(vw)	2976(vw)	2966(vw)	(N)CH ₃ asymmetric stretch, CH ₂ HCH asym Str	[48]/ [49]/ [29]/ [34]
2854(vw)	2853(vw)	2858(vw)	2855(vw)	(N)CH ₂ , (N)CH ₃ symmetric stretch	[32] / [45]/[49]/[34]
				Range : 1700- 900cm⁻¹	
1662(m)	1645(vw)	1654(sh)	1664(w)	Imidazole ring : C=C str, N =C-N str	[48]
1612(sh)		1612(vw)	1612(w)	Phenyl ring : v C=C	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]
1569(sh)	1573(m)	1579(w)	1573(w)	Phenyl ring :C=C stretching, (N)CH ₂ str	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]
1552(m)	1562(sh)	1562(w)	1564(w)	Phenyl ring :vC=C, Imidazole ring v(N=C)	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]
1500(m)	1504(w)	1503(vw)	1502(w)	Imidazole ring ip asym str, (N)CH ₃ HCH sym bend	[43]/[52]/[29]/[34]
1446(m)	1454(w)	1445(w)	1454(w)	δ (CH ₂)/CCH HCH as bend	[32] / [45]/[49]/[34]
	1426(vw)	1421(vw)	1429(vw)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band, δ _s (CH ₂), C-H deformation	[36] / [30]/[28]/[32]/[33]/[37]/[52]
1415(m)	1406(w)	1407(vw)	1407(vw)	ρ (N-CH), Imidazole ring :C-N / C=N stretching band, (N)CH ₂ str, C-H deformation	[36]/ [45]/[50]
1384(m)	1386(vw)	1388(vw)	1388(vw)	ρ(CH ₂), ρ(CH)/δ(CH ₂) [op], ω(CH), ω(NCH ₃)	[36] / [49]/[50]
1346(vw)	1342(vw)	1341(vw)	1346(m)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching band, Trans[NTf ₂]: v _{as} (SO ₂), (N)CH ₂ str , v CC	[36] / [30]/[31]/[32]/[33]/[28]/[37]
1328(vw)	1320(vw)	1320(w)	1328(m)	Imidazole ring :C-N/ C=N stretching, SO ₂ asym str	[36] / [30]/[32]/[33]/[28]/[37]
1292(vw)	1279(vw)	1280(vw)		Phenyl ring: C-C stretching, v BF ₄	[36] / [32]/[33]/[28]/[37]/[52]
1213(w)	1207(w)		1224(sh)	v CN, CF ₃ sym Str	[36]
1191(vw)		1191(vw)		Ring s CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str	[32]/[45]
	1173(m)		1177(s)	Ring asym Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str/CC Str, BF ₄ FBF asym str	[32] / [43]/[45]
1151(s)		1163(m)		δ CH, (N)-CH ₂ -, (N)-CH ₃	[32]/[52]
			1132(s)	Trans -[NTf ₂]: vs(SO ₂)	[21]/ [30]/ [45]
1107(vw)	1113(w)	1112(vw)		δ CH, ring HCCH sym bend, CC str	[43]/[45]/[47]
1089(w)		1089(vw)	1051(s)	Ring ip asym str, CC str, NCH ₃ twist, SNS asym str	[36]/ [31]/[38]/[39]/[40]/[41]/[46]
1015 (sh)	1019(sh)/ 1030(s)	1033(vw)		BF ₄ asym str, ring ip sym str, v C-C , CH ₃ N Str/ CH ₂ N Str	[43]/[36]/ [32]/ [38] / [39]/[40] / [41]/[45]
1005 (w)		1006 (vw)	1006 (sh)	v CC, ring ip asym bend	[30]/[43]
968(vw)	941(sh)	943(vw)	948(vw)	CC str, ring ip asym bend	[30]/[43]
				Range : 900- 600 cm⁻¹	
871(w)		877(sh)	871(vw)	NC(H) N bend, ρ _{as} (CH ₂)	[30]/[37]/[50]
852(vw)	847(w)	862(sh)	844(vw)	NC(H) N bend /CCH bend / NC ₂ (H)N CH bend	[30]/[31]/[45]
817(w)	820(w)	812(s)	817(w)	v _{as} (PF ₆), Ring CC bend	[43]/[50]
800(m)	802(w)	795(sh)	788 (w)	ring HCCH asym bend / CS St	[30]/ [42]/[44]
		769 (sh)	761 (sh)	δ (HCCH)/ ring HCCH asym bend, v _s SNS	[31]/[42]/[43]/ [45]
729/752(s)	750(m)	750(s)	752(sh)	Trans-[NTf ₂] : δ _s (CF ₃), ring HCCH sym bend, CF ₃ sym bend, v (PF ₆),	[42]/ [31]/[43]/ [45]/[40]

705(m)	705(vw)	709(sh)	738(m)	Anion interaction, CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN str, CF ₃ sym bend, BF ₄ FBF sym str	[42]/[31]/ [42]/[45]/[40]/[43]
690(w)		694(sh)	692 (vw)	Ring ip asym bend, CH ₂ (N) str, CH ₃ (N) CN str	[41]/[42]
661(s)	669(w)	660(w)	663(sh)	ω (C-H) , δ CC, C=C-H, Ring HCCH sym bend	[36]/ [38] / [39]/[40] / [41]/[45]/[50]
651 (sh)	648(sh)	646(vw)	653(w)	CH ₂ (N) str, CH ₃ (N) CN str/v N-CH ₃ , δSNS	[36] / [42]/[31]/[32]/[33]/[28]/[37]
613/624(s)	622 (m)	621 (m)	610 (s)	CH ₃ (N) str, CH ₂ (N) str, Trans-[NTf ₂] : δSNS ; Phenyl ring v C=C, v (PF ₆)	[36] / [42]/[31]/[32]/[33]/[28]/[37]

4.4.4 Analyse vibrationnelle comparative des spectres expérimentaux et calculés par DFT

Afin de comparer les spectres Raman expérimentaux avec ceux calculés, nous avons simulé les spectres Raman escomptés sommant les courbes gaussiennes centrées sur chaque fréquence de vibration calculée, avec une intensité proportionnelle à celle calculée et une largeur de ligne fixe de 10 cm⁻¹.

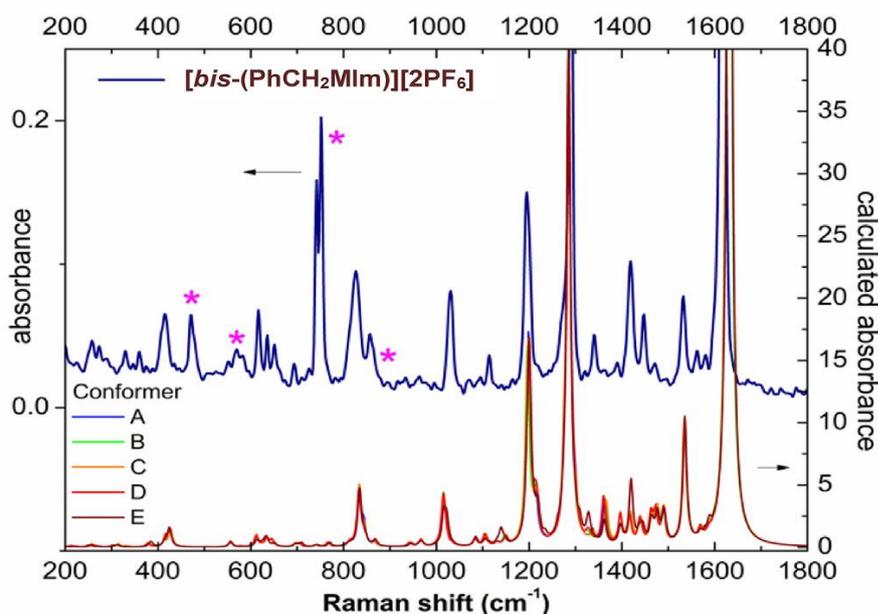


Figure 4.36 présente la comparaison des spectres Raman simulés et des spectres mesurés pour le biphényl-PF₆.

Les lignes attribuables aux anions PF₆ sont celles centrées autour de 470, 570, 751 et 856 cm⁻¹, qui sont marquées par des astérisques magenta sur la figure 2. À part ces lignes, toutes les autres bandes peuvent être attribuées aux vibrations du cation. En effet, après une mise à l'échelle des fréquences de 0,98 pour le spectre Raman simulé, on obtient une correspondance simple entre les bandes calculées et expérimentales. Cependant, il ne semble pas possible de faire la distinction entre les différents conformères du cation, en raison de la

superposition pratique de leurs spectres simulés (calculés). Il convient de noter que la stricte ressemblance des spectres calculés et expérimentaux suggèrent en outre que le cation synthétisé possède la structure souhaitée.

4.4.5 Étude conformationnelle

Une étude préliminaire des géométries conformationnelles possibles du cation isolé (biphényle) a été réalisée au niveau de la mécanique moléculaire. L'investigation sur les structures stables possibles a commencé par une recherche systématique, faisant varier les quatre angles dièdres qui définissent la structure ionique rapportée dans la figure 4.37. Le logiciel Spartan [72,73] peut étudier automatiquement jusqu'à 200 structures; par conséquent, nous avons choisi les étapes des variations d'angle afin d'avoir un nombre inférieur de structures possibles.

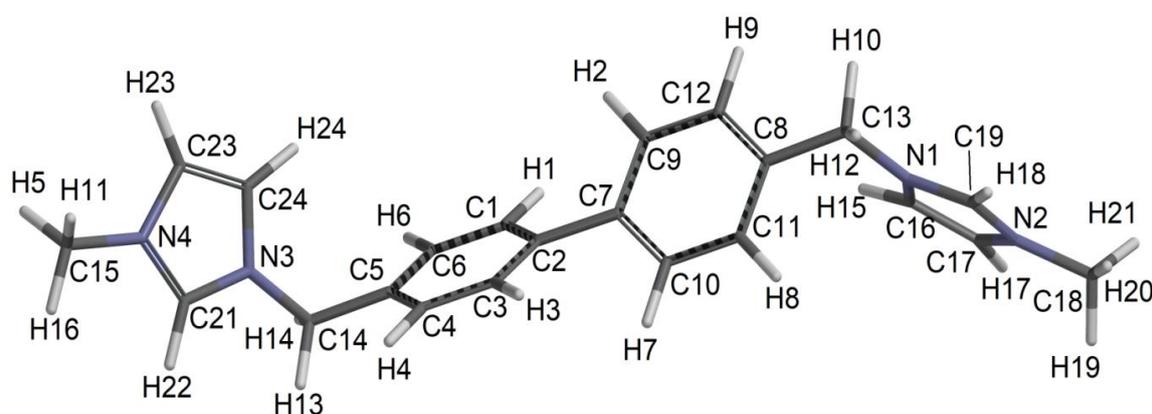
Les angles dièdres N3, C14, C5, C6 et C12, C8, C13, N1 ont été modifiés par un pas de 60 °, tandis que les deux angles dièdres C24, N3, C14, C5 et C8, C13, C1, N1, C16 ont été modifiés de 180 °, de sorte qu'au total nous avons étudié $6 \times 6 \times 2 \times 2 = 144$ structures possibles. Une optimisation de ces structures a été réalisée par des calculs DFT en utilisant l'ensemble de base 6-31G** et la théorie B3LYP, comme largement réalisée dans la littérature précédente pour les liquides ioniques.

Après l'optimisation, nous avons obtenu de nombreuses géométries dégénérées, qui ont été supprimées des procédures suivantes. Les fréquences de vibration et l'intensité infrarouge et l'activité Raman des structures optimisées ayant une énergie non supérieure à 1 kJ / mol du conformère d'énergie la plus basse ont été calculées au moyen du logiciel Spartan. Seuls cinq (5) d'entre eux avaient toutes des fréquences vibrationnelles positives et peuvent donc être considérés comme des points stables de la surface d'énergie potentielle.

Le tableau 4.18 rapporte les valeurs des quatre angles dièdres des cinq points stables de la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences vibrationnelles sont positives), après l'optimisation des géométries au moyen de calculs DFT utilisant l'ensemble de base 6 31G ** et la théorie B3LYP. Les deux angles dièdres N3, C14, C5, C6 et C12, C8, C13, N1 définissent l'orientation relative des deux cycles imidazolium, tandis que les deux angles dièdres C24, N3, C14, C5 et C8, C13, N1, C16 décrivent la rotation des noyaux imidazolium autour de leur axe par rapport aux groupements xylène. Le tableau 4.18 indique également les valeurs de la différence d'énergie par rapport au conformère d'énergie la plus faible.

Tableau 4.18 Nom, différence d'énergie et angles dièdres des cinq conformères du cation.

Nom	ΔE (kJ/mol)	C24, N3, C14, C5	N3, C14, C5, C6	C1, C2, C7, C9	C12, C8, C13, N1	C8, C13, N1, C16
Conf. A	0.00	43.62	-105.70	38.28	-111.88	45.35
Conf. B	0.09	44.51	-108.53	37.64	-76.68	-40.06
Conf. C	0.27	46.17	70.34	36.08	76.69	43.02
Conf. D	0.35	42.41	75.74	37.60	107.53	-42.61
Conf. E	0.85	42.58	-106.17	36.50	-85.58	166.75

**Figure 4.37** Schéma du cation biphenyle avec des étiquettes identifiant chaque atome.

4.4.6 Conclusion

Quatre LIDFs à base de bis-1-méthylimidazolium liés au biphenyle, jumelés à quatre anions, à savoir le dichlorure, le di-bis (trifluorométhylsulfonyle) imide, le di-tétrafluoroborate et le di-hexafluorophosphate ont été synthétisés. Les spectroscopies RMN- ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P confirment la bonne pureté de nos cibles LIDFs. Les mesures thermiques ATG / ATD Avec le cation commun, indiquent que la stabilité thermique des LIDFs suit l'ordre suivant: $\text{NTf}_2 > \text{PF}_6 > \text{BF}_4 > \text{Cl}$. Les quatre échantillons sont solides à la température ambiante et ses points de fusion sont dans l'ordre $\text{NTf}_2 < \text{BF}_4 < \text{PF}_6 < \text{Cl}$. De plus, le comportement vibrationnel de ces LIDFs a été étudié en utilisant les spectroscopies FTIR et FT-RAMAN. La théorie de la chimie quantique (au niveau de la DFT) a été utilisée pour calculer les conformères possibles du cation biphenyle. En raison de la structure complexe du cation, il existe cinq conformères avec une différence d'énergie inférieure à 1 kJ/mol

4.5 Effet du cation sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques fonctionnalisés

Bien que le cation et sa structure puissent certainement influencer sur le point de fusion et la stabilité thermique, ainsi que pour interagir par le biais d'interactions. Il est bien connu que les propriétés caractéristiques des liquides ioniques varient avec le choix de l'anion et du cation.

4.5.1 Analyse thermique

La structure d'un liquide ionique a un impact direct sur ses propriétés, en particulier sur les gammes de fusion. Les principes fondamentaux à la volonté de réduire les points de fusion des électrolytes de batterie ont été décrits par ailleurs [74]. L'exploitation des modifications de ces caractéristiques permet de concevoir des liquides ioniques présentant une large gamme de propriétés. La charge, la taille et la distribution de la charge sur les ions respectifs sont les principaux facteurs qui influencent les points de fusion des sels, en tant que classes génériques. Toutefois, dans une série similaire de sels, de petits changements dans la forme des régions covalentes non ionisées des ions peuvent avoir une influence importante sur les points de fusion des sels.

4.5.1.1 Taille du cation

La taille et la forme des cations dans les liquides ioniques jouent un rôle important dans la détermination du point de fusion des sels. Sur une base simple, les gros ions ont tendance à produire des réductions des points de fusion. Étant donné que les termes de charge sont dominants, les substituants semblent uniquement contribuer à la symétrie (liberté de rotation) et à la dispersion des interactions charge-charge (séparation importante charge-charge et distorsion résultant du tassement semblable à un sel cubique), jusqu'à l'introduction d'un nombre suffisant de groupes hydrocarbonés, les interactions de van der Waals commencent à contribuer à la mise en ordre des cristaux.

4.5.1.2 Symétrie du cation

Les points de fusion des sels organiques ont une relation importante avec la symétrie des ions: une symétrie croissante des ions augmente les points de fusion en permettant un tassement ion – ion plus efficace dans la cellule cristalline. Inversement, une réduction de la symétrie des cations provoque une distorsion résultant d'un compactage idéal des charges ioniques dans le réseau à l'état solide, une réduction de l'énergie du réseau et une diminution des points de fusion. Les ions de symétrie inférieure, tels que les cations d'imidazolium,

altèrent la distribution de la charge de Coulomb. Dans le cas de nos LIDFs, les dications de type biphenylène ont une symétrie supérieure que les dications de type *p*-xylène, par ailleurs les dications de type *m*-xylène possèdent une faible symétrie par rapport aux premiers LIDFs. L'introduction d'autres fonctionnalités au cœur des cations peut également modifier les interactions entre les ions. Dans la plupart des cas, des fonctions supplémentaires, telles que les groupes biphenyle et triphenyle, augmentent le nombre d'interactions et augmentent ainsi les points de fusion.

On peut constater que les points de fusion de ces sels isomères varient de plus de 200 ° C en fonction de la symétrie du cation et suivent l'ordre :



Pour un anion commun, les points de fusion des LIDFs à base de dications [*m*-C₆H₄-(CH₂ImMe)₂⁺] ont des points de fusion bas et une stabilité thermique plus élevée, par rapport à leurs analogues à base de dications [*p*-C₆H₄(CH₂ImMe)₂⁺] et [Bis-(PhCH₂MIm)⁺].

4.5.2 Étude vibrationnelle

Les modes de vibration de dications des différents LIDFs sont les modes affectés aux :

- L'identification de la fréquence d'élongation du C-N est une tâche très difficile, car le mélange de bandes est possible dans cette région. Par conséquent, les bandes Raman de la gamme [1500-1300 cm⁻¹] dans le fragment imidazolium ont été désignées comme des modes de vibration d'élongation C-N.
- La zone haute fréquence située entre 2750 et 3450 cm⁻¹ (figure 4.36), qui est corrélée aux vibrations du cation, peut donner des informations sur les modifications des groupes susmentionnés. Les bandes détectées en dessous de 3000 cm⁻¹ sont attribuées à des vibrations élongation symétriques des groupes méthyle, tandis que les bandes observées entre 3000 et 3200 cm⁻¹ sont dues aux modes d'élongation C (i)-H. De plus, des vibrations plus acides de C(2)-H sont attendues à des nombres d'onde inférieurs à ceux des vibrations de C(4,5)-H [79].

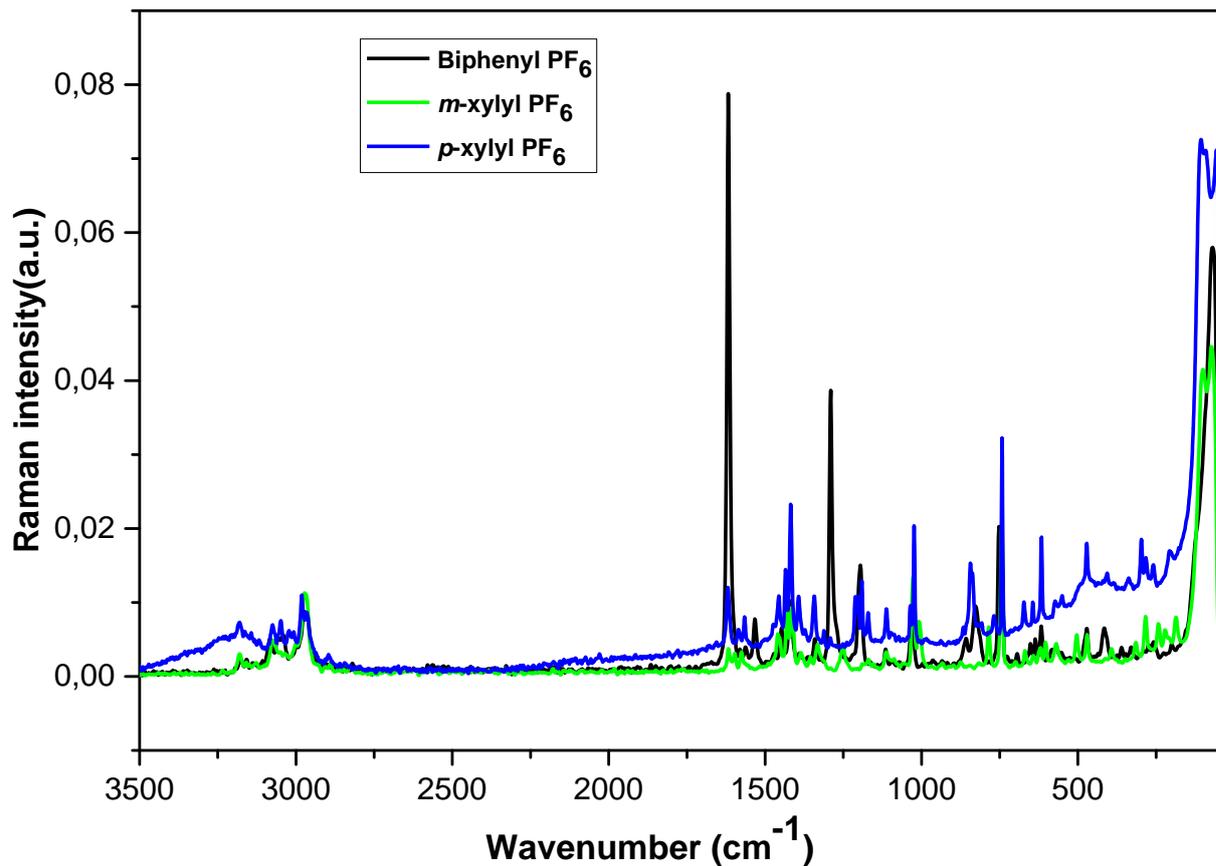


Figure 4.38 Comparaison des spectres d'absorption Raman des trois LIDFs à anion commun [PF₆⁻] dans la gamme spectrale [3500- 45 cm⁻¹].

Conclusion générale

Dans ce travail divisé en plusieurs études, nous avons démontré l'effet de différentes modifications structurales, y compris l'espaceur de liaison aromatique, les substituants et le type de dications et d'anions sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelles et thermiques des liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs). La nouvelle série de LIs dicationiques synthétisées avec différentes fractions structurales présentait une excellente stabilité thermique ATG jusqu'à 490 °C. D'autre part, les résultats ont permis d'identifier rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de chaque liquide ionique fonctionnalisé (LIF). Cela a permis de concevoir le type du système adapté pour des applications variées (e.g : batteries thermiques ; électrochimie ; synthèse organique, inorganique et enzymatique ; catalyse...).

La symétrie de structure des dications et des anions des liquides ioniques dicationiques semble également affecter leur stabilité thermique. Comme c'est montré précédemment dans ce manuscrit, pour un dication commun, nous avons étudié que la diminution de la symétrie anionique des liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés, conduit à la baisse de la température de fusion, en plus l'asymétrie moléculaire augmente la stabilité thermique, ce qui est le cas pour la symétrie du dication pour un anion commun. Ces LIDFs sont principalement structurés par des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène, ce qui conduit à la formation d'un ordre de charge sur deux ou trois corps de coordination. A cet effet, les interactions électrostatiques jouent un rôle essentiel dans le changement de la température de la fusion et la résistance de décomposition thermique de ces composés dicationiques, le point de fusion d'un liquide ionique dépend de l'énergie du réseau cristallin entre le cation et l'anion. L'énergie du réseau cristallin dépend des forces interioniques, de la symétrie moléculaire et des degrés de liberté conformationnels de la molécule. Notre stratégie de recherche dans la première étape, était l'incorporation (fonctionnalisation) d'un groupe aryle (xylyle) entre deux unités-1-méthylimidazolium des liquides ioniques, en changeant la position méta/para du groupe xylyle. A la lumière de cette fonctionnalisation, des études spectroscopiques, thermiques et conformationnelles ont été menées pour identifier l'effet des paramètres structuraux tels que ; (1) la nature de l'anion (2) le type du groupe fonctionnalisé reliant les deux cations à savoir la position *m/p* (3) la symétrie de structure des LIs

dicationiques (anions et dications). Les résultats obtenus lors de ces études ont démontré que les quatre premiers LIDFs liés au *mé*ta-xylyle sont thermiquement plus stables que ceux liés au *para*-xylyle. Les liquides ioniques dicationiques liés au *para*-xylyle sont plus symétriques par rapport à ceux liés au *mé*ta-xylyle en gardant le même anion. Le dication [*m*-C₆H₄-(CH₂ImMe)⁺²] est moins symétrique que son analogue [*p*-C₆H₄-(CH₂ImMe)⁺²] en raison d'un empêchement stérique. On peut voir que la structure moléculaire symétrique a un impact négatif sur la stabilité thermique des composés ioniques dicationiques. Dans la même série des LIDFs (on gardant le même dication) avec des anions jumelés variés, le phénomène de symétrie persiste encore. Cette observation est attribuée à la nature de l'anion (sa taille, sa basicité). Le chlorure [Cl⁻] sphérique est totalement symétrique, l'hexafluorophosphate [PF₆⁻] octaédrique est moins symétrique que l'halogénure, tandis que le tétrafluoroborate [BF₄⁻] tétraédrique est moins symétrique et enfin l'anion organique nommé bis-(trifluorométhylsulfonyle) imide possède une faible symétrie par rapport aux autres anions ; cet anion possède une symétrie planaire qui permet de diffuser la charge sur toute la structure anionique, a tendance à abaisser les points de fusion. La stabilité thermique des LIs dépend aussi de la nucléophilie de l'anion et de cation [75].

La deuxième étape, était l'incorporation (fonctionnalisation) d'un autre groupe aryle (biphényle), afin d'étudier l'impact de la nature de l'espaceur de liaison sur les propriétés spectroscopiques, thermiques et conformationnelles précédemment investiguées.

Les points de fusion des LIDFs ont enregistré une augmentation suivant la taille de l'espaceur de liaison en raison des multiples liaisons entre les monoanions et le dication dû à l'ajout davantage d'atomes d'hydrogène [80].

Pour résumer, la température de fusion (T_m) d'un sel est fortement le reflet de son énergie libre, qui est influencée par trois facteurs importants: les forces intermoléculaires, la symétrie moléculaire et les degrés de liberté en rotation et en configuration. Pour ces sels organiques, les interactions à courte portée incluent des composants attractifs tels que les interactions π - π , les interactions de liaison hydrogène et les interactions de Van der Waals. Ces interactions apportent une contribution plus significative à la T_m des LIs avec de gros cations organiques que dans les simples sels inorganiques. Pour concevoir un LI à bas point de fusion, il est possible d'introduire un certain nombre de caractéristiques structurales, les tendances de T_m émergeant de différents types de LIDFs nous permettent de récapituler de manière finale les points importants abordés dans ce chapitre comme suit :

- Diminution de l'énergie du réseau cristallin dû à la diminution de la densité de charge localisée, c'est-à-dire utilisation d'ions à charges plus diffuses; sur la base de ce paramètre les

LIDFs appariant l'anion le très populaire $[\text{NTf}_2]^-$ ont une T_m plus basse, où l'oxygène et le fluor électronégatifs aident à éloigner la charge négative de l'azote central et à réduire la force des interactions avec les cations environnants. La stabilisation par résonance améliore encore cette délocalisation de la charge en partageant la charge nette entre plusieurs atomes ;

- Diminution de la liaison hydrogène; car la liaison hydrogène est l'une des interactions cruciales au niveau moléculaire qui affecte les propriétés thermiques des composés ioniques dicationiques (point de fusion et stabilité thermique).

- Augmentation des degrés de liberté conformationnels ; par la flexibilité conformationnelle de l'anion ou du cation, car une flexibilité plus élevée, donne des degrés de liberté conformationnels plus et permet d'obtenir une T_m plus basse.

La variation des substituants du couple cation-anion par une procédure de fonctionnalisation de précurseurs de liquides ioniques peuvent avoir un impact drastique sur leurs propriétés structurales, C'est pourquoi il s'avère important d'analyser cette fonctionnalisation par des méthodes physico-chimiques, seule la spectrométrie RMN est sans doute la mieux adaptée pour déterminer la structure de liquides ioniques fonctionnalisés (LIFs), avec ses derniers développements, cette technique à permet de déterminer les paramètres structuraux avec précision. Pour cela, les résultats ont été discutés principalement en termes des différents environnements électroniques et les déplacements chimiques à savoir les protons C2-H, C4/5-H en fonction des bandes déjà appariées dans les mesures FTIR/ATR et Raman, spécialement dans la gamme spectrale $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. La corrélation entre les déplacements chimiques observés en RMN et l'apparition des bandes caractéristiques attribuables aux modes vibrationnels dans la FTIR/ATR et Raman sont très justifiables par les glissements chimiques des groupements à savoir le phényle ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), méthylène ($-\text{CH}_2-$), protons de N-méthyle ($-\text{CH}_3$), et les protons d'imidazolium (C2-H, C4/5-H) étant influencés principalement par leur densité électronique. Cette dernière méthode a fourni des informations les plus intéressantes sur l'influence de la présence de liaisons hydrogène qui s'établissent entre le couple (cation-anion).

L'étape d'étude spectroscopique vibrationnelle représente la pierre angulaire de notre travail de recherche. Il s'agit d'étudier les propriétés spectroscopiques des LIDFs par les méthodes purement vibrationnelles, tel que FTIR/ATR et de Raman. Ces deux techniques ont permis de mieux comprendre les mécanismes et les types d'interaction cation-anion à l'intérieur de ces liquides ioniques fonctionnalisés et pour une attribution de manière évidente de chaque bande observée dans les mesures spectroscopiques vibrationnelles. D'autre part, la connaissance de ce type d'interactions à échelle moléculaires de ces LIDFs synthétisés,

permettra de faire une relation entre les propriétés structurales, thermiques et vibrationnelles. Cette étape offre l'avantage de pouvoir contrôler toutes ces propriétés et bien sûr aboutir à l'application visée.

Puisqu'il s'agit de contrôler de manière bien précise les différents paramètres inclus dans la relation entre une structure d'un liquide ionique fonctionnalisé et ses propriétés ainsi pour une bonne conception rationnelle, le calcul quantique a été effectué sur la base de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant des différentes méthodes de calcul à savoir : B3LYP/6-31G**, set/6-311++ G (d, p), qui sont a priori une alternative intéressante. Les analyses des paires d'ions ont été effectuées à l'aide de l'ensemble de base 6-31 ++ G (d, p) basé sur la méthode hybride à trois paramètres de Becke avec la méthode de Corrélation Lee-Yang-Parr. Chaque structure optimisée a été contrôlée en tant que minimum d'énergie via des calculs de fréquence ne montrant aucune fréquence négative. Pour cela, une analyse et des attributions compétes et détaillées pour chaque bande des modes normaux a été mise au point pour étudier les vibrations moléculaires (couple cation-anions) et par conséquent pour aider à l'interprétation des spectres FTIR/ATR et Raman qui peuvent fournir des informations précieuses sur le type d'interaction qui mise en jeu pour chaque liquide ionique fonctionnalisé. Par ailleurs, Pour mieux apercevoir les changements des modes vibrationnels pour chaque liquide ionique fonctionnalisé et afin de mieux appréhender sa géométrie, nous avons envisagé d'effectuer une analyse conformationnelle pour le *m / p* ou [*bis*-C₆H₄-(CH₂ImMe)₂], au moyen de calculs DFT au niveau de la molécule isolée de ces LIDFs, cette dernière, à permis de vérifier la dépendance des phénomènes vibrationnels et structuraux apparaissant pour chaque LIDF dans son plus faible état d'énergie.

Nos perspectives, demandent des stratégies scientifiques et techniques pour envisager :

- La faisabilité du remplacement des COV par des liquides ioniques fonctionnalisés.
- Mise au point de synthèses originales basées sur les concepts de la "chimie verte" pour l'obtention de matériaux à fort potentiel environnemental.
- Connaissance totale des propriétés à savoir ; structurales, thermiques et vibrationnelles des liquides ioniques synthétisés.

Références

- [1] Payagala, T., Huang, J., Breitbach, Z. S., Sharma, P. S., & Armstrong, D. W. (2007). Unsymmetrical dicationic ionic liquids: manipulation of physicochemical properties using specific structural architectures. *Chemistry of Materials*, 19(24), 5848-5850.
- [2] Shirota, H., Mandai, T., Fukazawa, H., & Kato, T. (2011). Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2453-2459.
- [3] Patil, R. A., Talebi, M., Xu, C., Bhawal, S. S., & Armstrong, D. W. (2016). Synthesis of thermally stable geminal dicationic ionic liquids and related ionic compounds: an examination of physicochemical properties by structural modification. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4315-4323.
- [4] Babai, A., & Mudring, A. V. (2006). Crystal Engineering in Ionic Liquids. The Crystal Structures of [Mppyr]₃[NdI₆] and [Bmpyr]₄[NdI₆][Tf₂N]. *Inorganic chemistry*, 45(13), 4874-4876.
- [5] Matthews, R. P., Welton, T., & Hunt, P. A. (2015). Hydrogen bonding and π - π interactions in imidazolium-chloride ionic liquid clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(22), 14437-14453.
- [6] Serva, A., Migliorati, V., Lapi, A., Aquilanti, G., Arcovito, A., & D'Angelo, P. (2016). Structural properties of geminal dicationic ionic liquid/water mixtures: a theoretical and experimental insight. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(24), 16544-16554.
- [7] Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5963-5977.
- [8] Ngo, H. L., Le Compte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [9] Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J., & Welton, T. (2013). Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(47), 20480-20495.
- [10] Zhou, Z. B., Matsumoto, H., & Tatsumi, K. (2004). Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-alkyl (alkylether)-3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate. *Chemistry—A European Journal*, 10(24), 6581-6591.
- [11] Fox, D. M., Awad, W. H., Gilman, J. W., Maupin, P. H., Hugh, C., & Trulove, P. C. (2003). Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts. *Green Chemistry*, 5(6), 724-727.
- [12] Johansson, P., Gejji, S.P., Tegenfeldt, J., and Lindgren, J. (1998) The imide ion: potential energy surface and geometries. *Electrochimica Acta*, 43 (10–11), 1375–1379.
- [13] Awad, W. H., Gilman, J. W., Nyden, M., Harris Jr, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J ... & Fox, D. M. (2004). Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 409(1), 3-11.
- [14] MacFarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N., & Forsyth, M. (1999). Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(20), 4164-4170.
- [15] Kroon, M. C., Buijs, W., Peters, C. J., & Witkamp, G. J. (2007). Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 465(1-2), 40-47.
- [16] Dearden, J. C. (1991). The QSAR prediction of melting point, a property of environmental relevance. *Science of the total environment*, 109, 59-68.
- [17] Abramowitz, R., & Yalkowsky, S. H. (1990). Melting point, boiling point, and symmetry. *Pharmaceutical research*, 7(9), 942-947.
- [18] Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2003). Physicochemical Properties of Ionic Liquids: Melting Points and Phase Diagrams in. *Ionic Liquids in Synthesis vol, 1*, 57-72.
- [19] Shao, Y., Molnar, L. F., Jung, Y., Kussmann, J., Ochsenfeld, C., Brown, S. T., ... & Gill, P.M.W., and Head-Gordon, M., (2006). Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(27), 3172-3191.
- [20] Hehre, W. J. (2003). *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations* (Vol. 2). Irvine, CA: Wave function.
- [21] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.

- [22] Vitucci, F.M., Trequattrini, F., Palumbo, O., Brubach, J.-B., Roy, P., Paolone, A. (2014) Infrared spectra of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide based ionic liquids: Experiments and DFT simulations. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 81-87.
- [23] Capitani, F., Trequattrini, F., Palumbo, O., Paolone, A., & Postorino, P. (2016). Phase transitions of PYR14-TFSI as a function of pressure and temperature: the competition between smaller volume and lower energy conformer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(11), 2921-2928.
- [24] Vitucci, F. M., Trequattrini, F., Palumbo, O., Brubach, J. B., Roy, P., Navarra, M. A., ... & Paolone, A. (2014). Stabilization of different conformers of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion in ammonium-based ionic liquids at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(38), 8758-8764.
- [25] Ibrahim, H., Koorbanally, N. A., Ramjugernath, D., Bala, M. D., & Nyamori, V. O. (2012). Synthesis and characterization of imidazolium salts bearing fluorinated anions. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(14), 2304-2309.
- [26] Willans, C. E., Anderson, K. M., Paterson, M. J., Junk, P. C., Barbour, L. J., & Steed, J. W. (2009). Bis (N-heterocyclic carbene) Dipalladium Complexes: Synthesis, Solid-State Conformational Studies and Solution Behaviour. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(19), 2835-2843.
- [27] Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Lohier, J. F., Draï, M., Bresson, S., & Belarbi, E. H. (2018). Para-xylyl bis-1-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide: Synthesis, crystal structure, thermal stability, vibrational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 391-402.
- [28] 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.
- [29] Kausteklis, J., Aleksa, V., Iramain, M. A., & Brandán, S. A. (2018). Effect of cation-anion interactions on the structural and vibrational properties of 1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate ionic liquid. *Journal of Molecular Structure*, 1164, 563-576.
- [30] 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.
- [31] Moschovi, A. M., Ntais, S., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2012). Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Vibrational Spectroscopy*, 63, 350-359.
- [32] Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2014). Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1065, 86-92.
- [33] 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-Propylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Chemical Sciences*, 129(6), 707-719.
- [34] Kausteklis, J., Aleksa, V., Iramain, M. A., & Brandán, S. A. (2019). DFT and vibrational spectroscopy study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 663-676.
- [35] Katsyuba, S. A., Dyson, P. J., Vandyukova, E. E., Chernova, A. V., & Vidiš, A. (2004). Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate. *Helvetica Chimica Acta*, 87(10), 2556-2565.
- [36] Malek, K., Puc, A., Schroeder, G., Rybachenko, V. I., & Proniewicz, L. M. (2006). FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modeling of benzimidazolium salts. *Chemical physics*, 327(2-3), 439-451.
- [37] Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Taqiyeddine, M., Belarbi, E. H., Bresson, S., & Kiefer, J. (2017). Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 203-212.
- [38] Güllüoğlu, M. T., Erdogdu, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N., & Yurdakul, Ş. (2011). DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 990(1), 14-20.
- [39] Sudha, S., Karabacak, M., Kurt, M., Cinar, M., & Sundaraganesan, N. (2011). Molecular structure, vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 2-aminobenzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 84(1), 184-195.
- [40] Cui, S., Wang, T., & Hu, X. (2014). Synthesis, characterization, and DFT studies of a new chiral ionic liquid from (S)-1-phenylethylamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 778-784.

- [41] Erdogdu, Y., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, S., & Dereli, Ö. (2012). DFT simulations, FT-IR, FT-Raman, and FT-NMR spectra of 4-(4-chlorophenyl)-1H-imidazole molecules. *Optics and Spectroscopy*, 113(1), 23-32.
- [42] 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.
- [43] Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of molecular liquids*, 124(1-3), 84-95.
- [44] Chaker, Y., Ilikti, H., Debdab, M., Moumene, T., Belarbi, E. H., Wadouachi, A. ... & Bresson, S. (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 182-190.
- [45] Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2015). Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion. *Journal of Molecular Structure*, 1083, 179-186.
- [46] Talebi, M., Patil, R. A., Sidisky, L. M., Berthod, A., & Armstrong, D. W. (2018). Branched-chain dicationic ionic liquids for fatty acid methyl ester assessment by gas chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410(19), 4633-4643.
- [47] Shirini, F., Khaligh, N. G., & Akbari-Dadamahaleh, S. (2012). Preparation, characterization and use of 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 365, 15-23.
- [48] Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- [49] 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 bismethylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 91-99.
- [50] Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2016). Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids: effect of cation alkyl chain length. *Journal of Applied Spectroscopy*, 83(2), 165-171.
- [51] Penna, T. C., Faria, L. F., Matos, J. R., & Ribeiro, M. C. (2013). Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids. *The Journal of chemical physics*, 138(10), 104503.
- [52] Katsyuba, S. A., Zvereva, E. E., Vidiš, A., & Dyson, P. J. (2007). Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(2), 352-370.
- [53] Panja, S. K., Boumediene, H., Draï, M., Villemin, D., & Bresson, S. (2018). Probing effect of weak H-bonding on conformational change in ionic liquid: Experimental and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 727-732.
- [54] Haddad, B., Kiefer, J., Brahim, H., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S...., & Palumbo, O. (2018). Effects of C (2) methylation on thermal behavior and interionic interactions in imidazolium-based ionic liquids with highly symmetric anions. *Applied Sciences*, 8(7), 1043.
- [55] Sharma, S. K., Misra, A. K., & Sharma, B. (2005). Portable remote Raman system for monitoring hydrocarbon, gas hydrates and explosives in the environment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10), 2404-2412.
- [56] Steinert, R., Bettermann, H., & Kleinermanns, K. (1997). Identification of xylene isomers in high-pressure liquid chromatography eluates by Raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 51(11), 1644-1647.
- [57] Haddad, B., Mokhtar, D., Gousseem, 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.
- [58] Boydston, A. J., Williams, K. A., & Bielawski, C. W. (2005). A modular approach to main-chain organometallic polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 127(36), 12496-12497.
- [59] Zeng, S., Gao, H., Zhang, X., Dong, H., Zhang, X., & Zhang, S. (2014). Efficient and reversible capture of SO₂ by pyridinium-based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 251, 248-256.
- [60] Haque, R. A., Nasri, S. F., Iqbal, M. A., Al-Rawi, S. S., Jafari, S. F., Ahamed, M. B. K., & Abdul Majid, A. M. S. (2013). Synthesis, characterization, and crystal structures of bis-imidazolium salts and respective dinuclear Ag (I) N-heterocyclic carbene complexes: In Vitro anticancer studies against “human colon cancer” and “breast cancer”. *Journal of Chemistry*, 2013.

- [61] Zhang, S., Qi, X., Ma, X., Lu, L., Zhang, Q., & Deng, Y. (2012). Investigation of cation–anion interaction in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-based ion pairs by density functional theory calculations and experiments. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 25(3), 248-257.
- [62] Zhang, H., Li, M., & Yang, B. (2018). Design, synthesis, and analysis of thermophysical properties for imidazolium-based geminal dicationic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(5), 2467-2474.
- [63] Zhang, H., Xu, W., Liu, J., Li, M., & Yang, B. (2019). Thermophysical properties of dicationic imidazolium-based ionic compounds for thermal storage. *Journal of Molecular Liquids*, 282, 474-483.
- [64] Zhang, H., Liu, J., Li, M., & Yang, B. (2018). Functional groups in geminal imidazolium ionic compounds and their influence on thermo-physical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 738-745.
- [65] Blake, D. M., Moens, L., Rudnicki, D., & Pilath, H. (2006). Lifetime of imidazolium salts at elevated temperatures. *Journal of solar energy engineering*, 128(1), 54-57.
- [66] 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.
- [67] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., & Rogers, R. D. (2004). Crystal structures of imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ‘ionic liquid’ salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Transactions*, (15), 2267-2271.
- [68] Levason, W., Pugh, D., & Reid, G. (2017). Imidazolium-based ionic liquids with large weakly coordinating anions. *New Journal of Chemistry*, 41(4), 1677-1686.
- [69] Panda, S., Kundu, K., Umapathy, S., & Gardas, R. L. (2017). A Combined Experimental and Theoretical Approach to Understand the Structure and Properties of N-Methylpyrrolidone-Based Protic Ionic Liquids. *ChemPhysChem*, 18(23), 3416-3428.
- [70] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). 531 *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & sons.
- [71] Puviarasan, N., Arjunan, V., & Mohan, S. (2002). FT-IR and FT-Raman studies on 3-aminophthalhydrazide and N-aminophthalimide. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(3), 323-334.
- [72] Shao, Y., Molnar, L. F., Jung, Y., Kussmann, J., Ochsenfeld, C., Brown, S. T., & DiStasio Jr, R. A. (2006). Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(27), 3172-3191.
- [73] Hehre, W. J. (2003). A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations (Vol. 2). Irvine, CA: Wavefunction.
- [74] Tiwari, A., Nagaiah, T. C., Mandal, D., & Chavan, S. N. (2019). Functionalized Ionic Liquid-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. In *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion* (pp. 401-428). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [75] Siedlecka, E. M., & Stepnowski, P. (2009). The effect of alkyl chain length on the degradation of alkylimidazolium-and pyridinium-type ionic liquids in a Fenton-like system. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(4), 453-458.
- [76] Masri, A. N., Mutalib, M. A., Yahya, W. Z. N., Aminuddin, N. F., & Leveque, J. M. (2018, December). Thermokinetics of SO₃H-functionalized dicationic ionic liquids: Effect of anions. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 458, No. 1, p. 012072). IOP Publishing.
- [77] Anderson, J. L., Ding, R., Ellern, A., & Armstrong, D. W. (2005). Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(2), 593-604.
- [78] Damodaran, K. (2016). Recent NMR studies of ionic liquids. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Vol. 88, pp. 215-244). Academic Press.
- [79] Grondin, J., Lassègues, J. C., Cavagnat, D., Buffeteau, T., Johansson, P., & Holomb, R. (2011). Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(4), 733-743.
- [80] Vlahakis, J. Z., Mitu, S., Roman, G., Rodriguez, E. P., Crandall, I. E., & Szarek, W. A. (2011). The anti-malarial activity of bivalent imidazolium salts. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 19(21), 6525-6542.

Annexes

Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids.

Mostefa Boumediene¹, Boumediene Haddad^{1,2,3,*}, Annalisa Paolone⁴, Mokhtar Draï^{2,5}, Didier Villemin³, Mustapha Rahmouni², Serge Bresson⁶, Ouissam Abbas⁶

¹ Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Dr Moulay Tahar University of Saïda, Algeria

² Synthesis and Catalysis Laboratory LSCT, Tiaret University, Tiaret, Algeria

³ LCMT, ENSICAEN, UMR 6507 CNRS, University of Caen, 6 bd MI Juin, 14050 Caen, France

⁴ CNR-ISC, U.O.S. La Sapienza, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma, Italy

⁵ Université Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

⁶ Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes, Université Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu 80039 Amiens cedex, France.

Content:

Table S1. Fréquence vibrationnelle ω in cm^{-1}), intensité infrarouge (**I** in km/mol) et intensité Raman (**RI**) des sept conformères du cation m-xylène, calculés par DFT utilisant la base 6-31G** et la théorie B3LYP.

Conf A			Conf B			Conf C			Conf D			Conf E			Conf F			Conf G		
ω	I	RI	ω	I	RI	ω	I	RI	ω	I	RI									
3318	9.15	81.94	3322	10.34	79.73	3318	8.74	80.59	3317	9.44	82.47	3318	10.22	94.41	3319	9.18	75.95	3318	9.67	76.5
3317	9.13	81.72	3318	9.15	80.39	3312	2.41	139.28	3313	0.06	125.83	3317	8.08	68.61	3316	9.73	81.13	3313	0.99	122.94
3299	24.08	43.38	3299	16.21	64.51	3308	41.43	5.79	3309	43.32	22.79	3298	13.97	79.18	3310	35.36	76.96	3309	43.77	29.72
3298	20.76	55.03	3298	21.29	49.91	3300	23.25	45.04	3299	18.9	50.79	3298	26.2	24.93	3298	18.13	57.16	3298	17.27	60.29
3298	27.38	38.34	3297	34.07	27.69	3298	28.58	40.85	3297	32.89	32.96	3297	54.68	11.81	3297	34.04	32.71	3296	34.79	29.64
3297	31.55	36.01	3297	31.13	37.96	3294	20.22	55.11	3294	20.24	56.5	3297	10.55	61.37	3294	19.83	58.18	3293	19.22	55.46
3222	0.47	145.01	3222	0.11	156.94	3221	0.3	147.92	3223	0.29	146.09	3222	0.88	145.14	3222	0.1	149.48	3222	0.14	151.87
3196	6.13	49.14	3194	3.19	62.42	3196	4.8	49.98	3197	5.08	50.06	3200	7.91	47.25	3194	4.03	53.99	3194	4.31	53.42
3192	0.86	71.31	3191	0.06	53.99	3192	0.33	70.47	3193	0.24	70.78	3195	1.53	70.81	3191	0.08	53.01	3191	0.08	53.8
3191	0.08	54.04	3191	0.1	53.61	3191	0.08	53.71	3191	0.07	54.49	3191	0.05	53.56	3191	0.24	75.86	3189	0.38	77.08
3191	0.07	53.09	3190	1.63	71.85	3191	0.21	47.42	3191	0.23	46.18	3191	0.06	54.72	3190	0.24	45.82	3189	0.22	47.6
3176	0.01	77.43	3177	0.01	76.02	3176	0.02	77.58	3178	2.66	57.24	3181	2.71	59.13	3176	0.02	77.88	3178	2.53	48.47
3176	0.01	78.53	3176	0.03	76.89	3176	0.02	76.49	3177	0.02	77.29	3177	0.02	76.82	3175	0.22	77.63	3177	0.03	77.22
3173	2.89	58.6	3175	3.44	46.02	3172	2.88	57.95	3176	0.02	76.68	3176	0.02	77.9	3175	2.2	50.44	3175	0.03	75.73
3134	0.85	44.16	3142	0.71	40.33	3135	0.86	43.09	3133	0.84	43.13	3129	0.87	49.53	3137	0.53	42.42	3143	0.48	41.25
3133	0.93	44.7	3133	1.05	42.81	3134	0.65	45.84	3131	0.62	47.85	3124	0.9	50.08	3134	0.82	42.56	3131	0.91	42.52
3087	2	172.94	3089	3.31	90.12	3087	1.93	171.57	3088	2.19	150.53	3088	1.96	172.02	3087	1.82	172.14	3089	2.8	97.3
3087	2	173.89	3087	1.91	171.15	3087	2.08	148.7	3087	1.91	170.33	3087	1.91	173.94	3087	2.63	139.63	3087	1.84	170.63
3083	3.78	105.28	3087	2.16	172.76	3084	3.89	101.24	3083	3.34	111.77	3081	3.34	122.28	3084	2.4	113.37	3086	2.14	159.12
3082	3.76	102	3083	3.97	100.41	3084	3.39	109.82	3082	3.88	100.28	3076	3.12	120.48	3083	3.68	102.75	3082	3.84	97.59
1663	1.88	29.21	1662	0.56	29.79	1662	0.78	29.43	1662	0.7	28.66	1662	5.36	26.47	1662	0.34	28	1661	0.63	27.92
1644	1.35	27.3	1642	3.11	27.18	1643	1.38	25.05	1643	1.41	25.02	1643	2.67	26.5	1642	1.8	26.16	1642	2.02	26.33
1622	32.55	2.7	1622	37.34	2.26	1622	37.35	1.96	1622	36.71	2.24	1623	41.26	2.69	1622	35.7	2.22	1622	37.27	2.28
1622	48.61	1.8	1621	44.03	1.71	1620	41.07	4.88	1619	35.97	5.26	1622	39.08	1.73	1620	31.14	6.16	1619	32.1	5.3
1602	37.61	4.91	1600	60.01	3.58	1605	50.28	3.73	1606	53.07	3.18	1603	26.99	4.51	1612	53.74	2.27	1609	51.32	2.69
1600	98.25	2.05	1597	63.14	2.87	1600	67.99	3.17	1601	70.65	3.2	1602	104.33	3.04	1599	70.76	3.25	1600	71.07	3.36

1538	2.82	0.53	1535	1.88	0.88	1538	3.24	0.61	1536	3.41	0.71	1537	7.79	0.43	1537	2.52	0.55	1535	2.81	0.82
1517	12.09	20.71	1518	11.87	20.55	1518	11.11	21.55	1519	11.16	20.8	1518	17.78	13.82	1519	11.66	19.57	1518	11.35	19.48
1516	12.18	20.02	1516	11.27	20.34	1518	11.85	20.45	1518	12.39	20.47	1518	6.53	27.26	1517	12.16	20.48	1518	12.06	20.79
1502	15.51	13.41	1507	18.03	12.71	1505	24.6	12.9	1508	7.95	13.39	1504	27.72	16.38	1510	3.12	14.71	1508	4.32	15.67
1500	42.32	10.96	1502	23.35	11.99	1502	14.56	13.79	1501	29.87	11.98	1499	36.88	9.03	1502	27.02	10.68	1502	27.57	10.29
1492	18.09	16.67	1492	17.31	16.97	1492	21.21	17.53	1493	15.36	13.37	1492	15.88	16.29	1492	22.73	17.03	1492	15.18	16.11
1491	17.21	16.92	1491	14.44	15.92	1491	7.41	11.07	1492	14.64	15.59	1492	16.89	16.5	1492	6.74	12.33	1491	15.57	13.36
1490	4.48	4.43	1488	12.63	2.92	1490	10.48	8.28	1489	9.56	7.24	1485	13	2.53	1491	9.82	6.47	1489	10.25	4.84
1469	12.49	14.58	1467	2.21	16.2	1467	15.35	16.74	1472	5.64	13.23	1468	17.6	10.28	1471	2.55	14.87	1470	2.99	14.46
1466	10.33	16.78	1466	15.22	10.7	1467	1.59	9.72	1467	11.56	15.33	1467	10.1	20.78	1467	11.15	14.99	1467	11.69	14.85
1446	14.07	11.39	1447	19.44	12.37	1446	19.53	10.14	1447	6.88	36.25	1446	19.77	11.38	1446	2.56	18.51	1446	2.7	19.05
1443	31.99	6.71	1446	57.17	4.53	1444	13.63	38.11	1444	23.47	11.5	1443	14.71	11.87	1445	35.64	21.95	1445	33.59	21.3
1425	4.04	12.96	1425	2.42	21.65	1426	2.42	20.34	1426	2.59	21.1	1426	3.29	1.09	1425	2.49	20.9	1425	2.73	20.94
1425	2.01	28.71	1423	1.95	18.45	1422	9.37	5.57	1422	9.21	7.19	1426	4.61	41.63	1422	6.91	7.71	1422	7.86	6.34
1399	53.1	3.21	1396	5.59	16.91	1395	43.74	12.03	1394	42.78	11.77	1404	55.51	3.65	1393	19.06	12.1	1394	15.44	11.12
1385	1.48	28.56	1385	29.29	5.71	1374	17.44	7.24	1372	21.48	6.87	1381	2.78	28.16	1364	3.03	5.32	1365	9.09	5.37
1365	2.4	2.8	1364	2.01	5.48	1363	3.99	0.75	1365	3.4	1.72	1365	0.12	2.63	1356	20.83	7.88	1360	34.36	9.64
1354	9.43	4.29	1354	1.28	21.72	1353	32.87	26.18	1352	29.42	24.12	1352	0.29	11.32	1356	35.78	15.86	1356	20.97	10.68
1335	1.87	41.84	1329	25.1	11.11	1342	0.49	9.34	1340	2.66	13.84	1341	13.54	39.15	1332	14.33	12.75	1338	14.85	18.19
1325	17.1	3.52	1323	4.67	13.78	1327	14.49	13.16	1328	14.48	11.1	1323	12.15	6.41	1329	10.52	14.81	1329	11.1	13.83
1311	1.14	0.93	1308	8.06	1.62	1309	1.5	1.43	1310	2.54	1.24	1313	1.98	1.21	1307	5.56	1.61	1306	7.02	1.82
1303	9.81	1.03	1301	1.01	3.57	1300	8.26	1.17	1297	7.57	1.39	1305	10.72	2.66	1289	13.15	3.85	1295	4.12	2.31
1265	4.86	30.06	1266	5.98	37.6	1267	5.62	29.02	1267	5.25	29.32	1263	2.26	21.73	1269	4.79	40.79	1268	4.36	36.44
1240	1.08	25.66	1241	0.65	7.41	1243	3.21	23.64	1249	2.3	18.36	1240	2.04	22.19	1259	2.08	5.53	1249	0.97	5.78
1233	1.08	5.2	1235	0.31	12.08	1236	0.85	7.01	1234	0.98	11.13	1236	1.35	12.33	1235	0.79	11.07	1236	1.14	12.25
1216	0.21	4.33	1212	0.18	4.07	1216	0.21	4.14	1214	0.31	4.56	1208	0.01	4.98	1216	0.52	4.26	1213	0.65	4.25
1192	56.2	0.15	1190	64.08	1.13	1192	43.55	0.2	1190	47.45	0.67	1192	66.58	0.36	1193	50.67	2.1	1191	49.6	1.86
1179	64.81	2.23	1177	50.02	2.52	1177	108.58	1.98	1178	105.03	2.02	1181	43.5	0.96	1176	85.21	2.54	1175	95.15	2.25
1176	174.37	1.62	1174	192.28	2	1169	128.94	2.64	1165	126.35	3.87	1179	161.8	1.75	1169	155.04	10.4	1164	145.72	9.04
1152	0.01	0.84	1153	0.11	0.96	1152	0.31	1.01	1153	0.02	0.97	1151	0.05	0.84	1151	0.12	0.8	1153	0.23	1.04
1151	0.01	0.9	1152	0.77	0.95	1151	0.02	0.88	1152	0.07	0.84	1151	0	0.85	1151	0.12	1.16	1152	0.08	0.87
1133	4.41	8.02	1132	2.37	9.57	1134	17.5	4.27	1136	17.82	4.14	1134	18.56	6.14	1133	7	2.85	1134	16.88	3.9
1132	12.72	2.73	1131	25.2	3.02	1132	2.33	6.61	1134	11.57	5.59	1133	3.8	2.12	1133	16.14	6.17	1132	16.06	4.94
1131	12.72	3.12	1128	12.43	4.02	1130	14.94	3.67	1132	4.09	4.28	1125	3.25	6.47	1131	14.09	3.85	1131	2.97	4.01
1105	3.09	2.91	1105	2.88	2.73	1105	2.02	3.34	1106	4.37	5.42	1106	2.74	2.65	1105	2.41	3.71	1107	2.88	2.98
1103	3	2.93	1103	2.68	3.13	1104	5.07	3.49	1105	3.89	1.69	1105	2.78	2.81	1105	5.43	4.04	1105	7.26	5
1043	8.06	0.21	1041	2.86	4.38	1044	0.93	13.82	1044	0.84	15.24	1047	13.68	2.98	1042	1.43	9.71	1043	1.56	11.82
1038	0.13	7.13	1037	0.35	7.36	1040	3.42	5.75	1041	3.52	5.94	1041	0.52	5.69	1040	1.8	14.14	1040	1.97	11.07
1036	1.71	6.48	1036	1.1	12.53	1037	0.53	6.39	1036	0.54	1.61	1037	1.14	12.04	1037	1.23	3.16	1037	0.99	3.13
1036	0.34	27.04	1033	1.25	22.31	1036	1.36	17.54	1036	1.93	19.17	1036	0.97	13.85	1036	1.04	15.95	1037	1.16	16.53
1016	0.7	32.1	1016	1.81	31.18	1015	0.88	30.39	1016	0.83	28.46	1016	0.43	35.65	1016	1.06	23.89	1016	1.22	29.58
1011	0.1	0.16	1012	0.54	0.23	1012	0.01	0.73	1013	0.04	2.51	1007	0.07	1.2	1014	0.44	6.99	1015	0.33	1.74
991	0.88	0.02	992	0.13	0.36	995	2.43	0.38	996	2.16	0.56	993	3.17	0.09	996	0.1	0.42	993	0.16	0.41
970	0.02	2.15	960	2.59	1.28	971	0.38	1.33	971	0.35	1.21	981	1.86	1.43	967	1.16	1.08	964	2.31	1.03

938	0.24	1.44	951	1.25	0.85	941	0.27	1.57	943	0.49	1.53	934	0.41	1.3	953	0.28	1.02	953	0.43	0.78
923	2.23	0.37	926	2.46	0.33	924	2.33	0.42	925	2.12	0.47	919	2.32	0.21	928	1.96	0.38	927	2.12	0.45
911	6.64	0.83	909	5.13	1.58	910	6.78	0.89	914	6.73	0.87	902	2.2	2.12	918	6.32	1.33	920	5.75	1.62
879	0.36	0.02	882	0.2	0.12	877	0.51	0.03	879	0.45	0.02	877	0.54	0.03	878	0.55	0.03	878	0.37	0.03
875	0.5	0.03	878	0.65	0.03	875	0.18	0.09	878	0.18	0.09	875	0.24	0.02	878	0.12	0.03	878	0.08	0.07
836	23.04	0.85	835	24.52	1.26	836	21.43	0.89	835	3.12	1.52	839	36.09	0.6	837	4.51	1.7	836	15.16	1.25
833	38.04	0.84	831	17.25	0.34	831	33.67	0.7	830	59.07	0.4	834	22.56	0.43	836	38.41	0.71	832	14.48	1.05
824	11.87	0.88	827	40.92	0.75	823	16.88	1.11	824	11.64	0.75	815	27.62	3.84	830	30.49	0.2	828	47.15	0.14
788	21.04	14.26	792	7.15	11.97	790	20.19	13.37	791	19.7	13.09	768	18.36	9.75	795	7.56	10.24	792	7	11.04
755	17.72	0.84	757	14.08	1.16	755	19.77	2.18	754	15.27	1.7	767	6.7	3.74	756	24.94	1.15	755	34.29	2.26
751	17.56	0.96	753	18.73	0.96	753	28.76	1.05	753	36.02	1.52	755	22.35	1.13	754	17.28	2.36	753	10.66	3.29
747	41.83	0.49	746	1.6	5.67	750	19.75	0.99	752	20	0.89	753	16.09	0.71	752	17.8	3.67	752	18.27	1.57
743	5.61	4.9	741	53.17	0.98	744	22.54	2.82	746	17.48	3.1	742	17.65	1.63	745	40.88	1.68	745	35.37	1.62
706	12	0.31	706	12.08	0.48	706	6.04	1.3	706	5.71	1.25	703	4.67	0.87	707	6.05	1.3	707	5.24	1.07
676	3.09	5.86	677	5.02	4.28	673	9.74	3.78	674	10.17	3.48	682	31.29	0.63	675	9.78	3.44	674	9.42	3.28
667	22.05	0.19	664	23.29	0.97	654	12.49	1.63	652	10.39	1.91	667	8.35	4.01	647	15.14	2.28	649	18.26	2.2
636	25.88	0.07	637	7.84	0.37	637	18.23	0.38	636	21.88	0.52	637	6.78	0.45	638	5	0.17	637	6.39	0.39
636	2.09	0.62	637	16.98	0.29	635	8.97	0.59	636	5.39	0.41	636	17.72	0.15	636	13.84	0.3	636	14.1	0.26
627	5.73	7.81	629	0.92	4.12	626	6.14	5.35	627	5.3	4.08	627	3.6	0.87	629	0.17	1.2	628	0.77	2.78
623	5.08	0.41	621	7.9	0.97	621	4.15	0.99	623	3.68	2.15	625	7.52	8.83	623	5.83	3.72	621	5.67	2.09
614	0.29	1.75	606	1.9	5.69	615	2.01	3.15	614	2.96	3.27	603	0.44	3.18	609	4.16	4.34	606	4.67	4.3
573	7.33	2.58	579	8.41	1.06	577	9.02	2.06	578	9.06	2.04	583	2.51	3.08	582	9.45	1.17	581	9.17	1.32
507	0.72	2.16	509	0.6	2.52	505	0.92	1.81	507	0.9	1.89	507	4.19	0.8	509	0.32	2.43	509	0.23	2.4
445	1.7	0.22	446	2.27	0.36	442	1.88	0.25	445	1.87	0.26	440	2.85	0.26	446	2.04	0.32	447	2.24	0.33
409	1	0.09	405	1.17	0.97	407	0.69	1.01	406	0.75	0.88	411	0.71	0.5	404	0.54	1.24	405	0.63	1.28
403	0.61	2.71	405	0.57	1.95	396	0.73	2	396	0.65	2.28	405	0.98	1.43	390	0.52	2.02	394	0.74	1.37
388	1.02	0.11	387	0.35	1.18	387	0.95	0.33	385	0.78	0.46	385	0.46	0.33	383	0.31	1.36	381	0.19	1.95
297	1.29	0.17	304	0.78	0.77	300	2.22	1.78	302	2.3	1.59	294	2.38	0.55	297	0.8	1.26	301	0.12	0.86
292	3.36	2.4	285	4.16	0.36	290	1.13	0.26	288	1.21	0.37	285	0.84	1.52	286	3.09	0.59	288	4.09	0.51
270	1.42	1.02	273	0.17	2.96	272	1.34	1.44	273	0.7	2.4	271	2.46	1.34	271	0.5	2.66	273	0.26	3.44
267	2.92	1.62	252	2.26	1.61	272	1.76	2.04	270	2.38	1.28	266	2.57	0.99	258	0.41	1.6	262	0.56	1.25
222	1.29	4.61	238	0.97	2.72	225	2.27	3.81	226	2.38	3.88	217	0.63	4.46	234	2.84	3.97	237	2.84	3.55
218	1.04	1.77	221	0.28	4.62	203	1.37	1.55	203	1.57	1.94	208	2.69	3.73	210	1.49	3.41	214	0.44	3.43
192	2.98	2.62	195	3.24	1.21	194	2.73	3.41	197	2.78	3.13	200	0.66	1.31	196	3.26	1.74	193	3.68	1.87
189	4.6	0.14	188	0.95	1.38	185	5.34	0.41	188	5.11	0.3	189	5.98	1.06	187	1.6	0.55	189	1.97	0.7
161	0.16	1.02	160	2.94	1.42	166	1.06	1.34	165	1.07	1.39	156	0.38	1.65	163	2.46	0.98	159	2.53	0.81
82	0.42	10.81	113	0.09	0.15	108	0.08	0.07	107	0.09	0.05	104	0.03	0.1	103	0.15	0.13	112	0.12	0.06
68	0.01	0.89	91	0.13	0.22	88	0.06	0.34	105	0.11	0.13	102	0.12	0.08	101	0.08	0.12	97	0.1	0.12
59	0.37	2.17	80	0.75	8.03	76	0.54	8.81	77	0.56	9.14	76	1.55	2.18	77	0.76	8.43	79	0.83	8.61
47	0.62	1.43	63	0.3	3.32	57	0.54	3.45	57	0.54	3.23	68	0.11	11.46	59	0.38	2.79	61	0.33	2.69
33	0.39	4.04	36	0.24	2.79	31	0.41	2.93	33	0.73	5.65	37	0.39	2.3	30	0.62	3.99	37	0.37	2.9
27	0.24	0.71	30	0.15	2.44	25	1.15	3.59	28	0.43	0.99	29	1.89	1.67	26	0.5	1.93	26	0.26	2.85
21	1.57	0.33	25	1.45	1.35	23	1.38	0.38	21	1.02	0.35	25	0.25	1.03	22	1.25	1.2	24	1.38	1.9
16	1.91	0.15	21	1.24	2.42	19	1.01	0.74	17	1.5	0.52	18	1.96	0.35	15	0.74	1.71	21	1.43	1.73

Para-xylyl linked bis-imidazolium ionic liquids: a study of the conformers of the cation and of the anion-cation hydrogen bonding.

Boumediene Haddad ^{1,2,3}, Annalisa Paolone ⁴, Mokhtar Draï ^{2,5}, Mostefa Boumediene¹, Didier Villemin ³, El-habib Belarbi ², Mustapha Rahmouni ², Serge Bresson⁶, Ouissam Abbas⁶

¹ Department of Chemistry, Dr Moulay Tahar University of Saida, Algeria

² Synthesis and Catalysis Laboratory LSCT, Tiaret University, Tiaret, Algeria

³ LCMT, ENSICAEN, UMR 6507 CNRS, University of Caen, 6 bd MI Juin, 14050 Caen, France

⁴ CNR-ISC, U.O.S. La Sapienza, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma, Italy

⁵ Université Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

⁶ Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes, Université Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu 80039 Amiens cedex, France.

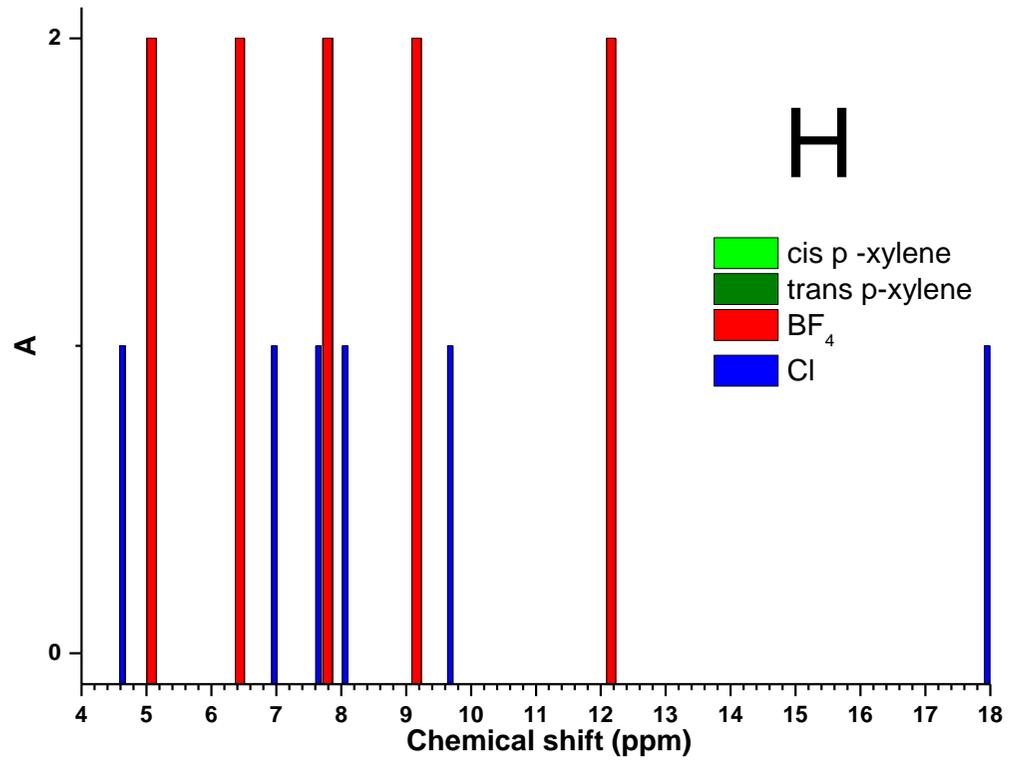
Content:

Table S2. Fréquence vibrationnelle (ω en cm^{-1}), intensité infrarouge (I en km/mol) et activité Raman (RA en $\text{Å}^4/\text{amu}$) des neuf conformères du cation α,α' -diimidazolium-p-xylène, calculés par DFT utilisant la base 6-31G** et la théorie B3LYP.

Conf A			Conf B			Conf C			Conf D			Conf E			Conf F			Conf G			Conf H			Conf I		
ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA	ω	I	RA
16	1.35	0	20	1.48	2.21	19	1.11	0.52	13	0.62	2.74	16	1.62	0.55	12	0.18	0.39	3	1.55	0	14	1.42	1.2	4	0.01	1.23
24	1.92	0	25	0.08	4.98	20	0.84	5.16	16	0.81	2.87	20	0.6	3.39	21	0.31	6.03	24	0.74	0	24	2.04	0.44	20	0.67	2.45
29	0	6.38	27	1.01	0.05	26	0.39	1	23	0.42	2.78	34	1.87	4.78	25	1.29	4.75	28	0	5.73	28	0.17	6.28	21	1.26	6.04
32	1.5	0	35	1.2	0.11	34	1.5	0.51	26	0.65	6.82	34	0.15	5.61	34	0.34	0.63	33	1.77	0	38	1.06	0.43	31	0.51	3.89
36	0	7.13	44	0.1	11.06	47	0.1	11.24	34	1.54	0.92	43	0.11	0.36	40	0.28	7.16	37	0	11.14	49	0.12	11.29	37	0.09	9.19
59	0	6.39	59	0	4.26	58	0.08	3.42	58	0.07	4.75	65	1.11	6.52	72	1.54	3.98	56	0	4.37	52	0.01	3.82	65	1.73	2.13
76	0.22	0	80	0.08	0.56	67	0.1	1.12	70	0.08	0.29	84	0.01	0.19	88	0.1	0.46	85	0.17	0	83	0.08	0.12	81	0.05	0.24
77	0	0.87	80	0.1	0.04	84	0.08	0.22	83	0.12	0.24	85	0.03	0.56	89	0	0.24	85	0	0.35	83	0.11	0.08	105	0.06	0.21
144	6	0	147	4.94	0.55	147	5.45	0.67	143	6.43	0.48	141	3.29	0.05	144	3.12	0.46	144	6.91	0	138	7.71	0.14	124	3.21	0.8
178	1.68	0	170	1.15	1.29	169	2	0.74	172	1.5	1.13	174	3.71	2	176	0.85	1.58	170	2.93	0	167	1.58	2.08	174	1.29	1.31
180	0	2.87	198	0.58	2.07	195	1.3	1.41	182	0.62	1.02	187	0.08	0.72	200	4.4	0.12	175	0	2.49	194	1.83	0.26	204	3.6	1.92
225	0	1.78	210	2.5	0.09	208	1.34	1.57	219	0.79	1.92	234	0.56	0.96	204	1.15	2.58	221	0	2	221	0.18	1.48	223	1.2	0.94
244	3.25	0	252	0.84	0.11	256	1.92	0.43	252	2.94	0.52	237	2.9	1.36	249	0.39	2.69	256	3.35	0	257	3.36	0.45	250	0.01	0.89
269	0	3.51	258	1.71	1.4	263	0.91	1.39	268	0.18	2.93	263	1.38	1.36	260	1.98	2.34	266	0	3.67	270	0.53	2.06	276	0.68	2.23
283	2.44	0	290	0.04	1.63	292	0.31	0.64	283	2.17	0.18	270	0.11	2.97	274	0.05	0.58	287	2.73	0	287	0.12	2.18	282	0.11	0.15
309	2.61	0	308	1.38	0.68	299	0.98	1.51	303	1.72	0.35	314	3.54	0.36	303	2.24	0.7	303	1.42	0	304	0.17	0.45	290	1.36	1.3
316	0	6.48	320	0.03	6.46	321	0.31	5.65	317	0.06	5.77	344	0.61	3.6	344	0.28	3.47	315	0	5.12	319	0.67	4.65	351	0.11	2.8
367	0	0.72	374	1.27	0.01	371	1.29	0.03	365	0.02	0.91	358	1.11	1.34	374	0.34	0.12	368	0	0.93	368	2.08	0.12	375	0.01	0.81
395	0	2.18	395	0.03	2.38	390	0.05	3.21	391	0.19	2.67	401	0.03	1.34	396	0.36	2.38	390	0	4.1	392	0.01	3.39	408	0.4	0.56
413	1.55	0	413	1.61	0.68	411	0.83	0.78	410	0.88	0.38	415	0.1	0.01	414	0.53	0.05	405	0.18	0	406	0.23	0.51	411	0.49	0.11
418	0.79	0	415	0.06	0.08	417	0.1	0.06	418	0.6	0.01	418	0.4	0.43	421	0.36	0.86	417	0.47	0	417	0.07	0.06	418	1.92	0.11
511	6.66	0	513	5.26	0.25	515	5.64	0.16	510	6.81	0.1	484	8.05	0.57	484	7.22	0.37	514	7.12	0	512	8.62	0.07	472	4.95	1.83

565	0	4.07	564	0.03	2.28	571	0.35	3.49	571	0.32	4.14	578	0.57	5.84	581	0.28	3.66	577	0	4.59	573	0.35	1.65	577	4.85	2.11
619	0	14.01	619	3.56	12.65	618	2.37	10.22	618	0.61	10.52	620	8.04	1.61	619	5.32	4.6	618	0	9.21	617	0.37	11.94	613	8.76	3.83
623	16.21	0	622	11.85	0.93	624	9.14	1.2	623	12.73	0.72	622	4.95	10.22	624	8.31	6.13	623	9.32	0	621	13.13	0.71	620	0.08	7.53
635	0	0.92	636	13.44	0.33	635	7.24	0.87	635	3.5	0.7	636	21.28	0.02	636	7.81	0.46	635	0	1.83	635	6.7	0.98	634	9.66	0.22
636	25.1	0	636	9.22	0.66	637	10.56	0.55	636	19.75	0.59	636	0.03	0.87	636	15.35	0.41	636	19.4	0	635	9.81	0.6	634	5.61	0.33
652	0	4.12	651	1.38	6.16	644	11.99	1.79	645	6.52	2.11	652	0	3	651	4.41	6	644	0	2.95	648	7.62	0.53	650	5.23	4.18
663	13.81	0	663	1.43	3.16	653	0.64	5.79	653	0.04	5.22	660	20.47	0.11	660	14.85	0.38	645	15.03	0	649	12.89	2.7	656	14.15	1.79
665	0	4	664	12.75	1.42	664	5.86	1.98	663	6.2	2.27	679	0.96	3.16	677	1.18	2.61	653	0	5.55	653	0.51	5.14	673	3.99	3.16
710	0	2.57	708	5.5	1.51	710	4.21	1.75	711	2.89	1.51	700	6.32	0.24	699	0.09	1.14	715	0	4.2	715	1.33	3.44	702	2.32	0.22
733	50.86	0	731	50.12	0.78	738	53.84	1.51	738	54.12	1.53	744	27.02	3.48	733	48.25	4.55	744	62.1	0	748	53.98	0.77	743	46.04	4.33
754	32.57	0	753	13.59	0.61	753	20.72	1.11	751	16.57	0.87	753	37.48	1.71	753	10.15	0.92	755	47.55	0	754	16.29	0.53	752	32.72	0.6
754	0	1.71	754	21.52	1.21	754	17.95	0.87	755	22.17	1.07	753	0.04	0.11	754	23	1.32	755	0	2.28	754	27.79	1.63	754	30.91	3.01
782	0	4.98	784	43.02	0.08	788	6.58	3.97	786	11.25	2.42	758	26.34	3.28	762	27.38	1.94	790	23.4	0	785	8.47	3.71	767	18.82	1.22
784	40.1	0	785	5.85	4.67	788	32.32	0.49	787	22.02	1.94	803	43.78	0.32	813	36.38	0.67	792	0	3.92	786	26.11	0.63	805	50.18	0.16
829	75.84	0	831	30.3	0.07	829	29.52	0.67	827	39.26	0.52	831	2.57	0.37	832	43.39	0.43	836	64.36	0	833	27.12	0.14	827	13.93	1.04
829	0	1.49	831	39.89	1.5	831	36.39	0.66	832	31.39	0.76	835	51.04	0.4	837	11.47	0.05	836	0	1.36	834	42.2	1.34	834	29.28	0.62
862	0	29.07	857	0.25	3.9	864	0.25	25.87	863	0.12	4.59	838	11.14	10.12	842	11.9	10.78	865	0	24.83	858	0.58	3.9	837	13.16	5.83
864	0	4.35	863	0	27.56	865	0.23	4.04	864	0.09	27	858	0.24	3.74	858	0.67	6.88	866	0	5.1	861	0.02	27.13	854	0.29	11.14
867	22.95	0	875	9.94	0.21	877	3.35	0.1	872	20.4	0.08	870	3.05	18.93	872	4.44	9.8	877	4.69	0	872	14.97	0.24	866	3.49	14.81
879	0	0.31	877	0.25	0.39	878	0.46	0.3	877	2.07	0.21	875	0.63	0.01	875	0.01	0.03	878	0	0.28	878	0.41	0.3	876	0	0.02
879	1.15	0	880	16.62	0.08	882	22.35	0.2	879	1.73	0.11	876	0.23	3.53	877	1.72	6.14	881	19.81	0	878	3.21	0.01	878	0.47	1.47
958	1.89	0	948	0	0.59	950	0.34	0.38	954	1.6	0.26	950	6.97	0.27	958	0.62	2.35	953	1.85	0	948	0.04	0.61	954	5.12	1.39
967	0	2.3	975	1.19	2.18	976	1.62	2.11	970	0.32	2.02	981	0.04	1.95	964	6.05	1.71	975	0	2.15	976	4.74	1.18	958	2.11	1.56
987	0.24	0	977	0.02	1.67	987	0.03	0.58	987	0.3	0.01	983	1.12	3.79	980	0.04	0.31	988	0.21	0	981	0.01	0.88	978	0.06	0.22
992	0	2.85	986	0	0.6	988	0.01	1.05	990	0.07	1.67	988	0.02	1.18	988	0	1.11	989	0	1.11	987	0.01	0.66	986	0.22	0.72
1035	1.39	0	1034	2.68	1.05	1035	1.84	6.46	1035	1.63	16.02	1034	3.77	0.06	1035	1.1	1.39	1036	8.99	0	1035	10.09	0.84	1036	6.62	0.02
1036	3.49	0	1034	1.2	23.03	1036	7.29	10.09	1036	3.37	4.07	1037	2.33	1.04	1037	1.7	19.5	1037	0	12.93	1036	0.01	8.03	1037	0.04	6.21
1036	0	32.96	1036	5.36	2.62	1037	0.55	1.48	1037	2.98	2.89	1037	1.07	23.74	1038	2.78	3.61	1037	0.52	0	1037	0.38	2.09	1037	0.02	5.87
1037	0	5.94	1038	0.03	14.69	1038	1.35	7.09	1038	2.98	3.97	1040	8.77	2.06	1039	0.31	10.65	1042	0	28.28	1043	0.2	28.01	1043	1.06	19.24
1038	8.63	0	1038	2.61	0.21	1043	0.08	16.53	1043	0.16	14.25	1041	0.45	4.65	1040	7.47	1.6	1042	0.4	0	1043	0.3	1.91	1044	0.17	3.8
1106	0	6.37	1104	0.07	5.85	1104	5.66	0.61	1104	5.61	4.26	1106	2.1	3.23	1107	1.01	1.82	1102	12.35	0	1105	8.82	1.21	1105	2.76	2.37
1106	5.45	0.01	1104	4.07	0.22	1104	2.59	7.83	1105	2.6	3.44	1106	3.16	3.21	1107	2.77	4	1102	0	9.94	1105	0.65	6.1	1106	2.63	2.95
1130	32.48	0	1131	27.51	2.44	1133	18.38	5.08	1129	17.52	4.95	1132	4.32	3.69	1134	5.25	4.59	1133	36.89	0	1134	25.36	2.69	1135	9.74	2.56
1131	0	9.35	1132	5.44	7.76	1135	18.23	3.83	1134	17.57	4.24	1133	19.15	4.16	1136	22.17	4.32	1133	0	8.18	1134	8.05	5.61	1135	19.46	5.49
1152	0.48	0	1149	5.38	0.99	1151	4.34	0.54	1151	7.9	0.2	1151	1.78	0.16	1153	3.57	2.17	1150	6.43	0	1149	5.14	0.92	1150	0.1	1.03
1153	0	1.81	1151	0.01	0.71	1152	0.25	1.04	1152	0.1	1.43	1151	0.07	1.63	1153	0.58	0.26	1152	0	2.08	1151	0.02	1.46	1151	0.49	1.09
1154	10.87	0	1151	0.29	1.3	1152	0.74	0.92	1152	2.66	0.41	1153	11.5	0.16	1153	5.52	1.41	1152	3.17	0	1151	0.36	0.61	1156	11.4	0.94
1175	282.24	0	1177	270.34	1.32	1165	143.33	6.84	1169	139.55	4.12	1179	30.09	2.79	1175	171.94	2.15	1166	262.48	0	1167	253.26	0.08	1173	99.3	0.36
1176	0	4.07	1177	26.19	3.61	1177	137.17	2.44	1175	132.32	2.2	1179	240.33	1.26	1176	96.43	1.93	1167	0	10.71	1169	3.44	6.03	1174	127.62	0.95
1218	0	41.5	1217	0.08	16.4	1218	0.1	22.22	1218	0.15	37.57	1215	1.97	37.28	1220	2.95	33.26	1219	0	23.14	1218	0.21	24.8	1217	6.95	41.39
1228	7.2	0	1227	0.14	26.07	1228	0.77	41.86	1228	1.76	38.07	1226	8.09	0.28	1228	0.88	19.9	1228	0	57.52	1227	0.01	39.28	1219	24.4	6.07
1228	0	32.18	1232	10.51	2.01	1233	9.17	1.91	1229	6.42	3.16	1228	0.3	29.8	1230	14.01	3.85	1233	9.87	0	1231	14.1	4.05	1224	0.37	6.43
1238	0	19.28	1233	0.04	35.35	1237	2.16	17.57	1235	3.48	8.5	1238	2.22	19.48	1239	0.39	24.99	1244	2.72	0	1239	0.62	10.48	1230	0.24	11.96
1238	3.95	0	1237	2.57	7.44	1247	0.8	6.88	1248	2	6.24	1239	0.62	2.41	1242	0.16	5.72	1249	0	12.63	1244	2.28	5.23	1236	0.01	0.32
1303	13.03	0	1305	0.04	2.66	1295	6.73	2.2	1297	12.86	1.36	1308	5.86	1.69	1306	5.89	2.46	1295	17.58	0	1300	0.04	1.81	1309	0.07	1.59
1306	0	3.8	1307	10.61	1.78	1307	7.45	2.28	1304	2.65	3.05	1310	3.12	1.45	1309	6.71	1.45	1299	0	4.73	1303	8.78	1.45	1311	0.09	0.43
1326	22.6	0	1328	22.87	12.33	1328	11.61	14.81	1326	14.4	14.11	1327	23.05	8.13	1329	4.92	8.05	1336	11.75	0	1339	0.16	11.07	1344	2.61	4.03
1330	0	31.77	1328	0.01	18.71	1337	7.84	12.51	1336	4.79	7.57	1331	6.44	18.51	1330	16.33	19.95	1337	0	20.82	1339	10.47	2.43	1349	0.31	5.01
1357	0	21.31	1356	2.27	1.88	1356	43.65	13.3	1353	41.75	16.48	1355	1.37	30.26	1357	1	4.07	1353	86.72	0	1352	63.32	2.91	1351	61.15	19.02
1358	10.11	0	1361	5.33	8.15	1359	7.86	3.95	1358	4.09	8.88	1355	6.74	8.15	1360	9.92	16.53	1355	0	25.1	1354	9.95	28.7	1352	12.49	23.88
1392	38.47	0	1391	42.5	2.31	1367	16.96	2.29	1374	25.4	1.86	1394	40.15	0.26	1395	2.35	21.41	1371	38.24	4.6	1380	56.76	2.82	1397	8.77	11.46
1396	0	22.69	1391	0.47	27.18	1392	17.59	13.62	1391	15.86	11.6	1														

1462	40.37	0	1462	9.41	5.14	1462	12.26	2.06	1462	25.96	5.41	1462	53.84	0.99	1463	24.92	2.58	1463	14.51	0	1462	16.15	3.1	1466	18.82	8.26
1467	0	27.31	1465	17.41	10.77	1467	8.23	11.85	1467	4.12	8.08	1468	4.67	26.19	1471	13.36	17.15	1469	0	26.87	1469	9.97	1.28	1467	15.4	17.59
1469	7.78	0	1467	2.45	9.91	1470	4.33	12.71	1469	4.32	13.48	1471	3.68	2.27	1472	3.7	9.45	1470	7.02	0	1469	0	21.48	1469	5.96	2.87
1491	0.58	32.56	1491	13.51	1.2	1490	16.29	16.55	1491	14.25	12.67	1492	0.03	28.97	1492	12.82	3.48	1491	0	26.84	1491	11	15.23	1492	19.14	14.26
1491	31.74	0.6	1491	18.13	31.73	1491	15.14	13.58	1491	17.15	17.14	1492	33.98	4	1492	18.8	29.41	1491	31.3	0	1491	21.18	12.04	1493	16.86	13.78
1503	0	29.91	1504	45.27	2.48	1504	26.17	11.36	1501	22.78	16.76	1503	8.03	12.45	1501	46.78	16.77	1505	0	32.41	1504	12.75	10.47	1496	22.26	20.92
1503	46.23	0	1506	0	30.08	1507	2.02	21.37	1504	6.84	15.45	1503	44.63	16.62	1503	10.17	12.19	1505	9.93	0	1505	2.6	24.02	1499	14.64	18.7
1517	0.21	40.87	1517	19.92	2.53	1517	11.77	20.49	1517	11.85	20.51	1517	24.25	4.72	1519	0.44	20.17	1518	21.53	0	1518	13.49	13.05	1517	12.05	20.24
1517	23.4	0.36	1517	4	37.97	1518	10.92	20.49	1518	10.83	20.77	1517	0.42	35.25	1519	22.56	20.19	1518	0	40.87	1518	8.81	28.68	1518	12.99	19.97
1558	0.6	0	1555	0.18	0.37	1556	0.94	0.34	1557	1.24	0.01	1556	1.52	0.58	1557	0.28	1.66	1556	2.57	0	1555	2.78	1.12	1558	3.2	0.91
1600	0	6.27	1600	100.81	1.35	1600	64.21	3.22	1600	67.97	3.11	1602	0.79	3.17	1600	90.01	4.12	1608	0	6.04	1605	0.11	6.31	1602	59.7	2.84
1600	138.09	0	1601	27.37	4.58	1609	52.58	2.71	1608	49.75	3.02	1603	130.81	3.72	1601	35.57	2.61	1609	98.52	0	1605	103.34	0.31	1602	57.03	3.04
1621	78.75	0.02	1622	82.64	1.61	1620	35.32	5.53	1620	41.11	5.37	1621	38.55	0.17	1621	20.63	0.13	1620	72.72	0	1620	58.44	4.08	1619	32.07	4.56
1621	0	4.27	1622	0.67	2.58	1622	38.8	1.96	1622	35.4	1.95	1621	45.41	4.14	1621	58.18	3.72	1620	0	10.3	1620	11.54	5.21	1619	38.64	3.17
1631	0	5.07	1629	1.85	5.06	1628	1.46	4.79	1628	0.03	4.79	1630	1.08	4.7	1630	2.88	4.47	1627	0	4.66	1628	2.02	3.5	1630	0.36	2.92
1669	0	115.97	1668	0.17	113.61	1668	0.32	107.3	1667	0.2	109.07	1668	0.19	110.17	1669	0.75	112.36	1667	0	102.2	1668	0.05	104	1668	1.27	93.69
3086	0	227.73	3086	2.84	13.64	3087	2.04	167.31	3086	2.92	130.04	3083	2.87	233.52	3088	2.36	4.37	3087	3.01	0	3087	3.56	3.36	3087	1.99	154.62
3086	6.58	0.06	3086	1.46	335.91	3087	2.02	175.76	3087	1.63	166.76	3083	2.96	14.87	3088	3.02	435.92	3087	0	370.96	3087	0.03	325.59	3087	2.07	157.63
3087	4.22	0.93	3089	0.36	186.28	3088	2.76	93.27	3087	2.04	161.17	3087	4.13	12.01	3089	1.39	23.72	3088	0	142.84	3088	1.07	187.25	3093	2.14	125.43
3087	0.01	328.01	3090	5.81	4.76	3089	3.26	88.7	3087	3.65	74.58	3087	0	331.02	3089	3.29	99.36	3088	6.76	0	3088	5.17	2.56	3094	2.05	107.95
3137	0.12	81.05	3142	0.75	18.68	3141	0.29	42.83	3138	0.3	45.52	3133	1.01	27.3	3140	0.72	72.45	3141	0.54	0	3138	0.62	35.08	3144	0.44	45.17
3137	1	10.65	3142	0.33	66.74	3143	0.53	45.07	3139	0.52	46.02	3133	0.01	74.46	3140	0.03	26.1	3141	0	90.94	3138	0.01	57.3	3145	0.37	43.38
3176	0.01	95.26	3175	0.02	76.52	3175	0.01	76.96	3175	0.01	76.91	3176	0.01	99.11	3177	0.01	30.92	3175	0	152.85	3175	0.05	74.14	3175	0.08	76.28
3176	0.02	60.85	3175	0.01	78.82	3176	0.02	76.85	3176	0.02	77.22	3176	0.04	55.79	3177	0.04	118.84	3175	0.04	0	3175	0.02	79.1	3176	0.09	77.45
3189	6.99	0	3187	5.1	17.59	3189	4.38	21.07	3188	5.48	3.72	3189	9.13	0.23	3184	4.57	35.03	3189	4.43	0	3186	3.42	30.75	3185	6.35	31.11
3190	0	91.7	3188	1.37	72.3	3189	0.23	46.24	3189	0.18	85.65	3190	0	94.78	3191	2.18	55.99	3190	0	91.96	3190	1.84	59.03	3189	1.9	62.93
3190	0.14	2.1	3190	0.1	56.02	3190	1.11	68.49	3191	0.08	53.87	3191	0.07	82.37	3193	0.11	75.29	3191	0.48	0	3190	0.15	49.12	3191	0.18	46.23
3190	0	103.86	3190	0.07	50.25	3191	0.08	54.07	3191	0.26	45.32	3191	0.04	23.81	3193	0.02	30.79	3191	0	90.72	3190	0.23	43.37	3191	0.19	46.07
3202	3.91	0.02	3200	3.15	0.65	3202	1.69	30.75	3201	2.51	0.23	3203	4.41	1.12	3198	3.77	55.56	3202	1.68	0	3200	2.33	32.54	3200	5.34	32.24
3204	0	218.15	3202	0.22	216.71	3205	0.59	188.49	3203	0.01	220.69	3205	0.03	219.51	3204	0.33	171.8	3204	0	218.83	3203	0.15	186.97	3203	0.3	193.24
3297	0.01	69.41	3298	53.27	13.71	3295	19.92	57.64	3295	20.89	60.99	3297	0.25	57.25	3296	4.56	34.32	3294	41.26	0	3294	38.47	29.56	3295	18.83	46.59
3297	63.55	0.05	3298	0.53	66.93	3298	25.76	44.72	3297	27.87	41.49	3297	67.19	8.04	3297	62.45	31.62	3294	0	118.94	3294	1.98	82.25	3295	19.08	46.97
3298	39.04	0	3300	30.63	16.61	3300	26.04	39.13	3299	23.7	44.27	3298	35.85	7.26	3299	19.69	12.39	3310	49.86	0	3307	54.1	1.24	3302	29.59	11.53
3298	0	104.99	3300	17.97	65.8	3310	43.45	26.99	3310	42.48	16.22	3298	0.24	100.34	3299	14.32	89.74	3310	31.43	91.41	3307	21.49	2.64	3303	32.59	12.04
3317	0.23	164.41	3317	10.99	30.23	3314	0.35	128.47	3314	0.03	132.89	3317	6.47	4.71	3317	7.82	19.1	3314	0	208.55	3312	6.06	58.16	3312	12.29	109
3317	18.35	0	3317	6.61	143.18	3318	8.76	84.79	3317	9.04	82.05	3317	11.47	158.61	3317	9.24	143.25	3314	5.01	0	3312	4.12	220.53	3313	12.4	117.58



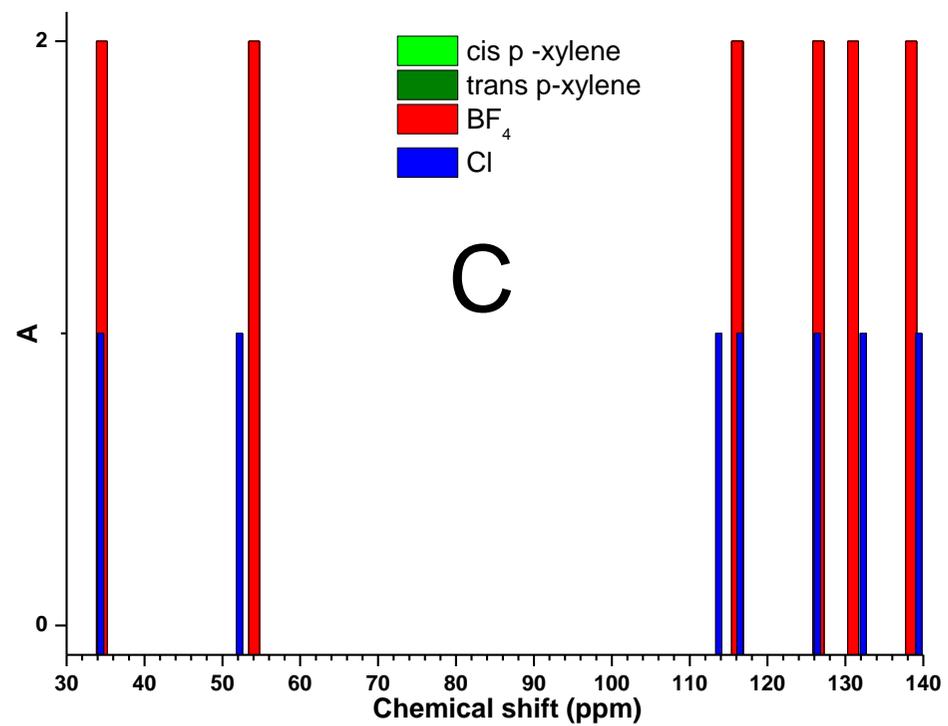
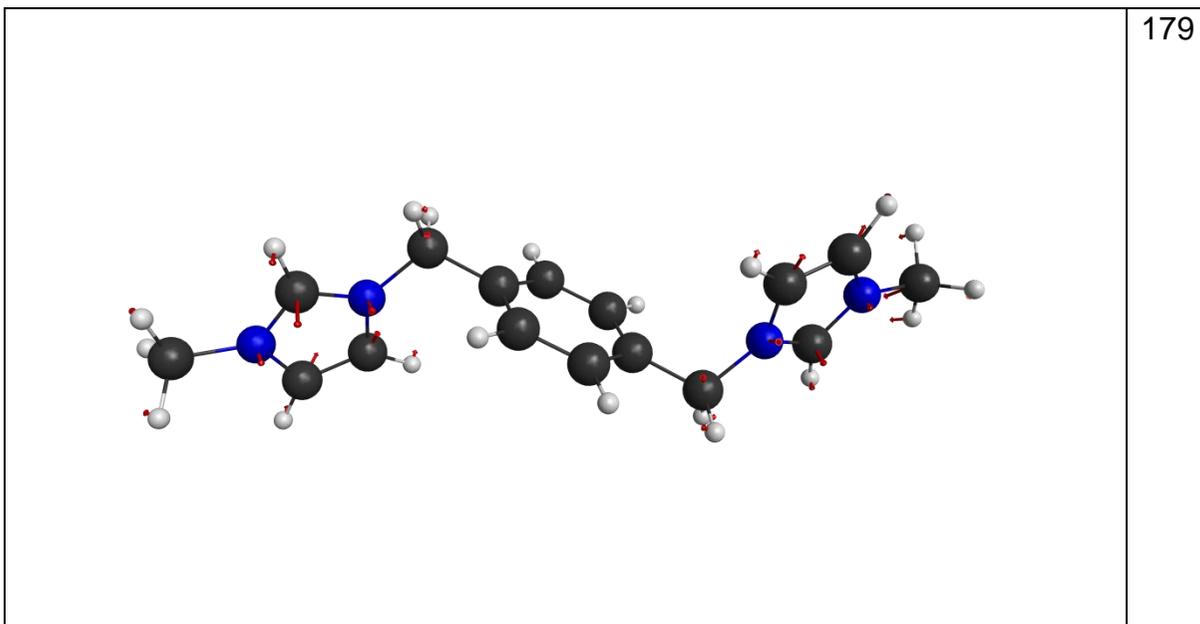
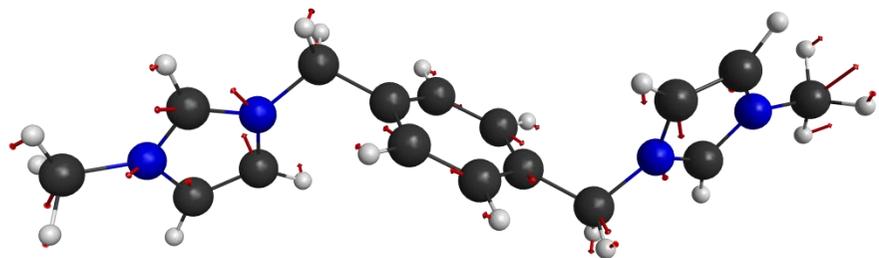


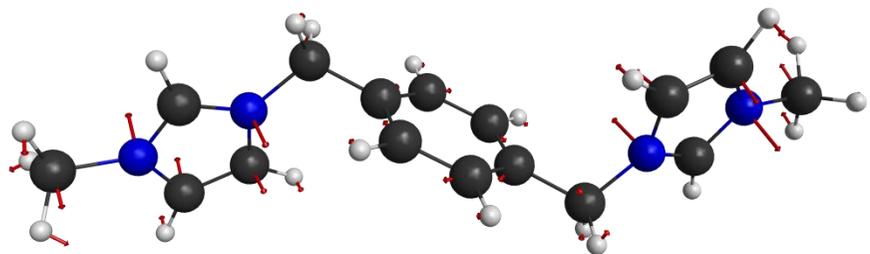
Figure S1. Mouvements atomiques correspondant aux lignes Raman les plus intenses centrées au-dessous de 800 cm^{-1} . Les nombres à droite représentent les fréquences de vibration exprimées en cm^{-1} .



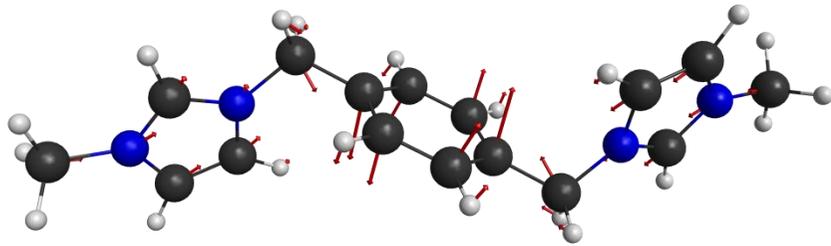
224



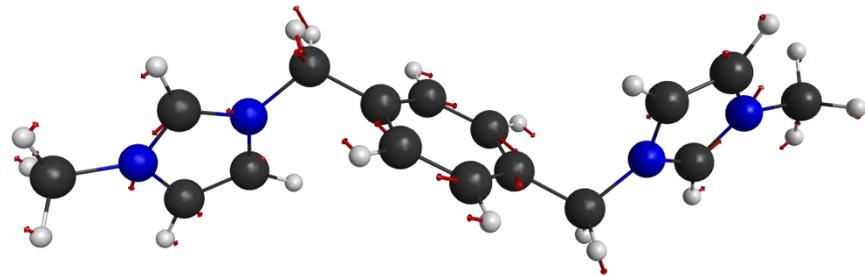
266



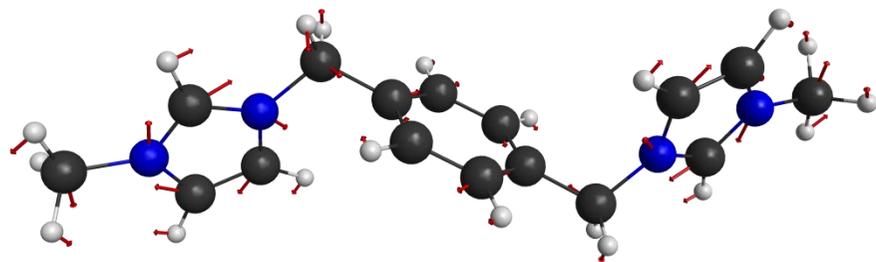
316



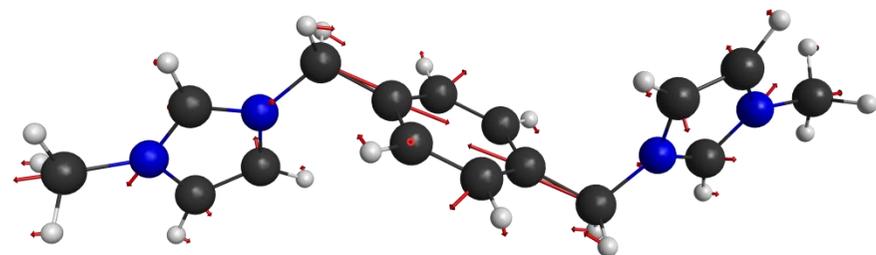
370

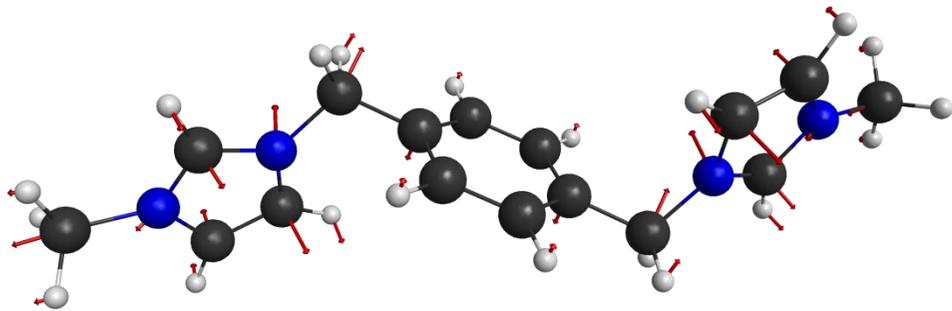


395

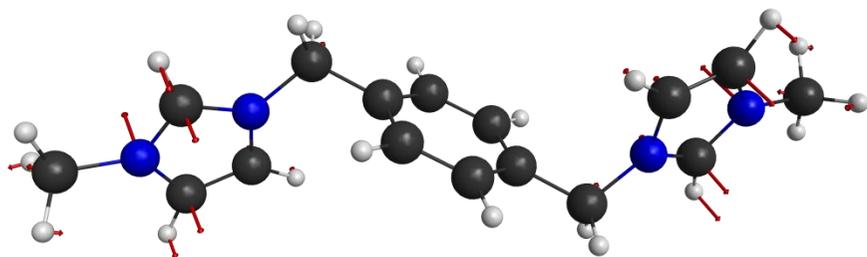


564

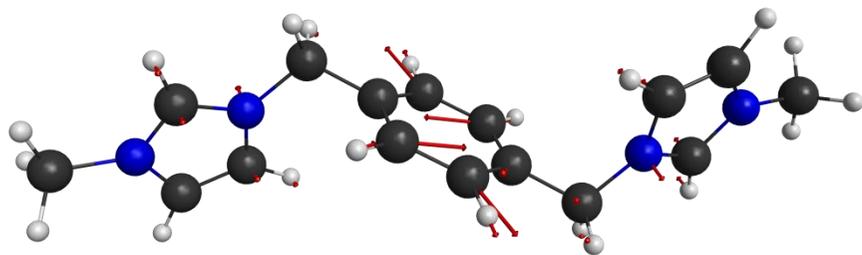




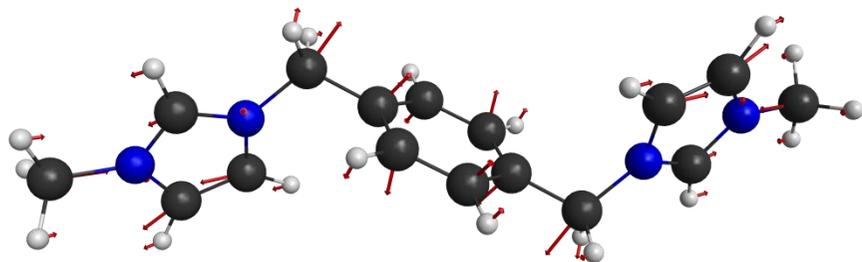
636



652



709



782

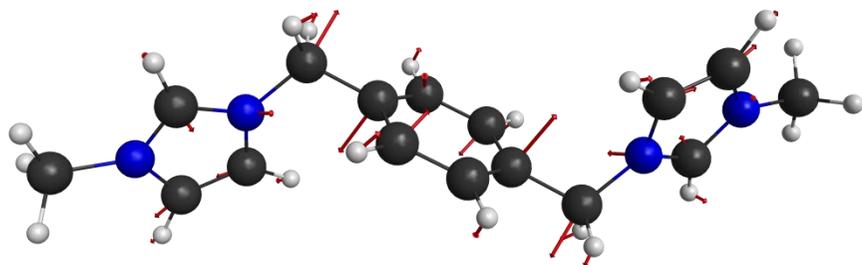


Table S3. Fréquence vibrationnelle (ω en cm^{-1}), intensité infrarouge (**I** en km/mol) et activité Raman (**RA** en $\text{\AA}^4/\text{amu}$) des cinq conformères du cation biphenyle, calculés par DFT utilisant la base 6-31G** et la théorie B3LYP.

Conf A			Conf B			Conf C			Conf D			Conf E		
ω	I	RA												
14	3.11	0.38	11	2.85	0.25	16	4.54	0.04	9	3.01	0.38	14	2.92	0.39
20	4.9	0.11	19	3.6	1.35	17	3.6	0.66	16	1.25	3.78	22	3.12	1.54
29	0.07	4.32	25	1.01	3.9	22	0.16	4.83	18	1.72	0.61	23	0.84	2.98
32	0.11	3.46	29	0.66	0.76	26	0.09	2.64	23	1.85	2.12	30	0.47	3.14
39	0.17	7.57	37	0.03	3.42	36	0.13	9.16	34	0.06	2.88	34	0.13	6.59
43	0.2	7.14	42	0	12.04	39	0.06	6.05	40	0.01	11.68	40	0.15	8.25
77	0.1	13.57	71	0.2	0.43	75	0.06	13.52	65	0.19	0.42	76	0.09	14.11
86	3.33	1.27	78	0.22	11.71	84	3.44	1	77	0.16	13.99	85	4.45	0.71
89	1.24	3.49	81	0.01	1.39	91	1.12	2.8	80	0.91	0.34	91	0.23	1.43
109	0.16	0.06	84	3.64	1.96	108	0.16	0.07	83	2.92	1.92	95	0.52	0.96
142	0.34	0.19	92	0.94	3.36	138	0.38	0.17	91	0.96	2.94	142	0.27	0.19
154	0.79	0.73	156	0.58	0.97	153	0.69	0.73	155	0.52	0.96	157	1.04	0.66
171	0.47	2.97	168	0.63	2.79	171	0.46	2.86	167	0.71	2.65	172	0.7	2.32
185	2.78	0.42	185	3.06	0.93	186	2.74	0.41	186	3.34	0.92	181	2.22	2.65
211	0.15	0.84	197	1.75	1.16	210	0.13	0.78	197	1.46	1.11	202	2.63	0.76
217	1.09	1.48	225	0.49	0.87	219	1.15	1.57	227	0.6	1	220	0.53	1.11
262	0.93	1.66	255	0.29	2.26	262	1.11	0.85	253	0.28	1.86	260	0.41	2.12
263	0.85	1.9	260	0.96	1.17	263	0.67	2.89	260	0.98	1.21	262	1.07	1.22
271	1.8	1.32	278	0.53	0.71	273	1.74	1.29	277	0.48	0.93	274	0.17	0.66
316	0.6	0.97	309	0.71	1.96	318	0.54	1.42	307	0.83	1.89	310	0.57	1.38
321	0.28	3.28	321	0.58	2.76	321	0.49	3.01	319	0.65	2.75	318	0.48	2.62
337	2.07	1.02	343	2.35	0.26	341	2.05	1.09	342	2.17	0.22	342	2.14	0.12
388	0.01	4.63	385	0.09	4.72	388	0.01	4.39	385	0.15	4.87	391	0.1	5.72
402	1.3	0.36	400	1.08	0.09	402	1.45	0.35	401	1.03	0.15	395	0.3	1.49
418	1.64	0.29	417	0.57	0.46	417	1.56	0.08	417	0.61	0.05	418	0.73	0.15

422	0.13	6.84	423	0.19	10.08	421	0.09	6.74	424	0.14	12.23	422	0.13	5.12
429	2.44	0.18	429	1.5	0.13	430	2.52	0.65	429	1.47	0.17	431	1.24	14.99
435	0.03	22.11	433	0.32	20.42	435	0.04	21.9	433	0.15	18.99	434	0.87	10.87
516	8.64	0.09	516	9.71	0.13	514	8.65	0.08	516	9.91	0.1	515	9.85	0.21
567	1.34	6.82	567	1.57	7.03	566	1.23	6.87	567	1.59	7.23	567	1.27	6.19
589	1.42	1	589	1.88	0.41	589	1.79	0.95	589	1.92	0.69	593	4.07	0.24
623	11.81	1.09	623	12.76	3.24	622	11.28	3.05	623	15.11	1.06	624	9.2	6.13
624	6.48	14.02	624	3.67	10.54	624	7.1	12.25	623	1.62	12.25	628	1.77	2.8
635	12.08	0.75	635	11.67	0.86	636	9.63	1.18	635	11.56	0.67	634	7.35	1.77
636	12.73	0.82	636	13.73	0.72	636	14.61	0.46	636	13.72	0.85	636	10.86	0.9
647	2.08	9.53	646	0.36	10.71	647	2.16	9.68	646	0.44	10.8	641	9.71	4.16
656	0.01	6.83	657	0.99	3.79	656	0.01	6.71	656	0.61	3.31	646	0.7	11.01
659	0.03	1.97	658	0.13	5.3	659	0.19	1.69	659	0.1	5.26	659	0.08	1.52
671	21.69	0.31	670	21.06	0.29	671	21.97	0.3	670	21.33	0.51	665	10.37	3.22
708	1.08	2.73	708	1.64	2.35	709	0.55	2.7	709	1.86	2.22	709	6.5	2.79
711	25.17	1.71	710	26.99	0.44	711	25.88	1.74	710	26.53	0.47	714	16.41	1.73
719	1.37	3.21	718	2.3	4.65	718	1.24	3.44	718	3.17	4.59	723	2.78	5.05
753	15.49	0.78	754	23.61	0.77	752	18.15	0.85	753	21.18	0.89	754	22.86	1.29
754	20.7	1.02	755	10.63	0.76	755	39.62	0.62	756	14.01	0.6	756	20	0.83
756	35.45	0.5	757	34.18	0.97	757	15.6	0.8	758	32.29	1.24	760	42.64	1.07
782	2.03	5.14	782	1.09	5.66	782	1.84	5.38	781	1.33	5.41	785	1.66	5.3
822	62.78	0.65	823	59.88	1.27	823	58.41	0.74	823	56.26	1.34	826	45.87	2.43
826	23.36	2.24	829	22.9	2.15	829	30.66	3.23	830	28.79	2.27	830	32.21	0.77
831	28.59	2.69	830	34.76	1.76	831	26.38	1.99	831	32.5	2.08	833	26.02	1.6
850	2.11	71.53	849	1.27	69.1	850	1.99	75.2	849	1.3	69.27	851	1.92	71.37
859	1.7	6.43	858	6.08	5.26	859	0.17	5.35	858	9.01	4.3	858	1.1	5.03
860	8.66	12.82	860	14.23	7.78	860	24.74	5.96	859	12.13	7.92	863	29.96	2.23
861	30.14	4.52	863	20.83	5.53	862	15.69	8.03	865	20.86	5.08	864	6.87	6.59
877	0.58	0.28	877	0.06	0.21	875	0.13	0.13	875	0.16	0.22	876	0.23	0.09
878	0.08	0.13	879	0.08	0.31	880	1.03	0.72	880	0.2	0.27	879	0.11	0.2
882	4	5.27	885	4.13	7.3	883	3.31	4.71	885	4.16	8.06	886	3.85	7.36

959	3.86	2.61	959	2.28	1.09	962	3.51	2.6	959	2.89	0.79	962	2.02	2.02
962	0.19	2.69	962	1.11	3.87	965	0.63	2.72	961	0.17	4.12	966	0.32	2.01
981	2.01	0.27	979	1.35	0.8	980	1.7	0.31	980	1.65	0.42	979	1.83	1.73
982	0.36	0.21	983	0.16	0.56	982	0.46	0.09	982	0.48	0.42	983	0.11	0.06
985	0.04	4.64	985	0.68	5.33	984	0.08	5.46	985	0.25	6.73	986	0.29	4.12
986	0.02	3.65	987	0.05	3.12	987	0.02	2.81	989	0.05	2.19	988	0.01	2.61
1021	26.6	1.11	1020	25.86	0.95	1020	26.05	1.03	1021	25.98	1.04	1021	25.02	0.95
1034	1.74	17.8	1034	1.71	17.01	1034	1.41	14.71	1034	1.76	16.73	1035	1.78	18.61
1035	1.5	12.37	1034	1.92	16.78	1035	1.51	6.65	1034	1.68	20.26	1037	1.1	8.28
1037	0.21	27.4	1036	0.01	28.35	1036	0.46	37.28	1036	0.37	21.03	1037	0.09	9.45
1038	1.36	1.81	1038	1.29	3.94	1038	1.03	2.55	1037	1.03	4.31	1039	0.62	8.41
1039	0.06	8.8	1038	0.17	7.23	1039	0.26	8.86	1038	0.16	9.76	1043	0.35	25.95
1055	0.28	1.7	1054	0.45	1.59	1054	0.4	1.64	1055	0.46	1.67	1056	0.37	1.38
1105	3.98	4.48	1104	3.66	4.55	1105	2.93	4.2	1105	3.66	4.39	1104	3.43	4.29
1106	4.61	4.67	1105	3.56	4.43	1106	3.06	4.45	1105	2.79	4.17	1107	8.99	7.61
1127	32.56	3.89	1126	38.75	3.13	1127	22.45	5.65	1125	28.89	6.35	1127	24.84	7.6
1128	17.84	10.34	1126	8.19	11.49	1130	21.47	8.37	1127	19.77	8.69	1136	22.38	2.73
1152	2.35	0.61	1150	0.85	1.45	1151	2.39	0.59	1152	1.3	0.89	1152	0.69	0.65
1153	0.35	0.94	1151	0.33	1.03	1153	0.75	0.84	1152	1.9	1.13	1152	1.53	1.47
1154	0.08	1.11	1153	9.51	0.44	1153	0.06	1.36	1152	0.36	1.42	1155	3.07	1.38
1155	7.45	1.26	1154	0.74	1.02	1156	7.85	0.97	1156	8.02	0.64	1157	6.56	0.66
1167	189.28	4.09	1169	330.09	0.85	1171	218.21	5.24	1171	323.44	0.88	1162	162.74	18.93
1171	139.54	5.5	1170	9.39	10.14	1174	123.03	6.03	1172	15.42	9.72	1170	154.36	5.26
1218	0.68	3.01	1215	0.76	10.99	1217	0.95	43.8	1218	0.53	21.93	1219	0.92	38.49
1222	0.03	260.15	1220	0.12	240.41	1222	0.08	234.79	1223	0.2	231.1	1224	0.37	237.57
1232	23.06	7.1	1233	28.22	3.29	1232	30	2.78	1233	31.44	1.4	1234	27.87	1.05
1234	1.14	16.08	1235	2.33	22.9	1239	0.47	30.38	1235	1.25	17.2	1236	1.98	11.84
1235	8.02	6.95	1237	3	12.65	1239	1.93	9.85	1237	0.98	13.98	1243	0.21	40.03
1240	0.03	31.47	1241	0.04	38.51	1242	0.5	15.79	1241	0.06	40.69	1259	1.32	6.84
1297	8.47	17.39	1297	12.73	8.34	1301	1.48	45.89	1300	14.4	1.29	1287	11.62	7.46
1300	11.43	17.16	1298	5.27	18.61	1303	14.75	2.47	1300	1.33	29.52	1299	8.55	16.35

1310	0.08	523.25	1310	0.01	622.62	1310	0.18	592.96	1311	0.02	603.4	1310	0.07	621.29
1316	0.4	76.65	1314	0.95	2.25	1315	0.14	22.85	1316	1.32	0.44	1316	0.2	0.3
1323	27.97	3.52	1321	7.29	18.92	1324	25.9	4.46	1322	1.54	23.78	1324	15.47	14.05
1325	0.64	31.09	1323	22.96	10.61	1326	2.06	30.06	1324	27.3	6.04	1335	10.5	17.2
1352	0.14	0.25	1349	0.16	5.8	1350	0.17	0.6	1352	0.33	8.44	1352	0.8	2.68
1356	1.95	1.32	1356	0.54	6.75	1356	1.89	1.39	1357	0.73	6.83	1354	76.71	27.08
1364	3.92	13.87	1365	6.89	1.19	1365	3.97	12.82	1365	8.37	1.6	1358	6.16	5.65
1388	59.31	6.35	1387	8.94	49.77	1390	63.62	3.13	1387	9.29	51.81	1370	3.84	2.5
1391	3.79	50.06	1390	48.97	13.93	1393	0.15	51.46	1389	48.79	8.96	1389	29.27	29.56
1424	1.86	20.52	1424	1.57	17.44	1424	1.36	18.08	1424	1.73	16.57	1423	7.68	4.85
1425	1.47	18.05	1425	1.51	19.39	1425	1.74	19.98	1424	1.5	19.82	1425	1.53	18.02
1443	25.99	0.62	1441	31.99	0.72	1443	23.22	0.15	1443	70.07	1.4	1443	26.33	0.5
1445	83.89	8.68	1446	93.46	3.38	1446	96.86	5.86	1444	32.9	14.12	1447	61.1	12.05
1446	10.27	28.11	1447	5.75	34.72	1447	3.33	32.41	1445	19.85	19.65	1448	8.41	68.64
1466	20.01	7.13	1464	8.28	11.68	1466	21.04	3.66	1466	4.3	18.01	1466	11.54	11.36
1468	3.89	20.59	1467	7.01	0.98	1468	1.25	23.51	1467	16.77	3.6	1470	0.84	6.56
1470	2.76	6.84	1469	5.67	20.05	1470	2.88	6.55	1470	2.33	12.83	1474	3.11	16.52
1492	16.09	17.51	1490	15.99	17.68	1493	15.43	17.67	1491	16	17.68	1492	15.25	17.7
1494	15.83	17.55	1492	15.08	17.78	1494	16.38	17.63	1492	14.52	17.95	1495	13.56	13.18
1503	0.95	38.67	1502	39.64	8.7	1505	23.93	22.5	1500	33.4	16.67	1504	26.55	17.19
1503	51.5	0.3	1503	9.89	30.14	1506	34.01	18.93	1503	22.39	23.79	1507	2.67	21.68
1518	10.84	21.04	1518	10.99	21.37	1520	10.99	21.39	1519	11.36	21.36	1519	10.72	21.45
1521	11.02	21.3	1519	10.48	21.5	1520	10.6	21.23	1519	10.88	21.36	1522	10.04	21.14
1545	12.27	0.15	1544	11.45	0.23	1544	11.68	0.74	1544	11.42	0.92	1545	13.96	0.26
1566	0.02	152.5	1565	0.05	152	1565	0.1	155.94	1566	0.09	149.14	1566	0.53	158.79
1599	69.35	6.4	1599	133.35	0.84	1600	53.6	7.43	1599	105.48	3.56	1600	69.91	6.8
1600	82.58	3.89	1600	6.12	12.8	1601	89.26	3.69	1600	30.02	9.56	1608	4.73	1.03
1610	0.41	6.15	1609	11.63	0.55	1608	0.41	3.15	1609	9.69	0.14	1611	61.27	2.23
1618	38.44	2.4	1619	41.6	2.31	1618	42.33	2.4	1619	50.66	1.87	1619	44.21	2.65
1619	41.96	2.55	1620	40.47	2.52	1619	43.17	2.33	1619	34.21	2.94	1620	21.44	11.98
1629	1.59	1.3	1628	0.07	4.18	1628	1.38	1.63	1629	0.09	1.87	1628	0.26	0.78

1664	0.32	1780.56	1663	1.9	1756.38	1663	7.22	1505.89	1664	1.11	1755.89	1664	0.02	1788.46
1667	31.4	28.6	1666	31.05	85.35	1667	25.36	377.43	1667	31.73	58.78	1667	40.46	27.69
3080	3.79	189.2	3084	6.4	134.73	3081	6.21	134.63	3084	6.31	131.12	3086	3.14	181.42
3085	6.63	132.1	3085	3.89	196.42	3084	3.8	185.53	3085	5.89	142.04	3087	4.12	231.43
3086	5.99	146.1	3086	5.88	86.41	3087	3.89	197.71	3086	3.73	177.61	3087	4.82	99.91
3087	3.72	178.26	3086	3.65	219.21	3088	6.1	124.92	3087	3.76	183.78	3087	5.57	95.53
3137	1.14	55.06	3136	1.07	53.99	3133	1.08	52.24	3137	1.13	53.21	3138	0.6	52.55
3139	1.11	53.02	3139	1.13	52.09	3140	1.15	56.13	3139	1.14	53.77	3140	1.07	53.86
3168	0.06	82.81	3174	0.07	81.3	3172	0.07	82.94	3174	0.07	80.68	3174	0.05	81.1
3176	0.07	81.12	3175	0.07	80.49	3176	0.08	79.99	3175	0.07	80.45	3174	0.07	79.97
3182	0.24	58.69	3185	8.72	88.16	3178	9.1	76.23	3183	10.67	72.59	3185	9.35	92.02
3182	11.35	71.87	3186	12.2	68.37	3183	9.97	70.52	3185	6.84	82.11	3185	8.87	74.89
3184	6.92	70.24	3187	0.15	57	3183	7.97	83.94	3185	9.08	71.62	3186	5.78	69.55
3185	11.92	84.23	3188	6.99	71.42	3186	0.16	56.28	3187	6.15	83.52	3188	5.41	75.26
3186	3.2	80.08	3188	4.63	73.4	3189	6.73	80.73	3190	0.15	57.8	3190	0.41	45.32
3190	0.18	56.71	3188	0.15	56.96	3191	0.15	58.41	3191	0.17	57.09	3190	0.15	56.39
3207	1.64	17.22	3208	1.42	19.68	3206	1.96	25.74	3207	1.88	25.87	3208	1.67	26.27
3209	1.14	43.27	3209	1.94	41.02	3208	1.11	55.86	3209	1.66	31.98	3211	1.12	35.55
3212	6.09	20.8	3213	5.39	37	3212	5.46	30.63	3212	4.83	48.51	3213	4.51	65.52
3213	0.54	211.59	3215	0.63	201.85	3214	0.89	175.97	3214	0.99	185.62	3216	1.48	161.59
3297	27.28	41.35	3298	26.91	40.98	3298	22.11	50.1	3298	26.03	42.78	3295	18.18	72.44
3298	21.62	43.88	3299	24.9	46.43	3302	22.19	47.11	3299	23.65	45.48	3299	27.52	40.96
3299	25.77	42.19	3299	21.86	47.97	3304	26.83	42.15	3300	23.7	46.06	3301	21.28	51.3
3301	22.6	47.57	3301	23.13	51.87	3305	26.36	40.79	3301	23.82	48.14	3311	31.71	97.62
3315	8.38	95.69	3317	8.36	93.34	3320	8.58	90.8	3318	8.91	94.96	3318	13.39	89.66
3319	8.47	94.17	3321	10	88.88	3321	8.18	91.9	3319	8.84	91.06	3320	8.85	91.85

" تأثير العوامل البنيوية على الخواص الفيزيوكيميائية والطيافية الاهتزازية للسوائل الأيونية الوظيفية، تركيب وتطبيقات. "

الملخص:

معرفة التركيب، الاستقرار الحراري، الأطياف الاهتزازية والسلوك المطابق لمركباتنا هو موضوع مهم للدراسة. الهدف من العمل المقدم في هذه الأطروحة هو دراسة تأثير الموضع النسبي البديل (الوصلة الفاصلة) لثمانية من السوائل الأيونية الوظيفية المُصنَّعة، وهي ميتا / بارا-إكسيليل المرتبطة، وأربعة من الأخرى عن طريق مضاعفة طول الفاصل، على الاستقرار الحراري، أطياف الاهتزاز والدراسات التوافقية. في الخطوة الأولى، اثنا عشر سائلا أيونيا جديدا مرتبطا ب-1-ميتيل اميدازوليوم تحتوي على الأنيونات ثنائي كلوريد $[Cl^-]_2$ ، ثاني- (سداسي فلورو فوسفات) $[PF_6^-]_2$ ، ثاني- (رباعي فلورو بورات) $[BF_4^-]_2$ و ثاني- مكرر (ثلاثي فلورو ميثيل سلفونيل أميد) $[(CF_3SO_2)_2N^-]_2$. تميزت السوائل الأيونية الوظيفية الاستئصال الوظيفية التي تم الحصول عليها عن طريق التحليل الطيفي ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ ، $^{19}F-NMR$ ، $^{31}P-NMR$ و FT-IR و FT-Raman أيضا، تم تحديد خصائصها الحرارية ومقارنتها. أكد السلوك الحراري أن الكاتيونات $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]^+$ التي تحتوي على $[(CF_3SO_2)_2N^-]_2$ أكثر حراريًا من غيرها، فهي تظهر استقرارا حراريًا جيدًا يصل إلى 490 درجة مئوية مما يجعلها مناسبة للتطبيق الحراري. في الخطوة التالية، أجريت دراسة حسابية لمطابقات $[m/p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]$ أو $[bis-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]$ عن طريق حسابات DFT مع مجموعة أساس 6-31G** ونظرية B3LYP. بالإضافة إلى ذلك، أجريت دراسات التحليل الطيفي الذبذبي بواسطة تقنيات الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ورامان (FT-Raman) والسوائل الأيونية الوظيفية، باختلاف أنيوناتها. في النهاية يتم تقديم دراسة حسابية للتفاعلات بين الأنيونات والكاتيونات. يمكن للخواص البنيوية وكذلك إدخال العلاقة الكمية بين البنية والخاصية (QSPR) زيادة التفسير والتنبؤ بالنشاط / الخاصية للمركبات العضوية الجديدة.

الكلمات المفتاحية: السوائل الأيونية - الوظيفية - الخواص - البنيوية - الاهتزازية الطيفية - الحرارية

« L'effet des paramètres structuraux sur les propriétés thermo-physiques et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques fonctionnalisés, synthèse et applications. »

Résumé:

La connaissance de la synthèse, de la stabilité thermique, des spectres vibrationnels et du comportement conformationnel de nos composés est un sujet d'étude important. L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est d'étudier l'influence de la position *méta / para* relative du substituant (espaceur de liaison) de huit liquides ioniques dicationiques fonctionnalisés (LIDFs) synthétisés, à savoir le *méta / para*-xylyle lié au bis-1-méthylimidazolium, et quatre autres LIDFs en doublant la longueur de l'espaceur de liaison, sur la stabilité thermique, les spectres vibrationnels et les études de conformation. Lors de la première étape, douze nouveaux liquides ioniques (LIDFs) bis-1-méthylimidazolium liés au xylyle, contenant les anions : dichlorure $[Cl^-]_2$, di-(bis(trifluorométhylsulfonyle) imide) $[(CF_3SO_2)_2N^-]_2$, bis (tétrafluoroborate) $[BF_4^-]_2$ et bis (hexafluorophosphate) $[PF_6^-]_2$ ont été synthétisés. Les LIs dicationiques fonctionnalisés obtenus ont été caractérisés par les spectroscopies RMN- 1H , RMN- ^{13}C , RMN- ^{19}F , RMN- ^{31}P , FT-IR et FT-Raman. De plus, leurs propriétés thermiques ont été déterminées et comparées. Le comportement thermique a confirmé que les LIs dicationiques fonctionnalisées $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]^+$ contenant l'anion $[(CF_3SO_2)_2N^-]_2$ sont plus stables thermiquement que d'autres, ils présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à 490 °C, ce qui les rend appropriés à l'application. Dans l'étape suivante, une étude théorique des conformères de $[m/p-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]$ ou $[bis-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]$, au moyen de calculs DFT avec l'ensemble de base 6-31G** et la théorie B3LYP a été réalisée. Outre, des études de spectroscopie vibrationnelle ont été menées par la technique infrarouge (FTIR) et Raman (FT-Raman) sur les LIs dicationiques fonctionnalisées, différant par leurs anions. Enfin, une analyse informatique des interactions entre anions et cations est présentée. Les paramètres structuraux ainsi que l'introduction de la relation quantitative structure-propriété (RQSP) peuvent améliorer l'interprétation et prédire l'activité / propriété de ces nouveaux composés organiques.

Mots clés : Liquides ioniques - fonctionnalisés - propriétés - structurales - spectroscopiques vibrationnelles-thermiques.

« The effect of structural parameters on the thermo-physical and spectroscopic vibrational properties of functionalized ionic liquids, synthesis and applications. »

Abstract:

The knowledge about the synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational behaviour of our compounds is an important subject of study. The objective of the work presented in this manuscript is to investigate the influence of the substituent (linkage spacer) relative *meta/para* position of eight synthesized functionalized dicationic ionic liquids (FDILs), namely *meta/para*-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ILs, and four other DILs by doubling the length of the spacer, on thermal stability, vibrational spectra and conformational studies. In the first step, twelve new xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids (FDILs) containing the dichloride $[Cl^-]_2$, bis-(hexafluorophosphate); $[PF_6^-]_2$, bis-(tetrafluoroborate); $[BF_4^-]_2$ and di-(bis(trifluoromethylsulfonyle) Imide); $[(CF_3SO_2)_2N^-]_2$ anions were synthesized. The obtained functionalized dicationic ILs were characterized by ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$, $^{19}F-NMR$, $^{31}P-NMR$, FT-IR and FT-Raman spectroscopies. Also, their thermal properties were determined and compared. The thermal behavior confirmed that $[m-C_6H_4(CH_2ImMe)_2]^+$ dicationic FILs containing $[(CF_3SO_2)_2N^-]_2$ are more thermally stable than others, they show a good thermal stability up to 490 °C which makes them suitable for thermal application. In the next step, a theoretical study of the conformers of *m/p* or *bis*- C_6H_4 $[(CH_2ImMe)_2]$, by means of DFT calculations with the 6-31G** basis set and the B3LYP theory was performed. Additionally, vibrational spectroscopy studies were conducted by infrared (FTIR) and Raman (FT-Raman) technics on the functionalized dicationic ILs, differing for their anions. Finally a computational investigation of the interactions between anions and cations is presented. The structural parameters as well as the introduction of the quantitative structure- property relationship (QSPR) can increase the interpretation and predict the activity / property for new organic compounds.

Keywords: Ionic liquids- functionalized - structural-thermal-vibrational spectroscopic- properties.