

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des Sciences

Département de Chimie



MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Spécialité : Matériaux Organiques

Thème :

Etude des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et diélectriques des liquides ioniques à base d'imidazolium

Présenté par

Redha OMEIRI & Halima TAHI

Soutenu le : 06 /06 /2017 devant le jury composé de :

M^r: BRAHIM	Houari	Maître de conférences classe A	Président
M^r: BENAÏSSA	Tahar	Maître de conférences classe A	Examineur
M^{elle}: MOSTEFAI	Asmâa	Maître de conférences classe A	Examinatrice
M^r: HADDAD	Boumediene	Maître de conférences classe A	Encadreur

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de génie des procédés à l'université Dr. Moulay Tahar- de Saida.

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu pour nous avoir mené jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

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

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Mr, BRAHIM Houari Maître de conférences à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, qui nous fait l'honneur de présider ce jury.

On adresse nos plus vifs remerciements à Monsieur BENAÏSSA Tahar Maître de conférences à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida. Merci d'accepter nos remerciements pour votre participation mais aussi pour tout ce que vous nous avoir apporté lors de nos débuts en Licence et en Master ORGA...

Tous nos remerciements également à Melle MOSTEFAI Asma, Maître de conférences à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour le temps consacré à la participation à ce jury.

On n'oubliera pas Mr. BOUMEDIENE Mostefa, doctorant à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, qui nous a chaleureusement accueilli dans son laboratoire (PFE) comme responsable, et qui par sa disponibilité et sa bonne humeur nous a permis de travailler dans une ambiance joyeuse et conviviale, a vrai dire : un grand merci cher futur enseignant.

Nous tenons également à remercier Mme MIMANE Goussem, Maître de conférences à l'université de Sidi Bel Abbes, qui grâce à sa collaboration, nous a permis de réaliser les mesures IR des liquides ioniques.

Nos sincères remerciements à toute l'équipe de LSCT de l'université Tiaret pour son appui technique dans les mesures diélectriques. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect et de toutes nos gratitude. Enfin, un grand merci :

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

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisé sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

R. Omieri

H. Tah

Sommaire

Chapitre I : Etude bibliographique sur les liquides ioniques

Introduction générale	01
1-Introduction	03
2-Définition	03
3- Historique des liquides ioniques	04
4- Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	05
5- Synthèses des liquides ioniques	06
5-1 -Réaction de quaternisation du noyau imidazole	06
5-2- Réaction d'échange de l'anion	07
6-Purification et pureté	09
7-Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	09
7-1-Viscosité	10
7-2-Température de fusion	10
7-3-Densité	11
7-4-Solubilité	11
7-5-Stabilité thermique	12
7-6-Toxicité et dangerosité	12
8-Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	13
8-1-Conductivité	13
2-Stabilité électrochimique	13
9- Les applications	14
9-1- Liquides ioniques en synthèse organique	14
9-1-1-Réaction de Diels –Alder	15
9-1-2-Réaction d'hydrogénation	15
9-2- Applications dans le domaine des procédés de séparation	15
9-3- Applications en électrochimie	16
Conclusion	18
Références	
Chapitre II : L'art de spectroscopie des liquides ioniques	19
Chapitre III : Techniques expérimentales	
Introduction	26
I- Synthèse des liquides ioniques (réactions de quaternisation)	26
I.1-Chlorure de 1-butylimidazolium [C ₄ IM ⁺][Cl ⁻]	26
1-Mode opératoire	26
2-Réaction	27
I.2-Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [C ₄ MIM ⁺][Cl ⁻]	27
1-Mode opératoire	27
2-Réaction	27
I.3- Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	27
1-Mode opératoire	27
2-Réaction	28
I.4-Bromure de 1-heptyl-3- méthylimidazolium [C ₇ MIM ⁺][Br ⁻]	28
1-Mode opératoire	28
2-Réaction	28
II. Les détails de spectres ¹ H - ¹³ C	29
III.Méthodes de caractérisation	30
III.1-Conditions d'analyses et appareillage utilisés	30
III.1.1-Caractéristique physique	30

III.1.2-Spectromètre IR	30
III.1.3-Les mesures de relaxation diélectriques	31
III.1.3.2-Principe	32
IV. Résultats et discussions	33
IV.1- Mesure spectroscopie IR	33
IV.1.1-Les spectres IR de l'imidazole [IM] et le 1-méthylimidazole [MIM]	34
-Région 650-1000 cm^{-1}	35
-Région 1000-1700 cm^{-1}	37
-Région 2700-3200 cm^{-1}	38
IV.1.2-Les spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium [C_4IM^+][Cl^-] et de 1-butyl-3-méthylimidazolium [C_4MIM^+][Cl^-]	39
-Région 650-1000 cm^{-1}	41
-Région 1000-1700 cm^{-1}	42
-Région 2700-3200 cm^{-1}	43
IV.1.3-Les spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-] et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C_7MIM^+][Br^-]	45
-Région 650-1000 cm^{-1}	47
-Région 1000-1700 cm^{-1}	48
-Région 2700-3200 cm^{-1}	48
IV.2-Relation structure-propriétés	50
V. Réponse diélectrique dans les liquides ioniques	52
V.1-L'évolution de la conductivité en fonction de la température de [C_4IM^+][Cl^-]	52
V.2-L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour le [C_4IM^+][Cl^-]	54
V.3-L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique pour le [C_4MIM^+][Cl^-]	57
V.4-L'évolution de la conductivité en fonction de la température de [C_5MIM^+][Br^-] et de [C_7MIM^+][Br^-]	58
V.5-L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température de [C_5MIM^+][Br^-] et de [C_7MIM^+][Br^-]	59
V.6-Etude comparative	60
V.6.1-L'effet de la longueur de chaîne alkyle	60
Références	
Conclusion générale	62
Annexe	64

Liste des figures

Figure (I.1): Diverses applications des liquides ioniques.

Figure (II.1) : Spectre IR de $[C_nC_1IM^+][TFSI^-]$ ($n=2-12$) avec des fréquences vibrationnelles d'élongations $C^{2,4,5}-H$ dans la région $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ d'après [4].

Figure (III.1) : Le montage à reflux pour la synthèse du chlorure de 1-butylimidazolium.

Figure (III.2): Appareil de spectromètre I.R

Figure(III.3) : Impédance mètre GWINSTEK, LCR-821 (LSCT).

Figure(III.4) : Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.

Figure (III.5) : Spectre IR d'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM].

Figure (III.5.1) : Spectre IR de l'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM] dans la région $650-1000\text{ (cm}^{-1})$.

Figure (III.5.2): Spectre IR de l'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM] dans la région $1000-1700\text{ (cm}^{-1})$.

Figure (III.5.3): Spectres IR de l'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM] Dans la région $2700-3200\text{ (cm}^{-1})$.

Figure (III.4) : Spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium $[C_4IM^+][Cl^-]$ et de 1-butyl-3- méthylimidazolium $[BMIM^+][Cl^-]$.

Figure (III.6.1): Spectre IR de chlorure de 1-butylimidazolium $[BIM^+][Cl^-]$ et de chlorure de 1-butyl- 3-méthylimidazolium $[BMIM^+][Cl^-]$ dans la région $650-1000\text{ cm}^{-1}$

Figure (III.6.2): Spectre IR de chlorure de 1-butylimidazolium $[BIM^+][Cl^-]$ et de chlorure de 1-butyl- 3-méthylimidazolium $[BMIM^+][Cl^-]$ dans la région $1000-1700\text{ (cm}^{-1})$

Figure (III.6.3): spectre IR de chlorure de 1-butylimidazolium $[BIM^+][Cl^-]$ et de chlorure de 1-butyl- 3-méthylimidazolium $[BMIM^+][Cl^-]$ dans la région $2700-3200\text{ (cm}^{-1})$

Figure (III.6-4): La superposition du spectre IR dans la région $3000-3200\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.7): Spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[C_5MIM^+][Br^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[C_7MIM^+][Br^-]$.

Figure (III.7.1): Spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[C_5MIM^+][Br^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[C_7MIM^+][Br^-]$ dans la région $650-1000\text{ cm}^{-1}$

Figure (III.7.2): Spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[C_5MIM^+][Br^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[C_7MIM^+][Br^-]$ dans la région $1000-1700\text{ (cm}^{-1})$.

Figure (III.7.3): IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[C_5MIM^+][Br^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[C_7MIM^+][Br^-]$ dans la région $2700-3200\text{ cm}^{-1}$.

Figure (III.7.4): La superposition du spectre IR dans la région $2700-3200\text{ cm}^{-1}$.

Figure(III.8) : L'imidazole.

Figure(III.9) : 1-méthylimidazole.

Figure (III.10): Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$.

Figure (III.11): Variation de la conductivité ($\log \sigma$) en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$.

Figure (III.12): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$.

Figure (III.13): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Figure (III.14): Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Figure (III.15): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Figure (III.16) ; Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$ et pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$.

Figure (III.17): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$ et pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$.

Figure (III.18): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 1(KHz) pour les quatre liquides ioniques.

Figure (III.19) : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$.

Figure (III.20) : Variation de la conductivité de ($\log \sigma$) en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$.

Figure (III.21): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 100 (Hz) pour les quatre liquides ioniques.

Figure (III.22): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 500 (Hz) pour les quatre liquides ioniques.

Figure (III.23): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 10(KHz) pour les quatre liquides ioniques.

Figure (III.24): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 100(KHz) pour les quatre liquides ioniques.

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma (I.1): Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.

Schéma (I.2) : Schéma représentatif de l'imidazolium.

Schéma (I.3) : Réaction de protonation de l'imidazole.

Schéma (I.4) : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.

Schéma (I.5) : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

Schéma (I.6) : Réaction d'échange de l'anion.

Chapitre II

Schéma (II.1): Structure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-éthyl-2,3-méthylimidazolium.

Schéma (II.2) : La position de l'anion proposé de (a) $[\text{BF}_4^-]$ autour de $[\text{BMIM}^+]$ et (b) $[\Gamma^-]$ autour de $[\text{BMIM}^+]$.

Schéma (II.3) : Structure des liquides ioniques différents longueur des chaînes latérales.

Schéma (II.4) : Synthèse générale de $[\text{1-MPrIM}^+][\Gamma^-]$ et $[\text{1,2-DMPPrIM}^+][\Gamma^-]$ et numérotation des atomes.

Schéma (II.5) : L'interaction cation-anion dans les deux liquides ioniques synthétisés.

Chapitre III

Schéma (III.1): Protocole de Synthèse du chlorure de 1-butylimidazolium.

Schéma(III.2): Protocole de Synthèse du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

Schéma(III.3): Protocole de Synthèse du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium.

Schéma (III.4): Protocole de Synthèse de bromure 1-méthyl-3-heptyl imidazolium.

Schéma (III.5): Structures des molécules du l'imidazole $[\text{IM}]$ et le 1-méthylimidazole $[\text{MIM}]$.

Schéma (III.6): Structure du chlorure de 1-butylimidazolium $[\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-]$ et de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$.

Schéma (III.7): Structures du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$.

Schéma(III.8) : Schéma explicatif des types d'interactions dans les agrégats des deux ILs.

Liste des tableaux

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

Tableau (II.1) : Température de fusion et viscosité dynamique des liquides ioniques 1et 2.

Tableau (II.2) : les propriétés thermiques des liquides ioniques [EtOHMIM⁺] [HSO₄⁻] et [EtOHMIM⁺] [Cl⁻].

Tableau (III.1): caractéristiques des ILs que nous avons synthétisé.

Tableau (III.2) : Fréquences Vibrationnelles et tâches assignées d'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM]

Tableau (III.3): Fréquences Vibrationnelles et tâches assignées du chlorure de 1-butyl imidazolium [BIM⁺] [Cl⁻] et du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM⁺][Cl⁻].

Tableau (III.4) : Fréquences Vibrationnelles et tâches assignées du bromure de 1-pentyl-3- méthylimidazolium et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium.

Introduction générale

L'industrie chimique est de plus en plus montrée du doigt pour sa participation à la pollution environnementale et à l'effet de serre. Elle utilise notamment une chimie pleine en solvants organiques. La plupart de ces solvants organiques sont toxiques et cancérigènes, et certains sont inflammables et dangereux à transporter et à manipuler. Les chimistes recherchent des solvants de remplacement, qui seraient aussi efficaces que les solvants organiques, et qui n'en auraient pas les mêmes inconvénients. Ils ont découvert une nouvelle classe de solvants, moins polluants et moins volatils: « les liquides ioniques ». Ces nouveaux solvants suscitent beaucoup d'intérêt à la fois par leur sûreté d'emploi et par les possibilités nouvelles qu'ils apportent en synthèse.

D'autres termes, ces composés possèdent un caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés physico chimiques sont remarquables. Parmi ces propriétés, on peut citer leur stabilité thermique, leur pression de vapeur négligeable et leur ininflammabilité.

Dans un domaine tout à fait différent de la chimie organique et l'électrochimie, celui de la spectroscopie vibrationnelle et diélectrique, on trouvera des excellentes études sur ces composés, écrites par un des pères de ces nouveaux matériaux.

En 2011, Koichi Fumino, l'un des pionniers dans le domaine de la spectroscopie des liquides ioniques à écrit dans le journal de Physical Chemistry Chemical Physics « Do hydrogen bonds exist in these Coulomb fluids? To what extent do hydrogen bonds contribute to the overall interaction between anions and cations? And finally, are hydrogen bonds important for the physical properties of ionic liquids? Dans ce contexte, que s'inscrit notre l'objectif.

L'investigation des liquides ioniques par spectroscopie vibrationnelle est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux interactions qui ont lieu entre les cations et les anions qui les composent.

Le but de travail que nous proposons est de synthétiser une série des sels ioniques, afin d'étudier les interactions à l'échelle moléculaire entre le cation et l'anion par des méthodes spectroscopiques tels que la spectroscopie Infrarouge (IR) et la spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS).

Dans un autre volet, l'analyse de ces liquides ioniques par la spectroscopie Infrarouge (IR) nous a permis d'estimer les interactions qui existent dans ces milieux et de

donner une image assez claire sur l'architecture de ces composés à l'échelle moléculaire ainsi que les paramètres qui maîtrisent son état d'existence ! (liquide ou solide), on pense que tout le monde en dehors de cette spécialité pense que ces milieux sont totalement dissociés et liquides.

Pour cette raison, notre méthodologie consiste à modifier la structure de ces liquides ioniques par variation de la nature de l'anion, du cation ou de la chaîne alkyle, afin de déterminer l'origine des effets significatifs sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

Le travail réalisé, outre l'introduction générale, se divise en trois chapitres dont le premier nous présentons une étude bibliographique sur les liquides ioniques, on discutant leurs différentes propriétés et leurs applications, dans le deuxième chapitre afin de mieux comprendre les différentes propriétés spectroscopiques, nous allons présenter quelques travaux dans ce domaine, Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale (synthèse des liquides ioniques), suivie d'une interprétation des résultats obtenus suite à une caractérisation des produits étudiés et l'étude des propriétés diélectriques.

Enfin, la conclusion résume notre travail, qui ouvre des perspectives vers l'investigation des autres liquides ioniques.

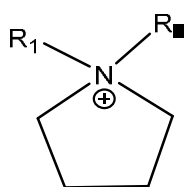
1-Introduction

Les liquides ioniques à une température ambiante (RTILs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [01,02]. C'est pour cela, les ILs ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [03,04]. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [05]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques ou inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées.

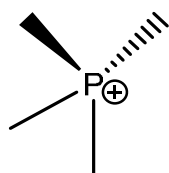
2-Définition

Les liquides ioniques (ILs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante », ces différentes appellations sont liées à leurs propriétés différentiant des sels fondus classiques comme le **NaCl**, telles que leurs capacités à jouer le rôle de solvant à température ambiante ou leurs fortes interactions intermoléculaires [6].

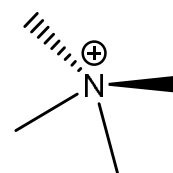
Les ILs sont constitués d'un cation souvent organique et un anion organique ou inorganique, généralement les cations sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de système aromatique comme : Alkylpyrrolidiniums [7], alkylpyridiniums [8,9] et l'imidazolium [10].



Pyrrolidinium



phosphonium



ammonium

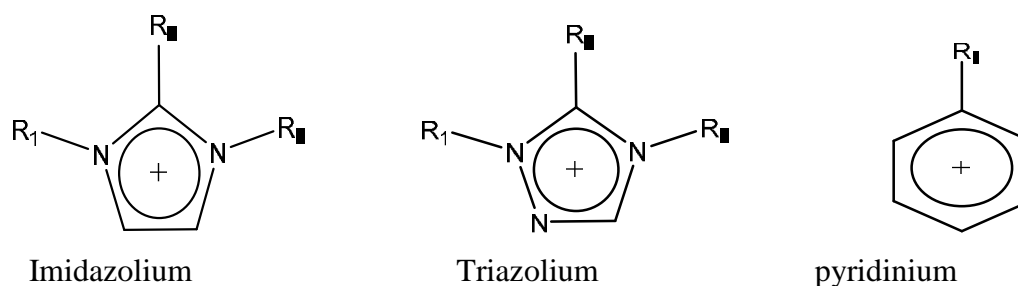


Schéma (I.1) : Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.

Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme (F^-) , (Cl^-) , (I^-) et (Br^-) ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme : (BF_4^-) , (PF_6^-) , (SCN^-) , (SO_4^{2-}) , (NO_3^-) , on trouve aussi les anions organiques comme : $(CF_3SO_3^-)$, $(C_4F_9SO_3^-)$, $(CH_3SO_3^-)$, $(C_6H_5SO_3^-)$ [11,12].

3-Historique des liquides ioniques

Le premier liquide ionique a été synthétisé en 1914 est le nitrate d'éthylammonium $[C_2H_5NH_3][NO_3]$, durant la première guerre mondiale en cherchant de nouveaux explosifs par **Walden et al** [13], les scientifiques n'ont pas donné assez d'importance à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître les ILs fut déposé. Dans le domaine de l'électrochimie, la première synthèse de ILs à base d'anions chloroaluminates permettant l'électro-dépôt à basse température de l'aluminium est mise au point par **Hurley et al.** en 1951 [14]. Les chloroaluminates constituent la première génération de ILs. Durant les années 1970 et 1980, ces ILs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des ILs stables à l'air, qui soient simples à préparer et sans précautions particulières. La préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions, est publiée en 1992 par **Wilkes et al** [15].

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux ILs a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux ILs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un très grand nombre de ILs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc...) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des

solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces nouveaux solvants allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [16,17,18].

4-Nomenclature et acronymes des ILs

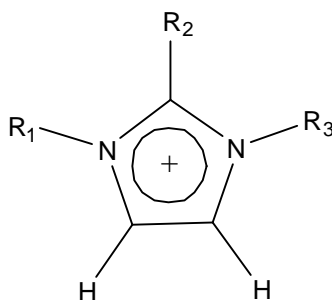


Schéma (I.2) : Schéma représentatif imidazolium.

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

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

5-Synthèses des liquides ioniques

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

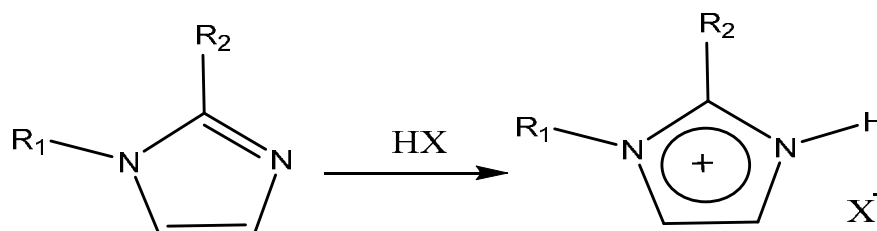
La synthèse de ces ILs s'effectue en deux étapes :

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

5-1-Réaction de quaternisation du noyau imidazole

D'après la littérature organique, la préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

ü La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3. [16,19]

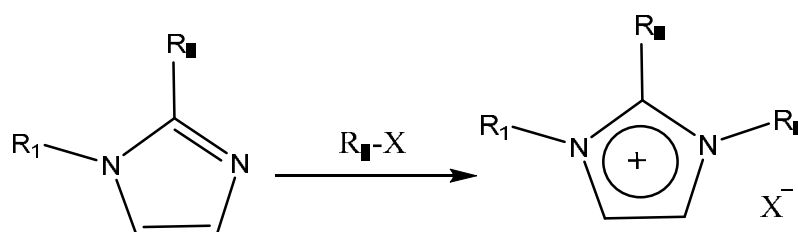


R_1 et R_2 = alkyl, H

$X = Cl, NO_3$

Schéma (I.3) : Réaction de protonation de l'imidazole.

ü La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [16,19]. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [20 ,21], des ultrasons [22] ou en opérant sous pression.



R_1, R_2 et R_3 = alkyl, H

$X = Cl, Br, I, OTf, OTs$

Schéma (I.4) : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcane par l'imidazole.

La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : $Cl > Br > I$, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant

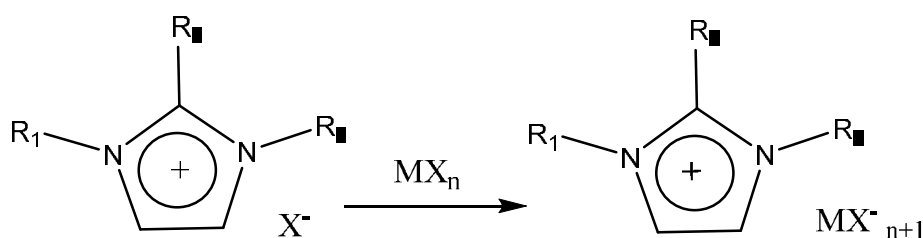
mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voire hydrolysable des réactifs et des produits.

En fin de réaction, on procède à une décantation afin d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible [16,19].

5-2-Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

ü Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [16, 19, 23,24].



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

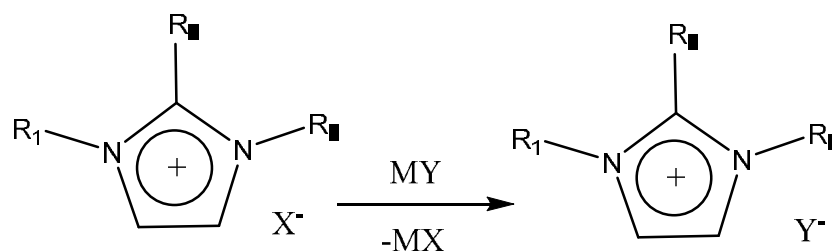
$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

$\text{M} = \text{Al, Cu, Sn, Fe, Zn}$

Schéma (I.5) : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

ü Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre Sel inorganique [16,19].



$R_1, R_2 \text{ et } R_3 = \text{alkyl}$ $X = \text{Cl, Br, I}$ $MY = \text{LiNTf}_2, \text{NaOTf, NaPF}_6, \text{NaBF}_4$

Schéma (I.6) : Réaction d'échange de l'anion.

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

Les ILs obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

6-Purification et pureté des liquides ioniques

Des travaux ont été effectués pour une synthèse très pure, ces derniers ont montré que la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des ILs [25,26], et la réactivité des systèmes catalytiques [27,28]. Donc la pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications.

La purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères parce que les LIs sont très peu volatils [29], et même par chromatographie la purification est également délicate dans la mesure où les ILs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [30]. Donc pour limiter autant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des ILs.

Il existe plusieurs possibilités pour mesurer la quantité d'eau présente dans les ILs par dosage Karl- Fischer, [31] par spectroscopie infrarouge, [32] par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [33] ou par électrophorèse capillaire [34].

La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [35].

7-Propriétés physico-chimiques des LIs

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur.

Les premiers travaux sur les propriétés des ILs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés électrochimiques [36, 37,38]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [39]. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

7-1-Viscosité

Généralement, La viscosité des ILs est deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. La viscosité des ILs est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [40]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals [34,41] plus fortes. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. La délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des ILs constitués de l'anion Tf_2N^- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, **MacFarlane et al.** ont synthétisé une nouvelle famille de ILs constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [42]. Le liquide ionique $[\text{EMIM}^+][\text{DCA}^-]$ présente une viscosité à 25 °C de 21 mPa.s, à une température ambiante permettant son utilisation dans des procédés.

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

7-2-Température de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corréliser avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [43].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. **Holbrey et al. [44], Visser et al. [45] et Chun et al. [46]** ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyles supérieures à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène [47].

7-3-Densité :

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Dans le cas des ILs alkylimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [41]. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{CO}^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité [37].

7-4- Solubilité:

Les cations ou les anions dictent les propriétés de solubilité des liquides ioniques qui peuvent être totalement différentes en variant l'un ou l'autre des cations ou les anions [48].

Les liquides ioniques se comportent comme un solvant non polaire avec les solutés non polaires et de façon polaire avec les solutés polaires [49,50]. Ils constituent de bons solvants pour une grande quantité de composés organiques, inorganiques et polymériques et sont non miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques interagissent principalement avec les solutés via des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les liquides ioniques mais ce n'est pas le cas des forces dipolaires.

La miscibilité de liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante car tous les liquides ioniques décrits à ce jour sont hygroscopiques. Si certains se mélangent avec de l'eau dans toutes les proportions, d'autres se saturent et forment ensuite deux couches. Ce problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation il joue un effet secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique [51].

Si ces derniers ont un constant diélectrique élevé, de nombreux liquides ioniques sont totalement miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques sont en général non miscible avec les solvants organiques non polaires comme l'hexane, le toluène ou le diéthyléther à cause de leur constante diélectrique faible.

7-5-Stabilité thermique:

La température maximale d'utilisation de IL est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décompositions supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [52]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [53]. La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

7-6- Toxicité et dangerosité

La toxicité des ILs est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [26]. **Thuy Pham et al.** ont répertorié toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques [54]. Il en ressort plusieurs conclusions. La toxicité des ILs constitués du cation alkyimidazolium 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 ILs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement.

8-Propriété électrochimique des liquides ioniques

8-1-Conductivité:

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Dans le cas des liquides ioniques, elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros [55]:

Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est controversée. Par ailleurs, la conductivité ionique apparaît fortement corrélée à la viscosité [56]. Enfin, la conductivité augmente avec la température et ces variations peuvent suivre une loi d'Arrhenius, mais ceci est loin d'être toujours vérifié. Ainsi, selon plusieurs auteurs, $[\text{EMIM}^+][\text{BF}_4^-]$ suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius [57].

Dans ce dernier cas, la loi de Vogel-Tammam-Fulcher est employée avec succès [58]. La conductivité sera d'autant plus importante que la dissociation entre le cation et l'anion sera plus marquée. Ce sont donc les liquides ioniques possédant les interactions intermoléculaires les plus faibles qui seront les plus conducteurs

8-2- Stabilité électrochimique:

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium [59].

Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [60]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [61].

Cependant, **Bonhôte** en 1996 ainsi que **MacFarlane et al.** en 1998 [62,63] montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la

famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. [63] Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : [EMIM⁺][NTf₂⁻] : 4,1V et [EMMIM⁺][NTf₂⁻] : 4,7V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures < BF₄⁻ < PF₆⁻ < CF₃SO₃⁻ < Tf₂N⁻, mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimes.

Enfin, notons que l'ordre de stabilité anodique obtenu pour des tétraalkyloniums (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent [63].

9-Les applications des liquides ioniques

Depuis une dizaine d'années, les liquides ioniques ou sels fondus représentent un domaine en plein essor pour leurs applications en synthèse organique, en catalyse, comme phase stationnaire ou encore électrolytes suivant les domaines d'application. ...etc. Un tel engouement est dû au fait que les liquides ioniques sont thermiquement stables, électrochimiquement inertes dans une large gamme de potentiel et surtout ne présentent pas de tension vapeur. Les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications

9-1-Liquides ioniques en synthèse organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [64,65].

D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régio-sélectivité par rapport aux solvants organiques.

D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental).

9-1-1-Réaction de Diels Alder

La réaction de Diels – Alder est l'une des réactions de condensation carbone – carbone les plus utilisées en chimie organique. Récemment, les liquides ioniques ont été évalués en tant que nouveaux solvants pour ce type de réaction. **Chiappe et al.** Rapportent dans leur revue que les phénomènes dus aux liquides ioniques qui influencent la réaction sont encore controversés [64]. Un effet solvophile capable de générer une « pression interne » qui va dans le sens d'une association des réactifs dans une cavité du solvant, a été évoqué par **Early et al.** et **Debreul et al.** Pour expliquer l'aspect cinétique et stéréochimique de cette réaction [65,66]. La réaction réalisée dans les liquides ioniques est un peu plus rapide que dans l'eau et beaucoup plus rapide que dans les solvants organiques, mais l'ajout d'un acide de Lewis permet une amélioration de la rapidité et de la sélectivité de la réaction. Avec cette propriété, **Lee et al.** ont mis en évidence l'intérêt des liquides ioniques chloroaluminate dans ce type de réactions [67]. Plus récemment, **Aggarwal et al.** ont montré l'importance de la force de la liaison hydrogène anion – cation du liquide ionique sur la cinétique et la régio-sélectivité en évaluant plusieurs liquides ioniques [68].

9-1-2-Réaction d'hydrogénation

L'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène est la réaction catalytique d'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone par transition d'un complexe métallique. Cependant, la séparation des produits et des réactifs reste problématique. **Chauvin** (Prix Nobel 2005) **et al.** ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides ioniques à isoler le catalyseur [69]. De nombreuses études ont montré que l'utilisation des liquides ioniques améliorerait les rendements et la sélectivité de ce type de réactions [70].

9-2-Applications dans le domaine des procédés de séparation :

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives [71,72 ,73].

L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu avancée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années. Enfin, une application des liquides ioniques comme matrice en spectrométrie de masse MALDI – TOF a été récemment étudiée.

9-3-Applications en électrochimie:

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électroactivité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...) [64,65].

Pour exemple, les chercheurs ont montré, que les batteries aux ions Li^+ , qui constituent un axe très important des batteries rechargeables, avec des liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettent d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel. De plus, leurs domaines d'électroactivité peuvent atteindre 4,5 V comparée à 1,2 V pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.

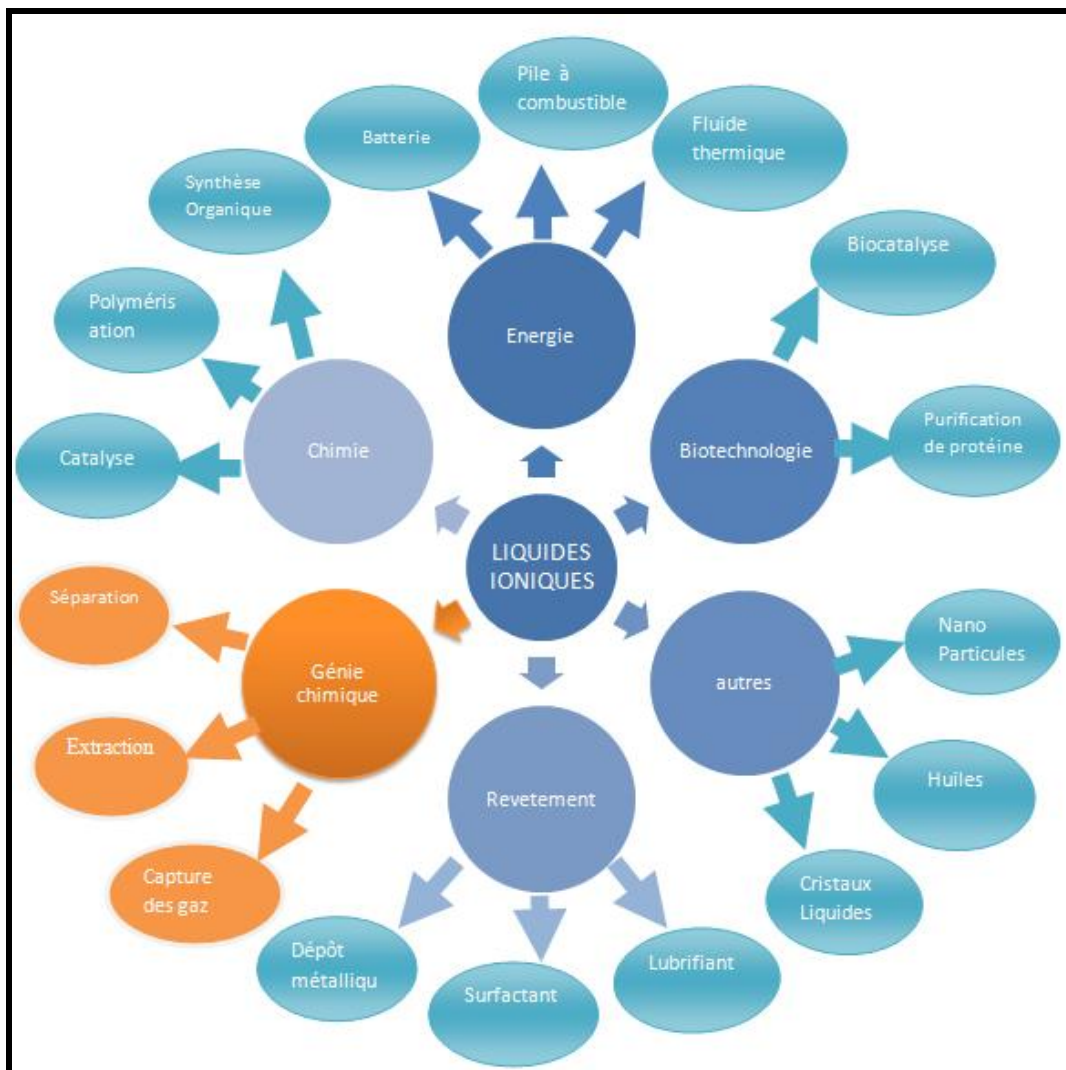


Figure (I.1): Diverses applications des liquides ioniques.

Conclusion

Le grand manque de connaissances accumulées sur les propriétés de ces nouveaux composés, laisse des lacunes sur les avantages de ces derniers par rapport aux solvants organiques traditionnels dont les propriétés peuvent être aussi bien rationalisées. Leurs propriétés, telles que détaillées dans ce chapitre, font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités de laboratoire. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

Devant l'intérêt de ces composés, il nous a semblé intéressant de synthétiser quelques liquides ioniques de dérivés imidazolium avec différents cation et anions afin de maîtriser leurs propriétés vibrationnelles et diélectrique. Ces propriétés sont très intéressantes du point de vue d'application pour un domaine bien spécifié. Dans notre travail trois points seront abordés :

- La synthèse des liquides ioniques au niveau du laboratoire de génie des procédés.
- L'étude de leurs propriétés vibrationnelles par la spectroscopie Infrarouge (IR).
- L'étude de leurs propriétés diélectriques par la spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS).

- [01] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [02] Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In *Green Solvents II* (pp. 1-32). Springer Netherlands.
- [03] Seddon, K. R., & Rogers, R. D. (2005). *Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities*. American Chemical Society.
- [04] Han, X., & Armstrong, D. W. (2007). Ionic liquids in separations. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1079-1086.
- [05] 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.
- [06] Traore, Y. (2012). *Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [07] 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.
- [08] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [09] 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.
- [10] 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.
- [11] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, (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*, vol. 61, no 12, p. 1306–1311.
- [12] Kwong, W. K., & Moran, N. A. (2015). Evolution of host specialization in gut microbes: the bee gut as a model. *Gut microbes*, 6(3), 214-220.
- [13] Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 8, 405-422.

- [14] 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.
- [15] Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965-967.
- [16] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [17] Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(21), 2459-2477.
- [18] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [19] Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids--solvents of the future?. *Science*, 302(5646), 792-793.
- [20] Deetlefs, M., & Seddon, K. R. (2003). Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. *Green Chemistry*, 5(2), 181-186.
- [21] Namboodiri, V. V., & Varma, R. S. (2002). An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves. *Tetrahedron Letters*, 43(31), 5381-5383.
- [22] 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.
- [23] Lecocq, V., Graille, A., Santini, C. C., Baudouin, A., Chauvin, Y., Basset, J. M., ... & Fenet, B. (2005). Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂. *New journal of chemistry*, 29(5), 700-706.
- [24] Abbott, A. (1993). Electrochemistry in media of low dielectric constant. *Chemical Society Reviews*, 22(6), 435-440.
- [25] Dyson, P. J., Laurency, G., Ohlin, C. A., Vallance, J., & Welton, T. (2003). Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation. *Chemical Communications*, (19), 2418-2419.
- [26] 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.

- [27] Dagueneat, 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.
- [28] Magna, L., Chauvin, Y., Niccolai, G. P., & Basset, J. M. (2003). The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*, 22(22), 4418-4425.
- [29] Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., ... & Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831-834.
- [30] Stepnowski, P., Nichthaus, J., Mroziak, W., & Buszewski, B. (2006). Usefulness of π ... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(8), 1483-1491.
- [31] 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.
- [32] L 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.
- [33] Billard, I., Moutiers, G., Labet, A., El Azzi, A., Gaillard, C., Mariet, C., & Lützenkirchen, K. (2003). Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic chemistry*, 42(5), 1726-1733.
- [34] 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.
- [35] Holbrey, J. D., Seddon, K. R., & Wareing, R. (2001). A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, 3(1), 33-36.
- [36] Bonhôte, P., Dias, A. P., Armand, M., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 37(1), 166-166.

- [37] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108(1), 206-237.
- [41] Mizuuchi, H., Jaitely, V., Murdan, S., & Florence, A. T. (2008). Room temperature ionic liquids and their mixtures: potential pharmaceutical solvents. *European journal of pharmaceutical sciences*, 33(4), 326-331.
- [42] 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.
- [43] Vyazovkin, S. (1996). A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2), 95-101.
- [44] Holbrey, J. D., Seddon, K. R., & Wareing, R. (2001). A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, 3(1), 33-36.
- [45] Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T., & Rogers, R. D. (2000). Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3596-3604.
- [46] Chun, S., Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2001). Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Analytical Chemistry*, 73(15), 3737-3741.
- [47] 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.

- [48] 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.
- [49] Jun-Ling, Z., Xiao-gang, Z., Fang, X., & Feng-Ping, H. (2005). Effect of polar solvent acetonitrile on the electrochemical behavior of polyaniline in ionic liquid electrolytes. *Journal of colloid and interface science*, 287(1), 67-71.
- [50] Wang, S., Jacquemin, J., Husson, P., Hardacre, C., & Gomes, M. F. C. (2009). Liquid-liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(11), 1206-1214.
- [51] Fortunato, R., Afonso, C. A., Reis, M. A. M., & Crespo, J. G. (2004). Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science*, 242(1), 197-209.
- [52] Bonhôte, P., Dias, A. P., Armand, M., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 37(1), 166-166.
- [53] Amyes, T. L., Diver, S. T., Richard, J. P., Rivas, F. M., & Toth, K. (2004). Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pK_a of imidazolium cations in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13), 4366-4374.
- [54] 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.
- [55] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060.
- [56] Rae, D. J. (2002). Use of spray oils with synthetic insecticides, acaricides and fungicides. *Spray oils beyond 2000*, 248-266.
- [57] Krause, C., Sangoro, J. R., Iacob, C., & Kremer, F. (2009). Charge transport and dipolar relaxations in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(1), 382-386.
- [58] 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.

- [59] Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2004). Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compounds in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of ICl₂. *The Journal of organic chemistry*, 69(18), 6059-6064.
- [60] Cao, Z., & Shen, G. (2007). Theoretical study on ionic liquid based on 1-ethyl-3-methyl-imidazolium cation and hexafluorophosphate or tetrafluoroborate. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16(4), 428-436.
- [61] Matsumoto, H., Yanagida, M., Tanimoto, K., Nomura, M., Kitagawa, Y., & Miyazaki, Y. (2000). Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Chemistry Letters*, 29(8), 922-923.
- [62] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [63] Golding, J. J., MacFarlane, D. R., Spiccia, L., Forsyth, M., Skelton, B. W., & White, A. H. (1998). Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. *Chemical communications*, (15), 1593-1594.
- [64] Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, 419-437.
- [65] Earle, M. J., McCormac, P. B., & Seddon, K. R. (1999). Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. *Green Chemistry*, 1(1), 23-25.
- [66] Dubreuil, J. F., & Bazureau, J. P. (2000). Rate accelerations of 1, 3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 41(38), 7351-7355.
- [67] Lee, C. W. (1999). Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement. *Tetrahedron letters*, 40(13), 2461-2464.
- [68] Aggarwal, A., Lancaster, N. L., Sethi, A. R., & Welton, T. (2002). The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 4(5), 517-520.
- [69] Aggarwal, A., Lancaster, N. L., Sethi, A. R., & Welton, T. (2002). The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels–Alder reactions in room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 4(5), 517-520.
- [70] Monteiro, A. L., Zinn, F. K., de Souza, R. F., & Dupont, J. (1997). Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Ru-BINAP complex in 1-n-

butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt. *Tetrahedron: Asymmetry*, 8(2), 177-179.

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

[72] Liu.J., Jiang. G, AAKE Jönsson. J, (2005) Application of ionic liquids in analytical chemistry », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, no 1, p. 20–27,.

[73] Anderson .J. L, Armstrong. D. W, Wei.G.T, (2006), Ionic liquids in analytical chemistry

Analytical Chemistry, vol. 78, no 9, p. 2892–2902,.

Introduction

La spectroscopie vibrationnelle est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements des interactions existant dans ces matériaux. En fait, elle permet d'observer tous les types des liaisons présentes dans ces molécules. Cette technique n'est pas faite juste pour l'assignement ou trouver une telle fonction, par contre, la compréhension de leur intérêt est très indispensable. Nous présenterons ci-après les travaux les plus importantes.

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

Dans une publication apparue en 2008, dans un journal le plus reconnu dans le monde (Angewandte Chemie). Une des récentes analyses en spectroscopie IR sur les ILs a été effectuée par **Fumino et al [1]**. Cet auteur est cité déjà précédemment dans notre introduction.

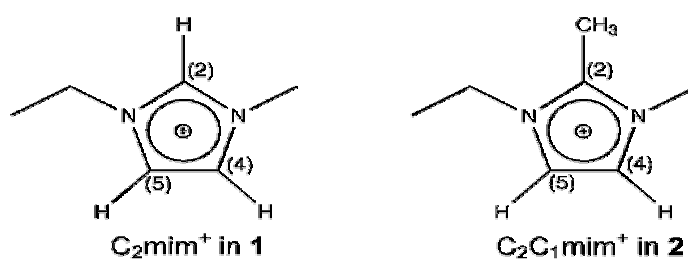


Schéma (II.1): Structure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-éthyl-2,3-méthylimidazolium selon [1].

Ces auteurs ont travaillé sur des liquides ioniques type 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide et 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, l'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de la méthylation en position C2 sur ces deux liquides ioniques. Le remplacement du proton en C2 Avec un groupe méthyle (substitution d'un groupe fort, localisé en faveur d'un non-localisé) perturbe l'interaction coulombienne, ce qui change les propriétés macroscopiques

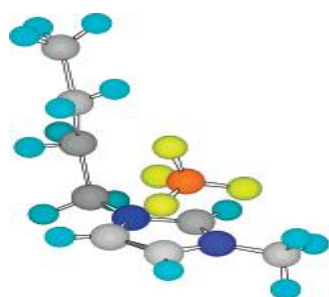
des deux liquides ioniques. La suppression de la liaison C(2) H conduit à une augmentation significative du point de fusion de -3°C pour le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyle) imide à 20°C pour 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyle) imide et la viscosité dynamique de 34 à 88 mPa.s. Ces résultats ont été validés par le calcul théorique (DFT).

Tableau (II.1): Température de fusion et la viscosité dynamique des liquides ioniques 1 et 2 selon [1].

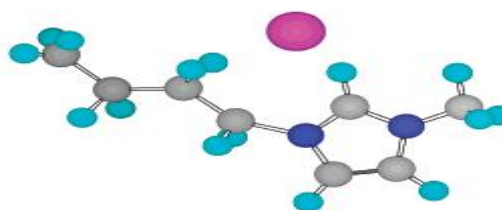
Liquide ionique	T_m	$\eta_{20^{\circ}\text{C}}$ [mPa.s]
[EMIM ⁺][NTF ₂ ⁻]	-3,-17,-18	34, 36,39
[EDMIM ⁺][NTF ₂ ⁻]	20,27	88

Les mêmes auteurs ont également montré que les interactions développées au sein d'un liquide ionique sont très maîtrisables par variation de sa structure.

Un autre résultat important obtenu par **Jeon et son groupe**, dans le Journal of Physical Chemistry B [2]. Ce groupe sud coréen a étudié les structures des liquides ioniques (iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM⁺][I⁻] et 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM⁺][BF₄⁻]) et leurs mélanges aqueux à l'aide de (FTIR/ATR) et spectroscopie Raman. Les spectres infrarouges dus à [BMIM⁺] étaient très distincts entre [BMIM⁺][I⁻] et [BMIM⁺][BF₄⁻], et leurs changements avec l'augmentation de la concentration d'eau ont également été différents. Ces différences sont considérées comme provenant de la variation de la position de l'anion, où l'on s'attend à ce que [I⁻] soit plus proche de l'hydrogène C (2) du cation imidazolium et interagissant plus spécifiquement par rapport au [BF₄⁻].



(a) [BMIM⁺][BF₄⁻]



(b) [BMIM⁺][I⁻]

Schéma (II.2): La position de l'anion proposé de (a) $[\text{BF}_4^-]$ autour de $[\text{BMIM}^+]$ et (b) $[\Gamma]$ autour de $[\text{BMIM}^+]$ selon [2].

La position relative entre l'anion et le cation comprenant le liquide ionique est l'un des importants facteurs qui déterminent les propriétés physico-chimiques du liquide ionique.

Les anions halogénures en générale sont plus volumineux par rapport au $[\text{BF}_4^-]$ ce qui fait la différence entre les deux liquides ioniques en présence de l'eau, qui n'a pas d'influence dans le cas (b) par contre elle influe sur les BF_4^- (existence de réactivité).

De nombreux auteurs ont développé cette approche, et les exemples sont étonnamment moins nombreux. Dans le même contexte, en fait dans le journal de Physical Chemistry Chemical Physics, un groupe de l'Université de Brême à travaillé sur des liquides ioniques type 1, 3-dialkylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide [3], le but de ces travaux est révéler l'impact de la méthylation en position C2 en changeant la longueur de la chaîne latérale alkyle de l'imidazolium, et de corrélérer entre les propriétés spectroscopiques FTIR/ATR et les propriétés thermo-physiques. Ce groupe à mentionné que la méthylation dans la position C2 d'un liquide ionique, e.g : changement d'un atome (d'hydrogène) par un groupement Méthyle désactive totalement l'interaction à cette position. La méthylation supprime la forte charge partielle positive de l'atome d'hydrogène, conduisant à une diminution de la densité électronique à cette position C2, qui n'est pas compensé par l'effet (+I) du groupe méthyle, parce que les atomes d'azote voisins en outre, retirent les électrons. La délocalisation des interactions anion- cation réarrangent la distribution d'électrons dans le cycle d'imidazolium conduisant par exemple à l'allongement du C-H aux positions 4 et 5 d'imidazolium et à une augmentation de la densité électronique autour de ces atomes de carbone.

Pour bien discuter l'effet de la chaîne alkyle sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelle, **Mounisha et al** [4], ont montré par des méthodes spectroscopiques que la longueur de la chaîne alkyle dans le 1-alkyl-3-méthylimidazolium n'a pas un grand effet sur les interactions intermoléculaires et surtout à partir de la chaîne latérale hexyle.

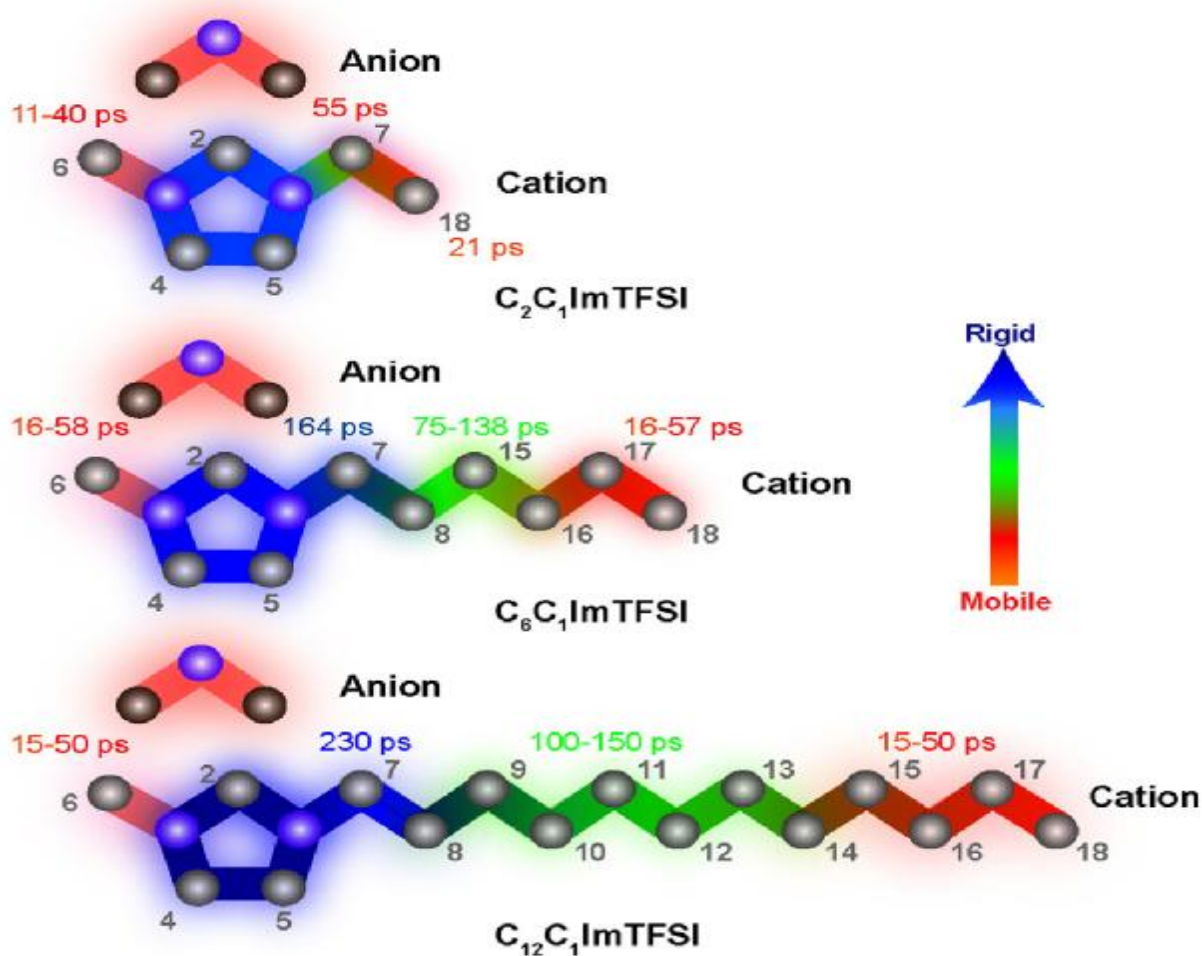


Schéma (II.3): Structure des liquides ioniques différents longueur des chaînes latérales selon [4].

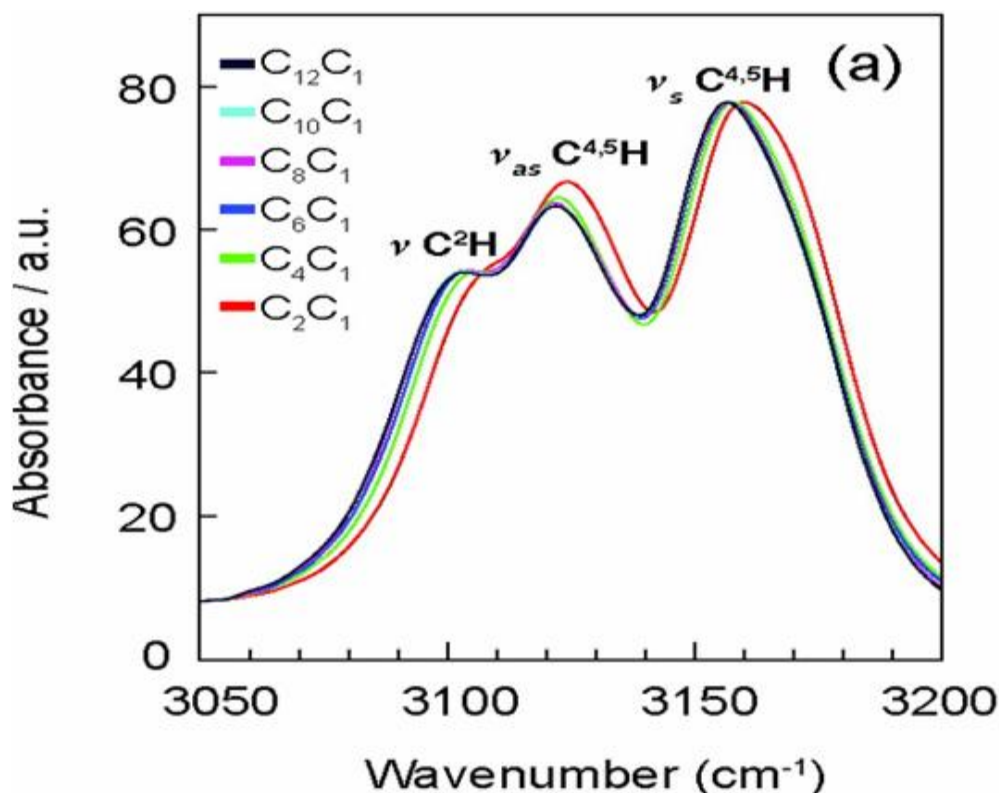


Figure (II.1) : Spectre IR de $[C_n C_1 IM^+] [TFSI]$ ($n=2-12$) avec des fréquences vibrationnelles d'élongations $C^{2,4,5}-H$ dans la région $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ selon [4].

Pour donner une image assez Claire sur les recherches spectroscopiques des ces mêmes composés dans l'Algérie, un groupe de l'Université de Tiaret à synthétisé un nouveau liquide ionique $[EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$ qui a été caractérisé par RMN, FTIR/ATR et DSC [5]. Le composé obtenu présente des propriétés thermiques intéressantes. les résultats de la spectroscopie vibrationnelle et DSC a été comparé par le même composé intermédiaire $[EtOHMIM^+] [Cl^-]$ qui diffère uniquement par le type d'anion. L'anion semble jouer une influence impotente dans la stabilité thermique des composés comme ainsi que son comportement vibrationnel.

Tableau (II.2): les propriétés thermiques des liquides ioniques $[EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$ et $[EtOHMIM^+] [Cl^-]$ selon [5] :

Liquide ionique	T_g (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)
$[EtOHMIM^+] [HSO_4^-]$	-20	64	305
$[EtOHMIM^+] [Cl^-]$	-62	153	343

T_g : transition vitreuse T_f : fusion T_d : dégradation

Dans le même contexte, d'autres auteurs ont déjà récemment synthétisé deux liquides ioniques, l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium $[1-MPrIM^+] [I^-]$ et l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium $[1,2-DMPPrIM^+] [I^-]$ à partir des précurseurs 1-méthylimidazole [1-MIM] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-DMIM][6].

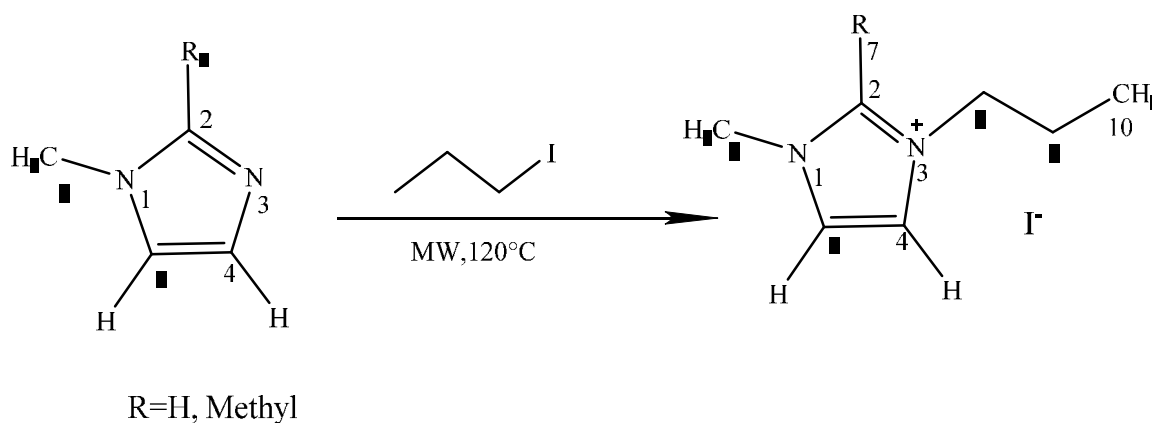


Schéma (II.4): Synthèse générale de [1-MPrIM⁺] [I⁻] et [1,2-DMPPrIM⁺][I⁻] et numérotation des atomes selon [6].

Ces produits (ILs) ont été confirmés par RMN ¹H, ¹³C et spectroscopie IR. Ils ont constaté par les méthodes spectroscopiques que le blocage de la position C2 par un groupe méthyle éteint le site d'interactions de liaison hydrogène à cette position. L'anion iodure interagit alors avec les atomes d'hydrogène en C4 et C5.

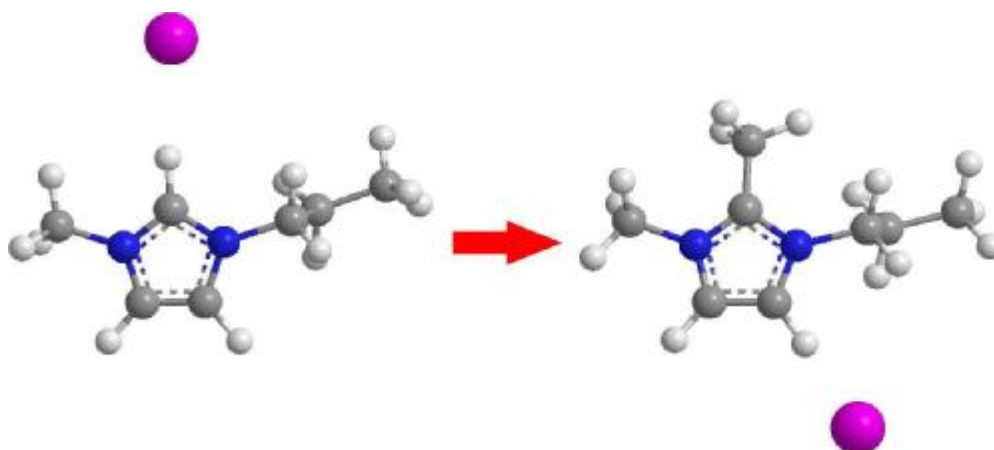


Schéma (II.5) : L'interaction cation-anion dans les deux liquides ioniques synthétisés selon [6].

- [1] Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8731-8734.
- [2] 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.
- [3] Noack, K., Schulz, P. S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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*.

Introduction

Les propriétés physico-chimiques des ILs sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les ILs sont souvent considérés comme des solvants modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des ILs en fonction des besoins. Notre stratégie de synthèse a permis d'accéder à une large variété de composés en jouant sur le nombre et la nature de cations et d'anions des cœurs imidazolium, ainsi que sur la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, celle-ci pouvant influencer sur les propriétés vibrationnelles et diélectriques.

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

I- Synthèse des liquides ioniques (réactions de quaternisation)

I.1-Chlorure de 1-butyylimidazolium [C_4IM^+][Cl $^-$]

1-Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 100 ml, on a introduit de l'imidazole 0,96 g (0,0141mole) dans du toluène 3ml, on a ajouté du 1-chlorobutane 1,48 ml (0,0141mole). La solution a été chauffée à reflux à environ de 120 °C et soumise à une agitation magnétique pendant 30 heures. Le produit apparaît sous forme d'un liquide visqueux de couleur jaune. Ci-après un schéma de notre montage au sein du laboratoire de génie de procédés :



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

2- Réaction :

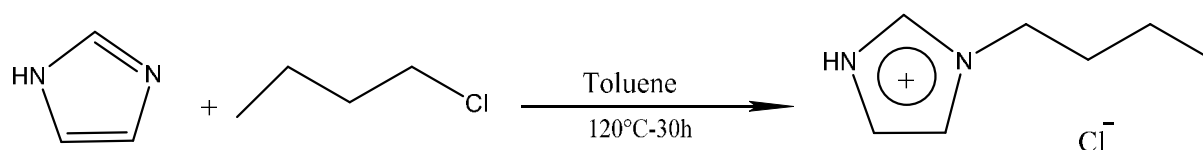


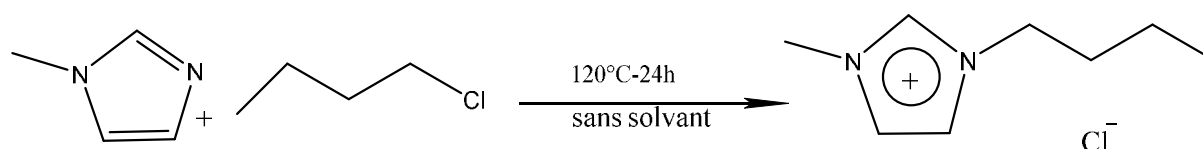
Schéma (III.1) : Protocole de Synthèse du chlorure de 1-butylimidazolium.

I.2- Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [C_4MIM^+][Cl^-]

1-Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 100 ml, à une solution vigoureusement agitée de 1-méthylimidazole 3ml (0,0376 mole), on a ajouté du 1-chlorobutane 3,95ml (0,0376 mole). La solution a été chauffée à reflux à environ de 120 °C pendant 24 heures, un produit a apparaît sous forme d'un liquide visqueux de couleur crème jaune.

2- Réaction



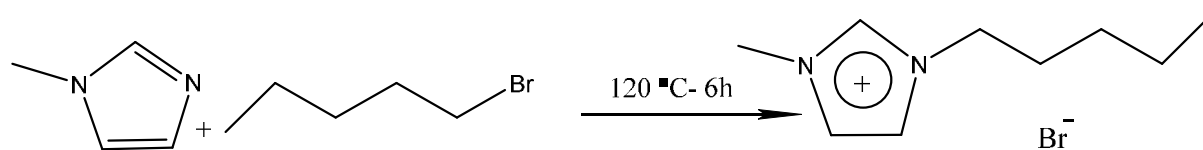
Schéma(III.2) : Protocole de Synthèse du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

I.3-Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-]

1-Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 100 ml, à une solution vigoureusement agitée de 1-méthylimidazole 3ml (0,0376 mole), on a ajouté du 1-bromopentane 4,73 ml (0,0376 mole). La solution a été chauffée à reflux à environ de 120 °C pendant 06 heures, un produit a apparaît sous forme d'un liquide visqueux de couleur crème jaune.

2-Réaction

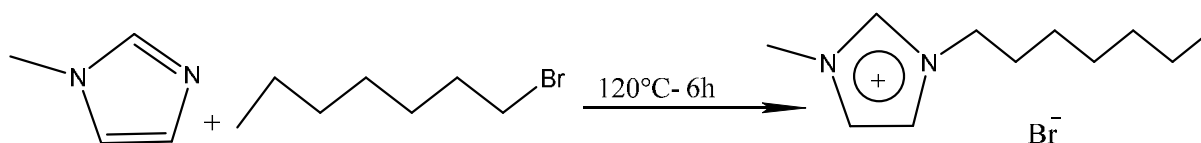
Schéma (III.3) : Protocole de Synthèse du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-].

I-4- Bromure de 1-heptyl-3- méthylimidazolium $[C_7MIM^+][Br^-]$

1-Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 100 ml, à une solution vigoureusement agitée de 1-méthylimidazole 3ml (0,0376 mole), on a ajouté du 1-bromoheptane 5,90 ml (0,0376 mole). La solution a été chauffée à reflux à environ de 120 °C pendant 6 heures, un produit a apparaît sous forme d'un liquide visqueux de couleur crème jaune.

2-Réaction



Schéma(III.4): Protocole de Synthèse du bromure de 1-heptyl-3-méthyl imidazolium $[C_7MIM^+][Br^-]$.

Tableau (III.1) : Caractéristiques des liquides ioniques synthétisés :

ILs	EP à 25 °C	T _f °C	T _d	η mPa.s	d g/cm ³	Rd %
[IM]	Solide	88 à 90 °C	-	-	-	Pd
[MIM]	Liquide visqueux	-6 °C [3]	-	-	1,03	Pd
[C ₄ IM ⁺][Cl ⁻]	Liquide visqueux	-	-	-	-	92
[C ₄ MIM ⁺][Cl ⁻]	Liquide visqueux	43/41[1]	264[2] 234[2] 254[1] 268[2]	18920 [3]	1,08[1]	86
[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	Liquide	-78	275	-	-	90

$[C_7MIM^+][Br^-]$	Liquide	-73	-	-	-	95
--------------------	---------	-----	---	---	---	----

EP : L'état physique, T_f : température de fusion, T_d : température de décomposition, η : viscosité, d: densité, Rd : rendement, pd : produit de départ.

Ces deux derniers liquides ioniques ont été synthétisés au [Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique](#) (LCMT) à l'université de Caen par notre encadreur vu le manque des produits et la verrerie dans notre Université.

II. Les détails de spectres 1H - ^{13}C sont donnés ci-dessous

$[C_5MIM^+][Br^-]$; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ_H (ppm) : 10.08 (1H, s, N^+CHN), 7.42 (1H, s, N^+CH), 7.26 (1H, s, $NCH=$), 4.28-4.24 (2H, t, $J=2.6$ Hz, N^+CH_2), 4.02 (3H, s, NCH_3), 1.86-1.83 (2H, m, $J=6.4$ Hz, NCH_2CH_2), 1.37-1.31 (4H, m, $J=2.8$ Hz, $NCH_2CH_2CH_2CH_2$), 0.81 (3H, t, $J=6.8$ Hz, $N^+(CH_2)_4CH_3$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ_C (ppm) : 13.23, 19.30, 29.42, 32.02, 36.50, 49.17, 122.10, 123.28, 137.90.

$[C_7MIM^+][Br^-]$; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ_H (ppm) : 8.18 (1H, d, N^+CHN), 7.69 (1H, s, N^+CH), 7.17 (1H, s, $N^+CH=$), 4.29-4.25 (2H, t, $J=7.8$ Hz, N^+CH_2), 4.05 (3H, s, NCH_3), 1.85-1.82 (2H, m, $J=2.4$ Hz, $N^+CH_2CH_2$), 1.71-1.67 (4H, m, $J=2$ Hz, $CH_2CH_2CH_2$), 1.34-1.26 (4H, m, $J=7.8$ Hz, $CH_2CH_2CH_2$), 0.90 (3H, t, $J=7.6$ Hz, $N(CH_2)_6CH_3$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ_C (ppm) : 13.72, 22.12, 25.61, 30.02, 30.83, 36.53, 49.81, 122.11, 123.76, 136.66.

III. Méthodes de caractérisation

III.1-Conditions d'analyses et appareillage utilisés

III.1.1-Caractéristique physique

Les points de fusion sont déterminés sur un banc de Köfler.

III.1.2-Spectromètre IR

Les spectres IR de nos liquides ioniques ont été effectués à l'Université de Djillali Liabbes (Sidi Bel Abbes), nous remercions Docteur G. MIMANE pour la résolution de ces mesures. En fait, ces spectres ont été enregistrés dans la région de $600-3500\text{ cm}^{-1}$, pour donner une image assez claire sur les détails spectroscopiques, nous avons essayé de comparer ces données (plusieurs ILs) dans des régions caractéristiques. En fait chaque région donne des informations sur un groupe fonctionnel.



Figure (III.2): Appareil de spectromètre I.R.

III.1.3-Les mesures de relaxation diélectriques

Les mesures de la spectroscopie diélectrique de nos liquides ioniques ont été effectués à l'Université d' IBNO KHALDOUN (Tiaret), nous remercions chaleureusement l'équipe de LCST pour la résolution de ces mesures. Ces dernières sont réalisées sur les quatre liquides ioniques à l'aide d'une impédance mètre de type GWINSTEK, LCR-821



(voir la figure (III.3))

Figure (III.3) : Impédance-mètre GWINSTEK, LCR-821 (LSCT).



Figure(III.4) : régulateur thermique relié avec impédance mètre GWINSTEK, LCR-821 (LSCT)

On fait varier la température de 300 à 385 K par un pas de mesure égale 4-5 K, la programmation en température est assurée par un régulateur.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Les valeurs des 5 fréquences de mesure en fonction de la température sont: 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz
- vitesse de rampe : 2 K/min.

III.1.3.2-Principe

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif de fréquence variable. L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur le temps de relaxation de leurs orientations.

- [1] 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.
- [2] Cao, Y., & Mu, T. (2014). Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 53(20), 8651-8664.
- [3] Marcus, Y « Ionic Liquid Properties », From Molten Salts to RTILs, DOI 10.1007/978-3-319-30313-0.
- [4] Ramasamy, R. (2015). Vibrational spectroscopic studies of imidazole. *Armenian Journal of Physics*, 8(1), 51-55.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Carter, D. A., & Pemberton, J. E. (1997). Raman spectroscopy and vibrational assignments of 1-and 2-methylimidazole. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(12), 939-946.
- [10] 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), 84-95.

- [11] Chaker, Y., Iikiti, 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.
- [12] Yaghini, N., Pitawala, J., Matic, A., & Martinelli, A. (2015). Effect of water on the local structure and phase behavior of imidazolium-based protic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(4), 1611-1622.
- [13] Kiefer, J., Noack, K., Penna, T. C., Ribeiro, M. C., Weber, H., & Kirchner, B. (2016). Vibrational signatures of anionic cyano groups in imidazolium ionic liquids. *Vibrational Spectroscopy*.doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.05.004.
- [14] Collado, J. A., Tunon, I., Silla, E., & Ramírez, F. J. (2000). Vibrational dynamics of histamine monocation in solution: an experimental (FT-IR, FT-Raman) and theoretical (SCRF-DFT) study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(10), 2120-2131.
- [15] 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*.
- [16] 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.
- [17] Ledesma, A. E., Zinzuk, J., González, J. L., Altabef, A. B., & Brandán, S. A. (2009). Structural and vibrational study of 4-(2'-furyl)-1-methylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 924, 322-331.
- [18] Berg, R. W., Deetlefs, M., Seddon, K. R., Shim, I., & Thompson, J. M. (2005). Raman and ab initio studies of simple and binary 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(40), 19018-19025.
- [19] Mao, J. X., Lee, A. S., Kitchin, J. R., Nulwala, H. B., Luebke, D. R., & Damodaran, K. (2013). Interactions in 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate ion pair: Spectroscopic and density functional study. *Journal of Molecular Structure*, 1038, 12-18.
- [20] Dhumal, N. R., Kim, H. J., & Kiefer, J. (2011). Electronic structure and normal vibrations of the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate ion pair. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(15), 3551-3558.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Jarosik, A., Krajewski, S. R., Lewandowski, A., & Radzinski, P. (2006). Conductivity of ionic liquids in mixtures. *Journal of molecular liquids*, 123(1), 43-50.
- [24] Ohno, H., Yoshizawa, M., & Ogihara, W. (2004). Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 50(2), 255-261.
- [25] Haddad, B., Villemin, D., & Belarbi, E. H. (2012). Synthesis, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) Studies of N-methyl-N-propylpiperidinium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Environ. Sci*, 3, 312-319.
- [26] Haddad, B., Moumene, T., Villemin, D., Lohier, J. F., & Belarbi, E. H. (2016). Bis-methyl imidazolium methyldene bis. *Bulletin of Materials Science*, 39(3), 797-801.
- [27] Haddad, B., Mokhtar, D., Gousse, 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*.
- [28] Haddad, B., Villemin, D., Moumene, T., , & Rahmouni, M.. (2016). Study of physicochemical and dielectric proprieties of dicationic ionic liquids: the effect of the nature of the cation, *Materials Research Forum LLC* 1 (2016) 9-12.
- [29] Haddad, B., Paolone, A, Villemin, D., Moumene, T., , & Kiefer, J. (2017). Experimental and theoretical study of FT-Raman and FTIR/ATR spectra of tetraphenylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. Accepted in *Journal of Molecular Structure*.
- [30] Guettaf, H., Belarbi, E. H., Benkhattou, N., & Haddad, B. (2016). The Study of Dielectric Properties of Some Ionic Liquids Based on Imidazolium by Dielectric Spectroscopy and Data Mining. *Procedia Computer Science*, 83, 1044-1049.
- [31] Ohno, H. (Ed.). (2005). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons.
- [32] Vila, J., Gines, P., Rilo, E., Cabeza, O., & Varela, L. M. (2006). Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions. *Fluid phase equilibria*, 247(1), 32-39.
- [33] 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.

- [34] 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.
- [35] 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.

IV. Résultats et discussions

IV.1- Mesure spectroscopie IR

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés vibrationnelles dans la gamme $600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ où les différentes fonctions organiques des liquides ioniques ont lieu. L'intérêt de cette étude repose sur l'investigation et la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, ainsi d'effectuer une analyse détaillée des fonctions chimiques présentes dans chaque liquide ionique. Après l'assignation des bandes spectrales caractérisée chaque IL, nous analysons en particulier les différentes modes d'interactions qui se produisent dans le liquide ionique à savoir le contact entre le cation et l'anion correspond. A la fin de cette partie, et afin de déterminer l'origine des effets significatifs sur les quelques propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion, une étude comparative a été mise en évidence entre les interactions inter/intra-moléculaires dans chaque structure du IL par la précision de certains modes vibrationnels.

Afin d'identifier l'effet du groupement méthyle (CH_3) attaché à l'atome d'azote en position N1 (voir le schéma III.5), ci après :

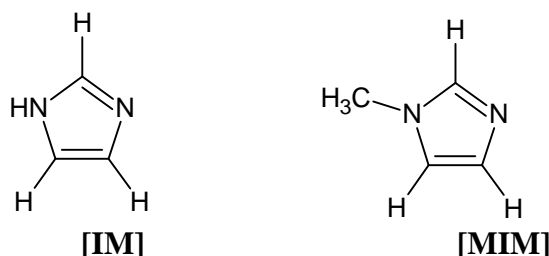
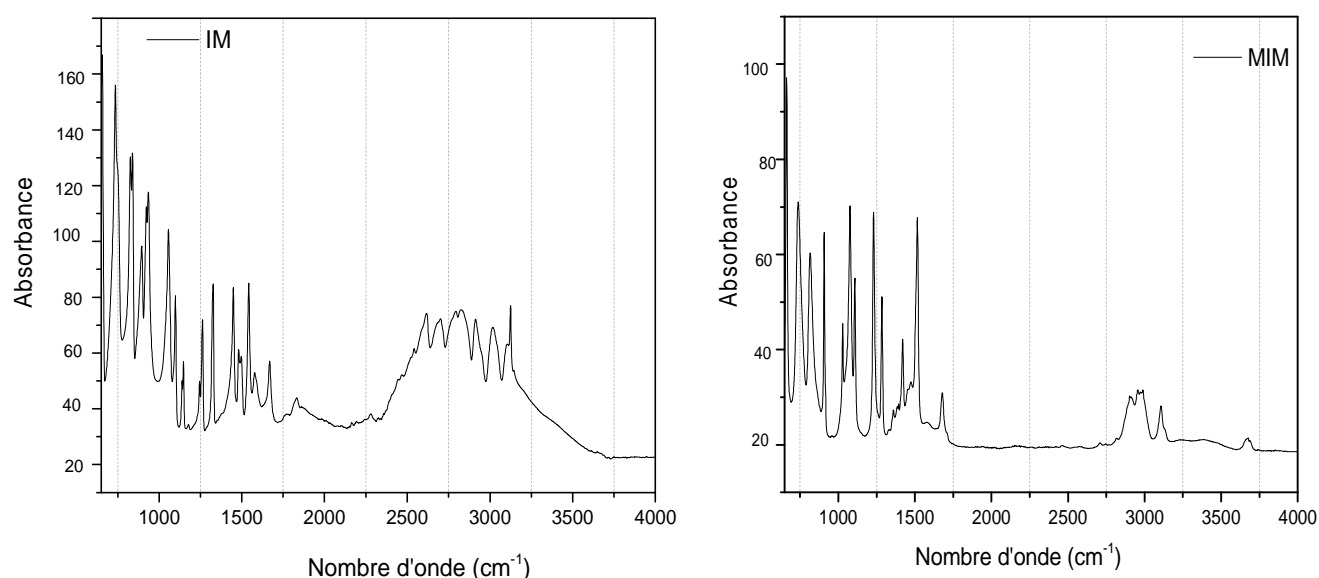


Schéma (III.5): Structures des molécules du 1'imidazole [IM] et le 1-méthylimidazole [MIM].

IV.1.1-Les spectres IR de l'imidazole [IM] et le 1-méthylimidazole [MIM]

La figure III.5 montre les spectres IR de l'imidazole [IM] et le 1-méthylimidazole [MIM], les valeurs de l'absorbance sont prises en unités arbitraires (u.a)



Figure(III.5) : Spectres IR d'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM].

Tableau (III.2): Fréquences vibrationnelles et tâches assignées d'imidazole IM et 1-méthylimidazole MIM, (v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; w = wagging; r = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric)

[IM]	[MIM]	vibrational assignment	Réf
656		Ring deformation op –bend	[4]
	663	ω (C-H)	[5]
736		C-H op-bend	[4]
	739	δ C-H, C-H	[6]
	817	δ NC(H)N/ chain CCH	[5]
826		Ring deformation ip-bend	[4]
839		N-H op-bend	[4]
895		Ring deformation ip-bend	[4]
	908	N-C-N bend	[15]
923		C-H op-bend	[4]

935		C-H op-bend	[4]
	1029	nCH ₃ N, nCC	[7]
1056		C-H op-bend	[4]
	1077	nC=C	[8]
1099		δ CH	[4]
	1108	δ (CH ₃), δ (CH)	[9]/ [5]
1148		C-H ip-bend	[4]
	1230	nCC	[9]
1246		N-H ip-bend	[4]
1263		δ(CH)	[9]
	1285	H-C4-C5-H rock	[15]
1327		C-N stretch	[4]
	1420	CH ₃ rock	[15]
1449		C-N stretch	[4]
1481		C-N stretch	[4]
1497		C-N stretch	[4]
	1516	δ _{asym} ring CH ₃ H-C-C-H	[10]
1542		C-C stretch	[4]
1578		C-C stretch	[4]
1668			
	1679	nring C=C, nCH ₃ (N)CN	[11]
	2602	----	---
2913		C-H stretch	[4]
	2956	n(N)CH ₃	[17]
	2989	v _{as} (CH ₃)	[12]
	3107	CH ₃ asym stretch	[15]
3019		C2-H stretch	[4]
3125		C4/5-H Stretch	[4]

Région 650-1000 (cm⁻¹)

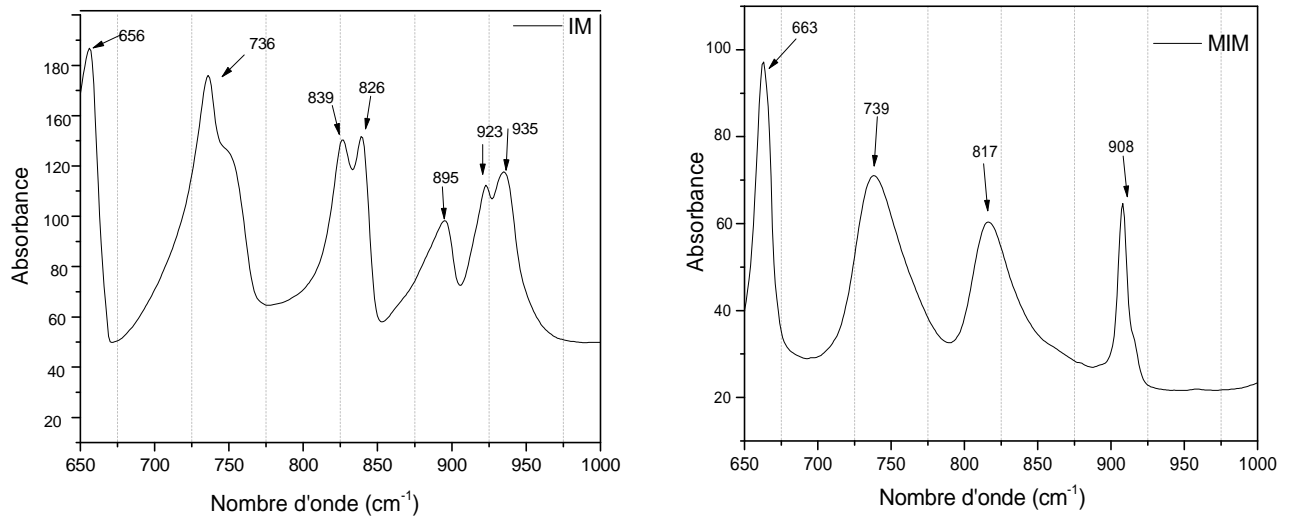


Figure (III.5-1): Spectres IR de l'imidazole [IM] et 1-méthylimidazole [MIM] dans la région 650-1000 (cm⁻¹).

Les deux spectres montrent une similarité dans toute la gamme spectrale, une lecture approfondie du spectre montre que l'imidazole présente cinq (05) bandes, par contre celui du 1-méthylimidazole présente quatre (04) bandes :

- § Les bandes 656, 736, 923, 935 cm⁻¹ [4] caractérisent les (C-H) de l'imidazole et les bandes 663, 739 [5,6] cm⁻¹ caractérisent les (C-H) du 1-méthylimidazole
- § La bande 895cm⁻¹[4] caractérise le N-H de l'imidazole et les bandes 817, 908 cm⁻¹ [5,15] caractérisent le N-C(H)-N

* **katsyuba et al** [6], ont montré que la bande 739 cm⁻¹ correspond au C4/C5 du noyau imidazole [6].

Région 1000-1700 (cm⁻¹)

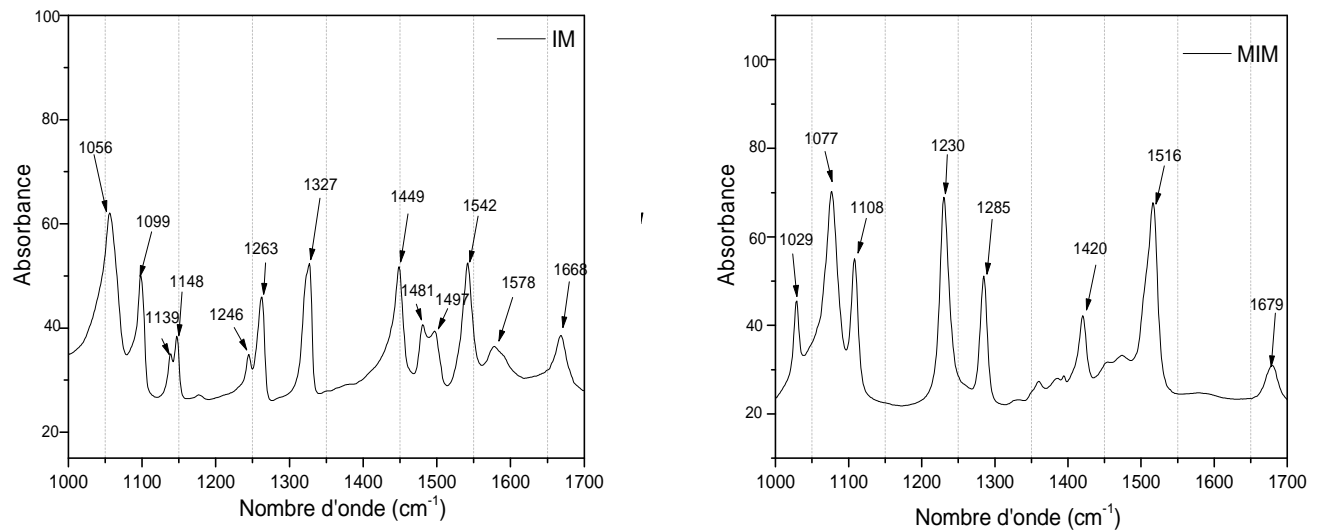


Figure (III.5-2): Spectres IR de l'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM] dans la région 1000-1700 (cm⁻¹).

La première remarque c'est que dans cette zone, on observe une différence de richesse spectrale entre les deux composés :

L'existence d'un groupement méthyle en position N1 dans le 1-méthylimidazole influence sur les interactions intramoléculaires, on observe cinq bandes (1029, 1108, 1420, 1516, 1679 cm⁻¹) [7,9,5,15,10,11] caractérisent (N-CH₃), par contre dans l'imidazole, il existe une bande (1246 cm⁻¹) [4] caractérise (N-H)

Il est à noter que le méthyle attaché à l'atome d'azote présente une bande d'intensité importante (47%), ce qui montre l'absence de cette dernière dans le spectre de l'imidazole.

Région 2700-3200 (cm⁻¹)

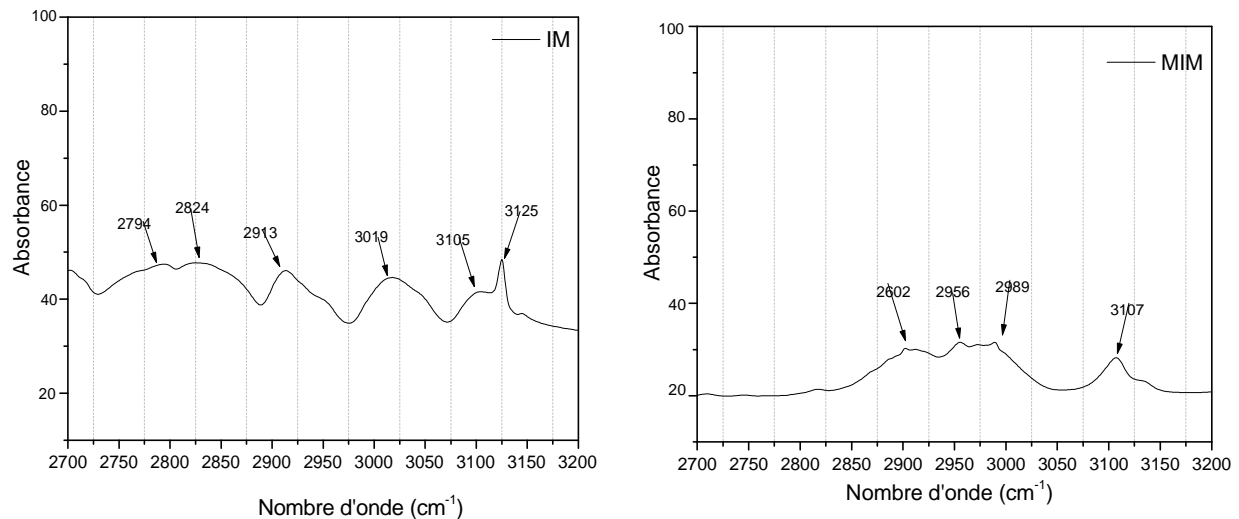


Figure (III.5-3) : Spectres IR de l'imidazole [IM] et 1- méthylimidazole [MIM] Dans la région 2700-3200 (cm⁻¹).

Dans cette région, il existe deux sections, une est inférieure à 3000 cm⁻¹ appelée section des chaînes alkyles, l'autre est supérieure à 3000 cm⁻¹ appelée section des interactions. La littérature spectroscopique montre que les bandes apparaissant dans cette région correspondent aux vibrations intermoléculaires et intramoléculaires entre le cation et l'anion :

- Les bandes 2956, 2989 cm⁻¹ [12,17] représentent N-CH₃ du 1-méthylimidazole dans la première section par contre une seule bande apparait à 2913 cm⁻¹ [14] dans l'imidazole représente N-H.
- La bande 3107 cm⁻¹ [15] du 1-méthylimidazole correspond à la vibration N-CH₃, tandis que les bandes qui apparaissent à 3019,3125 cm⁻¹[4] de l'imidazole correspondent aux vibrations d'élongations C-H.

IV.1.2-Les spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium $[C_4IM^+][Cl^-]$ et du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[C_4MIM^+][Cl^-]$

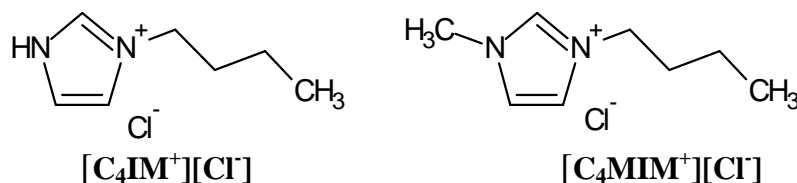
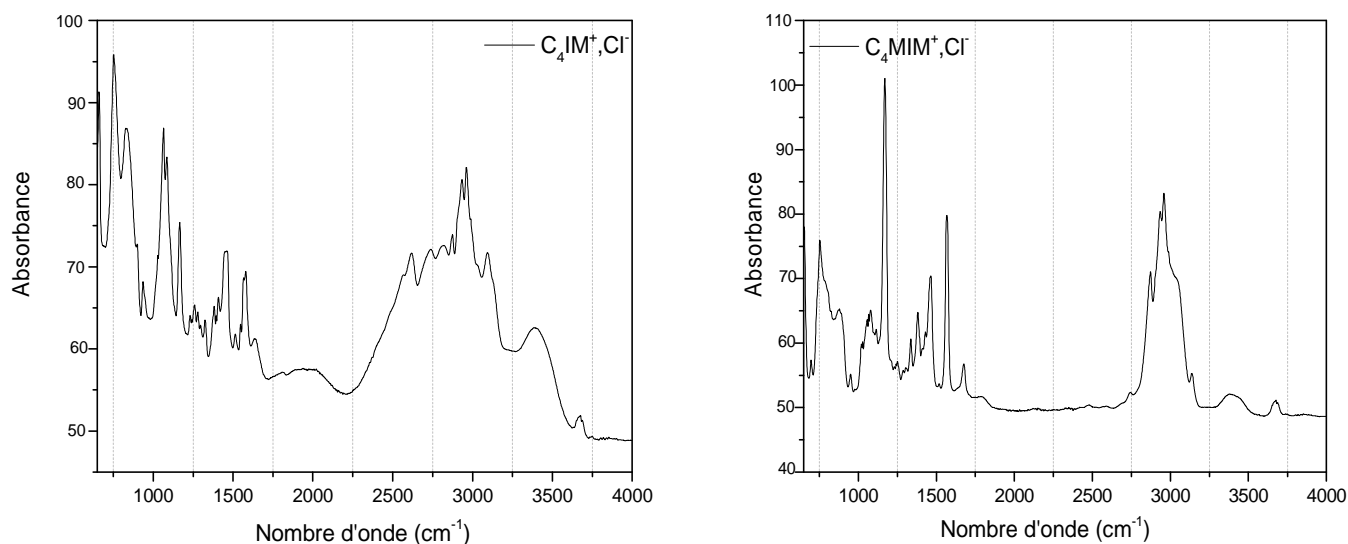


Schéma (III.6): Structure du chlorure de 1-butylimidazolium $[C_4IM^+][Cl^-]$ et chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Figure (II.6) : spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium $[C_4IM^+][Cl^-]$ et chlorure de 1-butyl-3-



méthylimidazolium $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Tableau (III.3) : Fréquences vibrationnel et tâches assignées du chlorure de 1-butylimidazolium $[C_4IM^+][Cl^-]$ et chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

$[C_4IM^+][Cl^-]$	$[C_4MIM^+][Cl^-]$	vibrational assignment	Réf
	653	γ N-Me, γ N-Bu	[6]
661		ω (C-H)	[5]
	695	ν N-Me, ν N-Bu	[6]
753	754	r CH	[6]
828		Ring deformation ip-bending	[4]
	873	ν CC	[6]
900		sym CNC stretch	[13]
936		Ring ip bend	[14]
	951	r CH_3 (Bu), CH_2	[6]
1065		n C=C	[6]
	1080	H-C-C-H scissor	[15]
1086		H-C-C-H scissor	[15]

	1115	r CH ₃ , r CH ₃ (Bu)	[6]
1167		Ring ip asym str, CH ₂ (N) and CN str, CCstr	[16]
	1170	v N-Bu, N-Me, rCH	[6]
1232		nCC	[6]
1259		Ring ip as str str	[11]
1280		H-C-C-H rock	[15]
1325		C-N stretching	[4]
	1337	v N-Bu, N-Me,	[6]
1382	1382	w CH ₂	[15]
1408		δ CH ₂ , v ring	[6]
1450		δ _{as} (CH ₃)	[12]
	1465	δ _s CH ₃	[12]
1514		δ _{asym} ring CH ₃ HCH	[10]
1547		v(R)	[12]
	1567	v _{as} NCN, rCH	[15]
1580		C-C stretching	[4]
1634		nC=C, nC-C _{inter-ring}	[17]
	1676	Ring C=C str, N-C-N str	[11]
	2740		-----
2874	2873	v _s CH ₂	[15]/ [11]
2934	2934	CH ₂ (butyl chain) symmetric stretch	[15]
	2960	n _a CH ₃	[17]
2961		CH ₂ (butyl chain) sym stretch	[15]
3035		v _{as} (N)CH ₃	[22]
	3048	n(C-H)	[11]
3093		-C-H Str	[11]
3135	3138	H-C-C-H asymmetric stretch	[15]

Région 650-1000 cm^{-1}

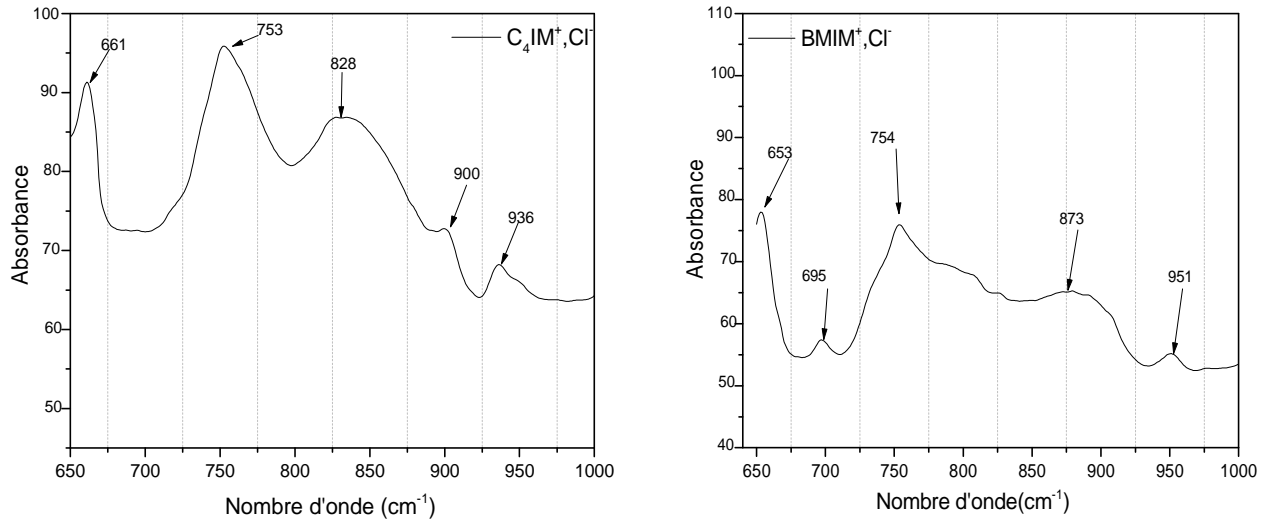


Figure (III.6-1) : Spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium [C_4IM^+][Cl^-] et du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [C_4MIM^+][Cl^-] dans la région 650-1000 cm^{-1} .

Dans la figure (III.6-1), on présente deux spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium [C_4IM^+][Cl^-] et chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [C_4MIM^+][Cl^-] dans la région spectrale 650-1000 cm^{-1} . Dans cette région, nous observons les bandes 653 et 695 cm^{-1} [6] correspondent à N- CH_3 et N-Butyle du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [C_4MIM^+][Cl^-], ce qui ne se trouve pas dans le chlorure de 1-butylimidazolium [C_4IM^+][Cl^-].

Région 1000-1700 cm^{-1}

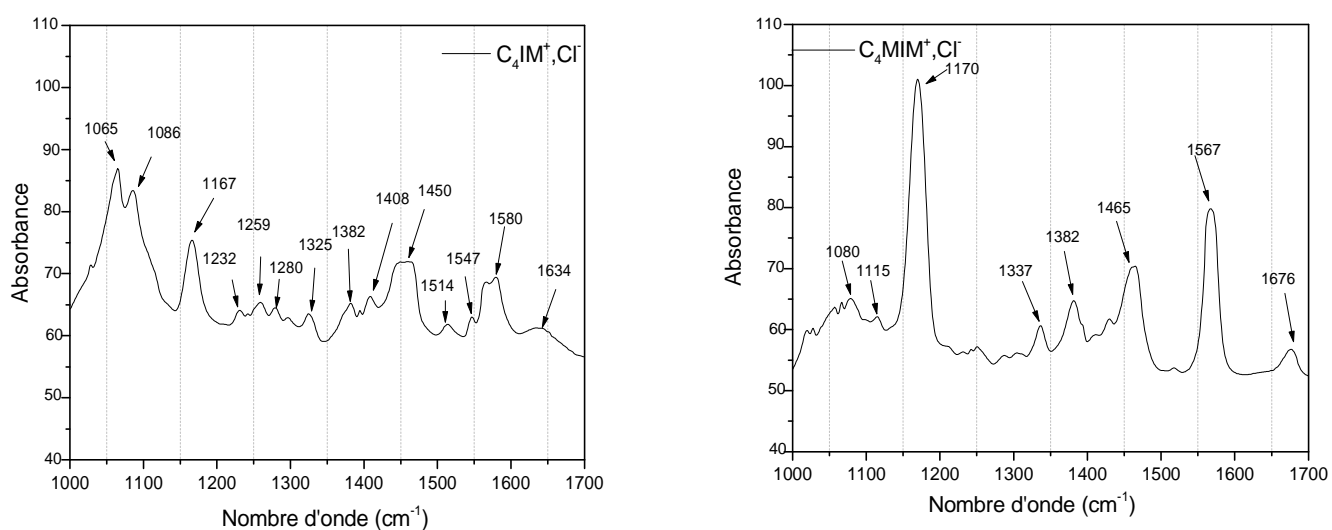


Figure (III.4-2) : spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium $[\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-]$ et de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans la région 1000-1700 cm^{-1} .

On observe dans cette région les bandes 1065, 1080, 1086, 1280, 1634 cm^{-1} [6, 15, 17] et 1676 cm^{-1} [11] correspondent aux H-C-C-H des chlorure de 1-butylimidazolium $[\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-]$ et chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$.

La bande 1170 cm^{-1} [6] dans le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$ est plus intense (51.03%) à cause du méthyle attaché à l'atome d'azote, l'absence de ce groupe dans le $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$ indique bien la présence d'un autre groupe (H-N).

Région 2700-3200 cm^{-1}

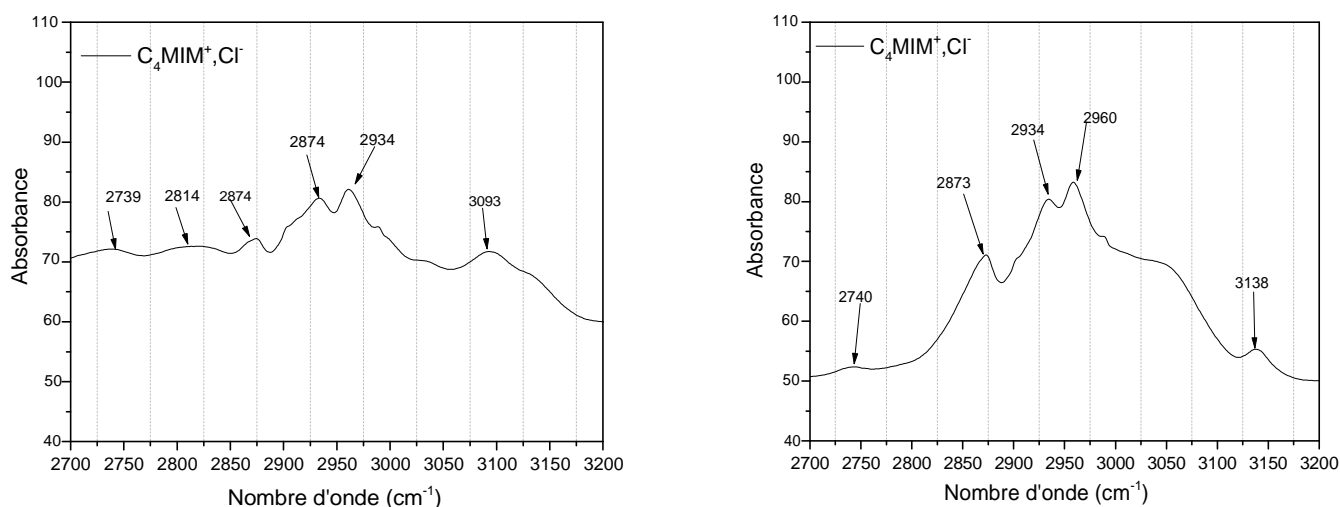


Figure (III.6-3): spectres IR du chlorure de 1-butylimidazolium $[\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-]$ et du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans la région 2700-3200 cm^{-1} .

Dans cette région, il existe deux sections, la première est de 2700-3000 cm^{-1} appelée section des chaînes alkyles :

- Les bandes 2873, 2874 et 2934 cm^{-1} [11,15] représentent CH_2 de la chaîne alkyle dans les deux liquides ioniques.
- La bande 2960 cm^{-1} [17] du chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium correspond à la vibration CH_3 , cette bande n'apparaît pas dans le chlorure de 1-butylimidazolium.

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

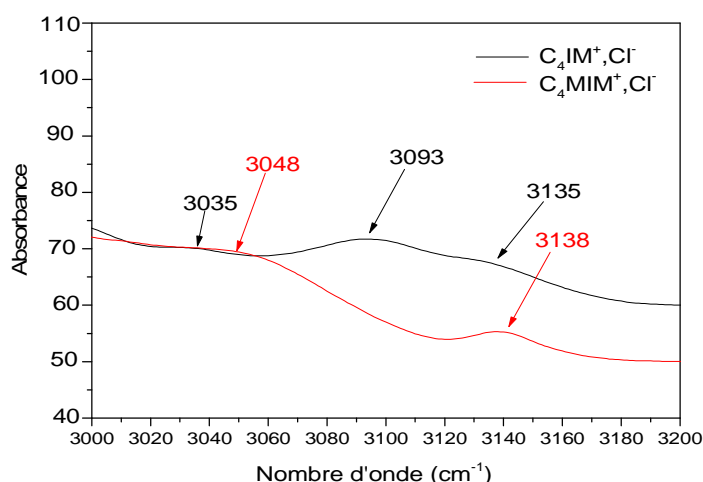


Figure (III.6-4): La superposition du spectre IR dans la région 3000-3200 cm⁻¹.

Les bandes 3048,3093 cm⁻¹ [11] correspondent à la vibration d'élongation de C-H.

Les bandes 3135,3138 cm⁻¹ [15] correspondent à la vibration d'élongation asymétrique de H-C-C-H.

La bande 3035 cm⁻¹ correspond à la vibration de N-CH₃.

On observe deux interactions dans le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium et trois interactions dans le chlorure de 1-butylimidazolium, ce qui montre que l'existence du groupement méthyle désactive l'interaction entre Cl-----H-N.

IV.1.3-Les spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C₅MIM⁺][Br⁻] et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium[C₇MIM⁺][Br⁻]

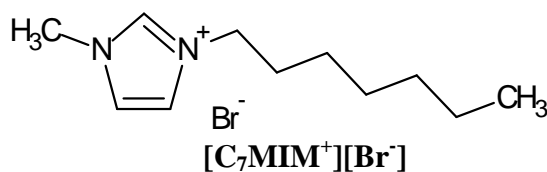
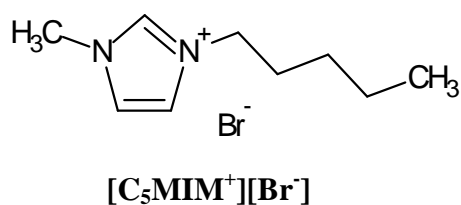


Schéma (III.7): Structures du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-] et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C_7MIM^+][Br^-].

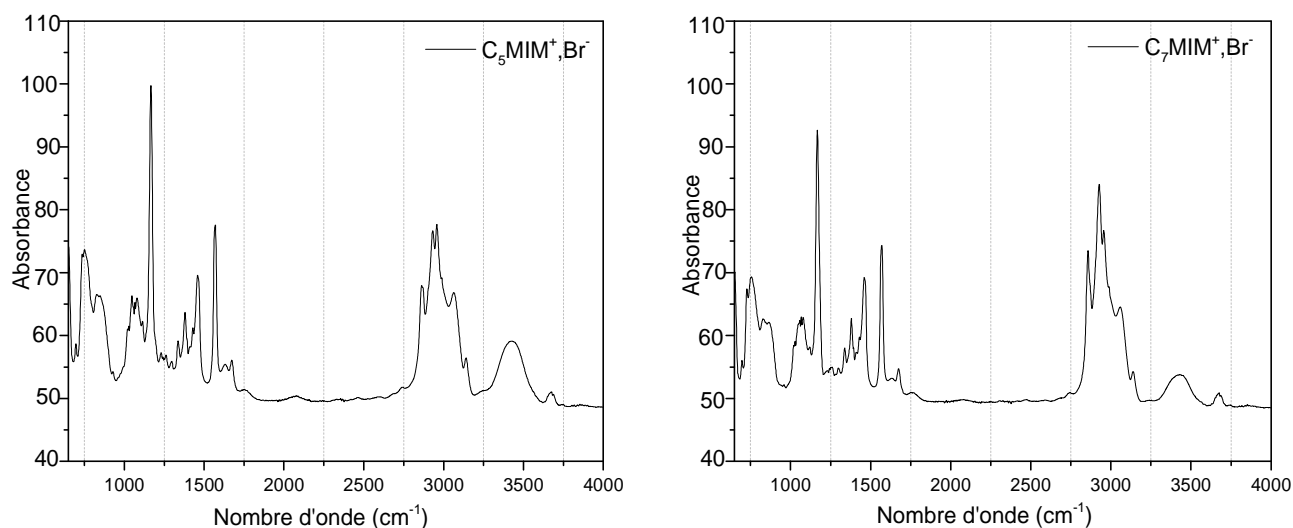


Figure (III.7) : spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-] et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C_7MIM^+][Br^-].

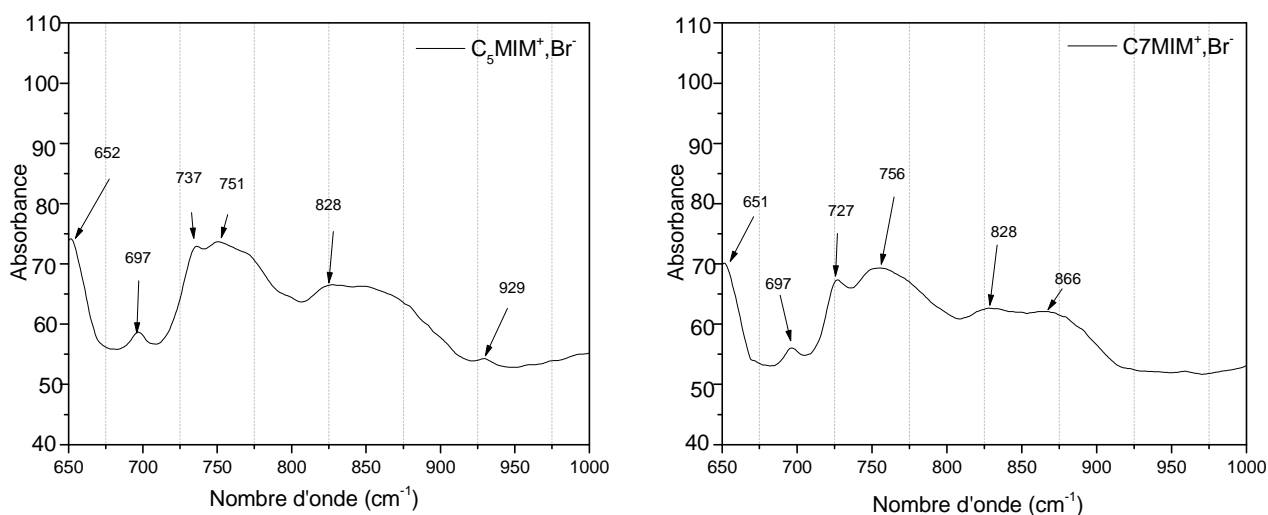
Tableau (III.3) : Fréquences Vibrational et tâches assignées du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-] et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C_7MIM^+][Br^-] :

[C_5MIM^+][Br^-]	[C_7MIM^+][Br^-]	vibrational assignment	Réf
652	651	Ring op bend, $CH_2(N)$ and $CH_3(N)$ CN str	[18]
697	697	ν N-Me, ν N-R	[6]
	727	Ring HCCH asym bend, $CH_2(N)$ and $CH_3(N)$ CN str	[14]
737		δ $CH_3(N)$	[6]
751	756	r CH_2	[6]
828	828	Ring deformation ip-bending	[4]
	866	C-C-C bend	[18]
929		δ (R) ou δ (CH)	[6]
1048		nC-C	[6]
1080	1078	nC-C, nC-N	[6]
1114		r CH_3 , r CH_3 (Pen)	[6]
	1118	r CH_2 , r CH_3 (Hep)	[6]
1167	1167	Ring ip asym str, $CH_2(N)$ and $CH_3(N)$ CN str, CCstr	[16]
1338	1338	ν N-R, N-Me	[6]
	1381	CH_2 (Heptyl chain) rock	[15]

1429		methyl CH ₃ HCH bend	[19]
1459	1460	H-C-H, H-C-H scissor	[19]/ [20]
1570	1571	ν_{as} NCN, rCH	[6]
1632		ν (C=C)	[17]
1673	1675	ν (C=C)	[21]
	2857	ν_s CH ₃ (Hep)	[6]
2862		ν_{as} (CH ₂)	[11]
	2927	ν_s (CH ₂)	[14]
2933		CH ₂ (Pentyl chain) symmetric stretch	[15]
2957	2956	ν_a CH ₃	[17]
	3059	ν (C-H)	[21]
3064		C-H Str	[15]
3141	3138	H-C-C-H asymmetric stretch	[15]

Région 650-1000 cm⁻¹

Figure (III.7-1) : spectre IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C₅MIM⁺][Br⁻]



et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C₇MIM⁺][Br⁻] dans la région 650-1000 cm⁻¹.

Région 1000-1700 cm^{-1}

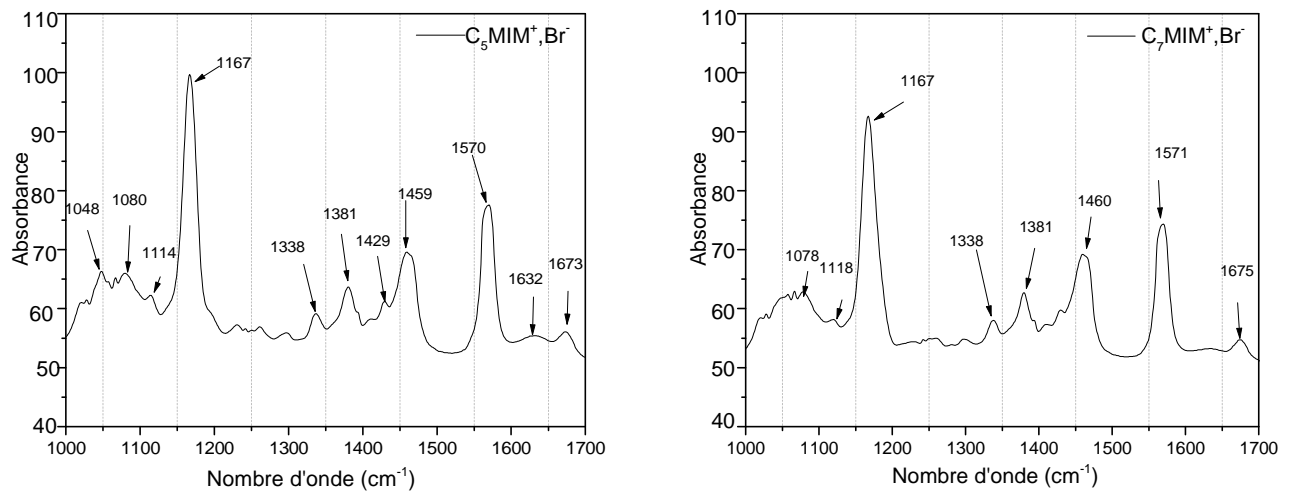


Figure (III.7-2) : spectre IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ dans la région 100-1700 cm^{-1} .

Région 2700-3200 cm^{-1}

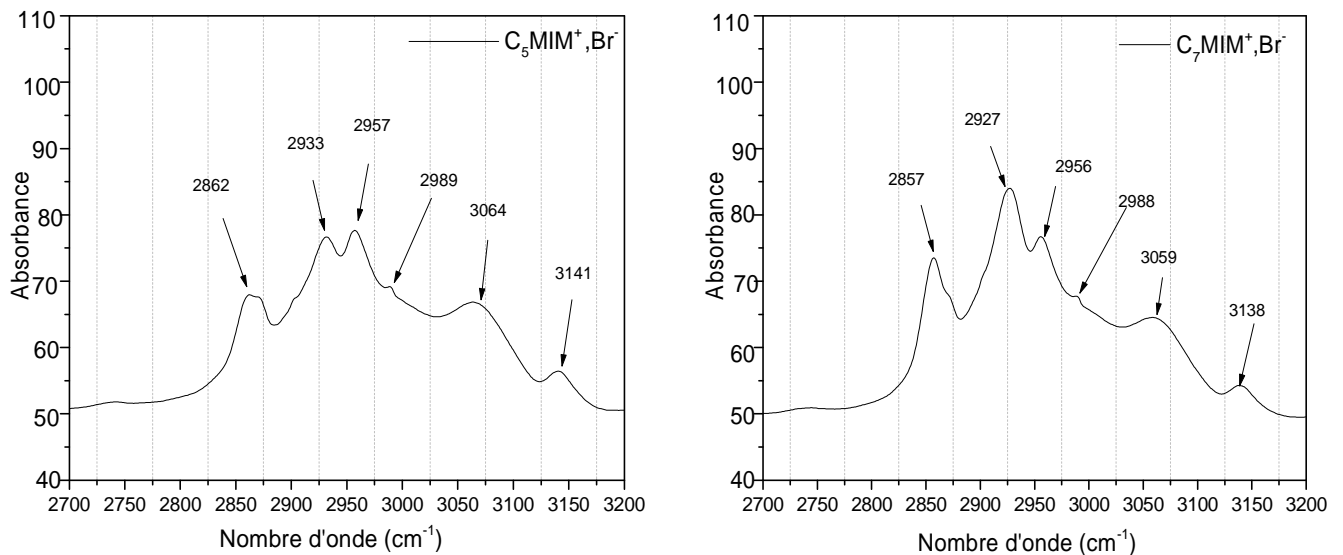


Figure (III.7-3) : spectres IR du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ dans la région 2700-3200 cm^{-1} .

On remarque que toutes les bandes qui apparaissent dans les trois régions sont identiques (650-1000, 1000-1700, 2700-3200 cm^{-1}):

- Région 650-1000 cm^{-1} : la bande 697 cm^{-1} [6] correspond au N-Me, N-R existe dans les deux spectres (bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-]) et du bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C_7MIM^+][Br^-]).
- Région 1000-1700 cm^{-1} : les deux bandes 1459 et 1460 cm^{-1} [19,20] correspondent aux vibrations de H-C-H (scissor) de la chaîne latérale.

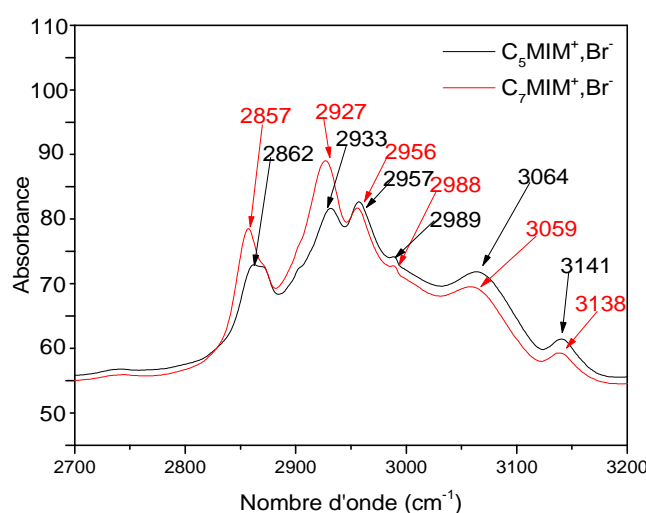


Figure (III.7-4): La superposition des spectres IR dans la région 2700-3200 cm^{-1} .

- Région 2700-3200 cm^{-1} : les bandes 3064 et 3059 cm^{-1} [15,21] correspondent à la vibration d'élongation de C-H et 3141, 3138 cm^{-1} [15] correspondent à la vibration d'élongation asymétrique de H-C-C-H. Cela montre que la longueur de la chaîne latérale n'influe pas sur l'interaction entre l'anion et le cation.

D'une façon générale et plus précise, dans cette étude on a deux types de liquides ioniques en termes d'interactions :

- [IM] et [C_4IM^+][Cl^-] : les cations imidazole de ces deux liquides ioniques possèdent la possibilité de faire des interactions avec quatre positions bien définies : N1---H, C2---H, C4---H et C5---H.

- Par contre les liquides ioniques [MIM], [C₄MIM⁺][Cl⁻], [C₅MIM⁺][Br⁻] et [C₅MIM⁺][Br⁻] possèdent que trois possibilité C2---H, C4---H et C5---H, ce qui montre que les type d'interactions dans ces derniers, sont très faible par rapport au deux ILs cités précédemment. Ci-après une démonstration plus pratique, à vrai dire que touchable au niveau de laboratoire.

IV.2-Relation structure-propriétés

Dans un point de vue physique, et afin de détailler quelques informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles, Nous présentons dans la suite de ce paragraphe l'origine de l'état physique de chaque IL, bien sur en fonction de sa structure par variation des combinaisons anion/cation. Premièrement, le liquide ionique imidazole présente sous forme un sel cristallin (Figure III.8).



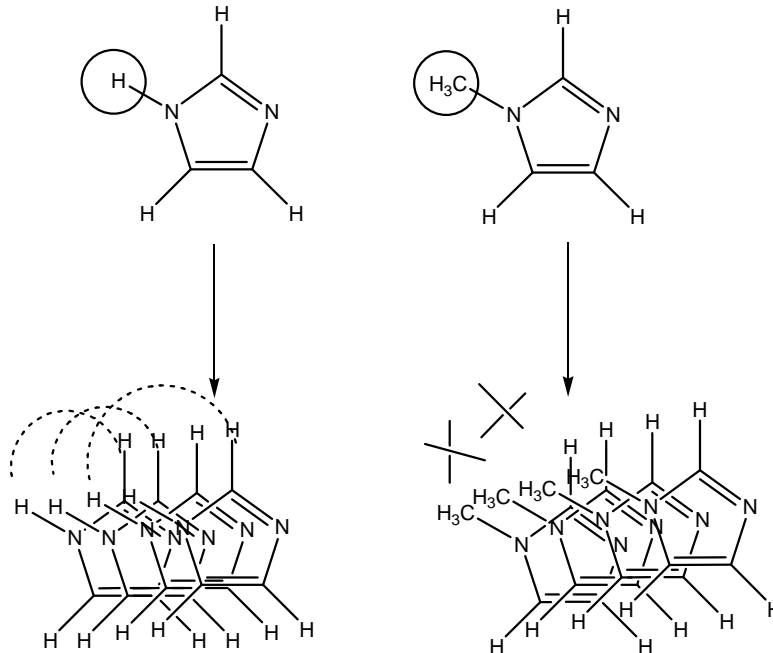
Figure(III.8) : l'imidazole.



Figure(III.9) : le 1-méthylimidazole.

C'est-à-dire un solide de son état, par contre le 1-méthylimidazole présente un aspect liquide (Figure III.9) ; point de vue spectroscopie moléculaire, ces deux ILs sont des cycles aromatiques à cinq atomes contenant trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en position 1 et 3. Le doublet électronique libre de l'azote 3 n'entre pas dans l'aromaticité car l'orbitale p est déjà utilisée pour faire une liaison π (donc son doublet est dans une orbitale sp²), alors que celui de l'azote 1 y est inclus : il s'hybride sp² et place son doublet dans une orbitale p pure afin de participer au phénomène de conjugaison. Toutes ces entités, maintenues par des interactions de cohésion. Par exemple (liaison covalente, ionique, métallique, hydrogène et de Van der Waals. C'est qu'ils permettent de se regrouper (phases condensées liquides et solides) ou de rester isolées (gaz). En fait, la seule différence entre ces deux ILs et le groupement qui attaché en position N 1, dans imidazole,

la présence d'un atome d'hydrogène dans ce dernier, développe des interactions type hydrogène et de Van der Waals très forte par conséquent l'obtention d'un agrégat solide. Donc cette grande cohésion, nécessite une température de fusion élevée eg ; 88 à 90 °C (voir tableau III.1)



Schéma(III.8) : Schéma explicatif des types d'interactions dans les agrégats des deux ILs.

Dans le cas de 1-méthylimidazole, le groupement méthyle n'affecte aucune interaction (groupement donneur), ce qui justifie son point de fusion plus bas -6 °C (Tableau III.1).

On conclusion, une seule différence entre ces deux liquides ioniques est l'atome d'hydrogène, cette dernière résulte des importantes interactions mises en commun, ce qui augmente l'énergie du système, thermodynamiquement, la chaleur latente dans le cas solide est importante.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de ces liquides ioniques que nous avons synthétisés. Ces propriétés étudiées à travers des grandeurs mesurées {conductivité, constante diélectrique ou permittivité (réelle)}.

Premièrement, nous étudions l'évolution de ces propriétés en fonction de la température à différentes fréquences et nous discutons les changements observés dans le comportement diélectrique dans la gamme de fréquence appliquée et les mécanismes de polarisation. D'autres termes, cette partie est dédiée aux phénomènes de relaxation diélectrique et des mécanismes de conduction dans ces liquides. Nous insistons plus particulièrement sur l'effet des paramètres structuraux (cation, anion et la chaîne alkyle) pour tirer des conclusions portées généralement sur la relation structure/propriété.

V. Réponse diélectrique dans les liquides ioniques

L'analyse des propriétés diélectriques (permittivité effective (ϵ'), conductivité (σ') en fonction de la température fournit des informations utiles sur la dynamique moléculaire des chaînes et les différents processus de relaxation mis en jeu dans ces composés. En fait, nous nous intéressons à la réponse diélectrique des liquides ioniques dans des gammes de températures comprises entre [20, 100 °C]. C'est certainement la plage de température où on peut observer les phénomènes diélectriques proche de température de fusion.

V.1-L'évolution de la conductivité en fonction de la température de [C₄IM⁺] [Cl⁻]

Les liquides ioniques possèdent des conductivités meilleures que les systèmes électrolytiques à base de solvants organiques (jusqu'à ~10 mS.cm⁻¹) [23]. A des températures élevées (~200°C), une conductivité de 100 mS.cm⁻¹ peut être atteinte pour quelques systèmes.

Nous avons reporté l'évolution de la partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité complexe $\sigma^*(\omega)$ en fonction de la température pour des différentes fréquences. Cette dépendance en température, à différentes fréquences, du IL [C₄IM⁺] [Cl⁻] est illustrée sur la Figure (III.10).

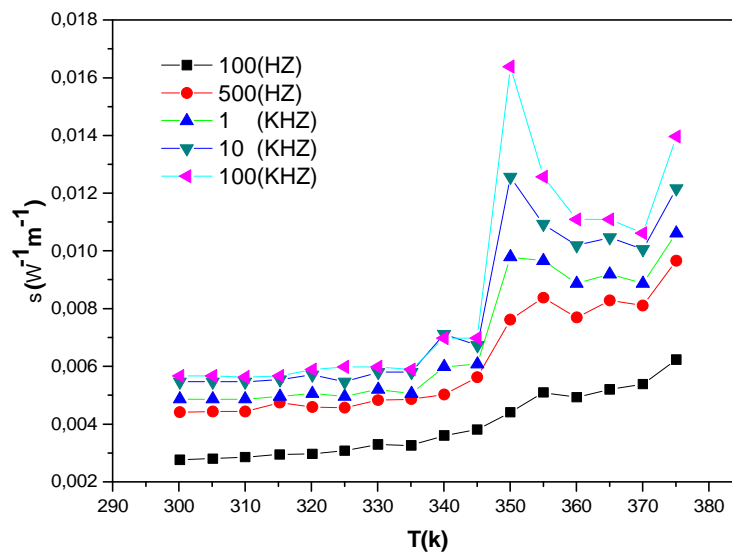


Figure (III.10): Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-]$.

D’après cette figure, il s’ensuit que :

- Il s’avère que la conductivité ($\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$) augmente avec l’augmentation la température, ce qui est caractéristique du comportement semi-conducteur. On remarque également que la conductivité augmente avec l’augmentation de la fréquence eg ; ($\sigma' = 0.0027 \text{ S.cm}^{-1}$) à une fréquence $f = 100 \text{ Hz}$, par conséquent elle augmente ($\sigma' = 0.0056 \text{ S.cm}^{-1}$) à une fréquence $f = 100 \text{ KHz}$.

La conductivité croît fortement lorsque l'on s'approche de la température de fusion. Proche de cette température, on observe un pic, son intensité augmente avec l'augmentation de la fréquence. D’un point de vue moléculaire, cette conductivité est liée au mouvement des porteurs de charges dans ce liquide ionique. Ce qui montre que sur un domaine de température T proche de T_m , le liquide ionique commence à changer son comportement de son mécanisme de conduction.

Afin de bien comprendre les mécanismes de relaxation et conduction dans le $[\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-]$ dans cette gamme de température et dans ce domaine fréquentiel, nous avons légitimement choisi de modéliser les phénomènes de conduction observés, Nous avons tracé sur la figure(III.11) dans un repère logarithmique la variation de « $\log(\sigma')$ » en

fonction de « $10^3 \times T$ », pour une température donnée, k est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin.

Le mécanisme de conduction pour ce liquide ionique obéit à une loi de type Vogel – Fulcher – Tamman (VFT), ce modèle est déjà cité dans notre premier chapitre en détail :

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[\frac{-B}{T - T_0} \right] \quad \text{Eq. (1)}$$

Ce type de comportement est souvent observé quand la température est augmentée du fait de la variation de volume libre dans le composé.

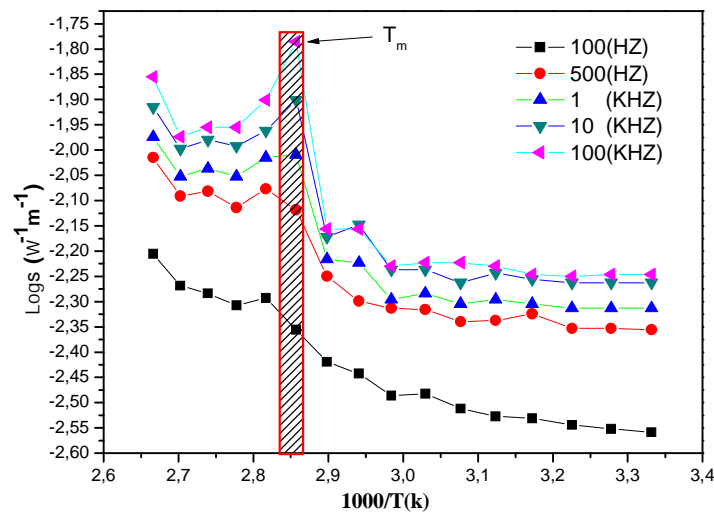


Figure (III.11): Variation de la conductivité ($\log \sigma$) en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$.

V.2-L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$

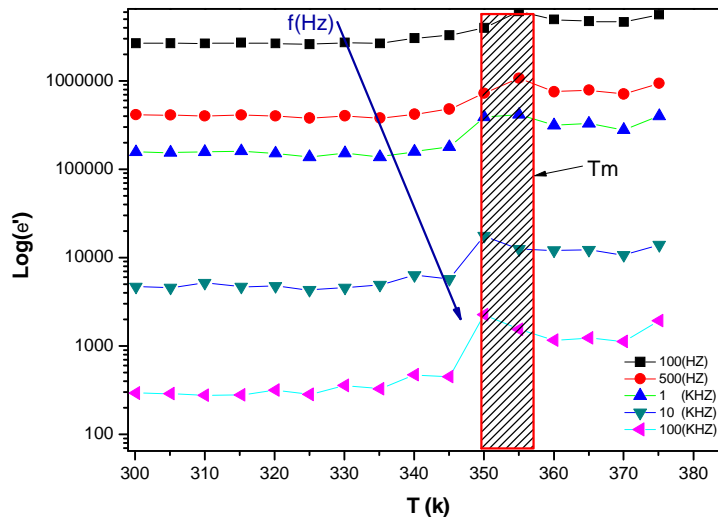


Figure (III.12): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$.

Dans Figure (III.12), nous avons reporté l'évolution de la permittivité en fonction de la température dans les mêmes plages de données citées précédemment.

Il semble que la permittivité de $[C_4IM^+][Cl^-]$ est indépendante de la température T [20- T_m °C]. En fait, elle reste presque constante et égale à $\epsilon' = 2,66 \cdot 10^6$ (pour une fréquence égale 100Hz). Cependant, elle augmente directement après le processus de fusion ou $T > T_m$ °C.

De faibles permittivités, de l'ordre de $2,92 \cdot 10^2$, sont observées à des hautes fréquences (100 KHz). À cette fréquence les dipôles de la structure ne peuvent pas s'orienter avec le champ électrique appliqué et donc ne peuvent présenter une grande valeur de la permittivité diélectrique.

A des basses fréquences (100 Hz), nous observons une augmentation très importante de la permittivité sur tout lorsqu'on dépasse la fusion de ce liquide ionique.

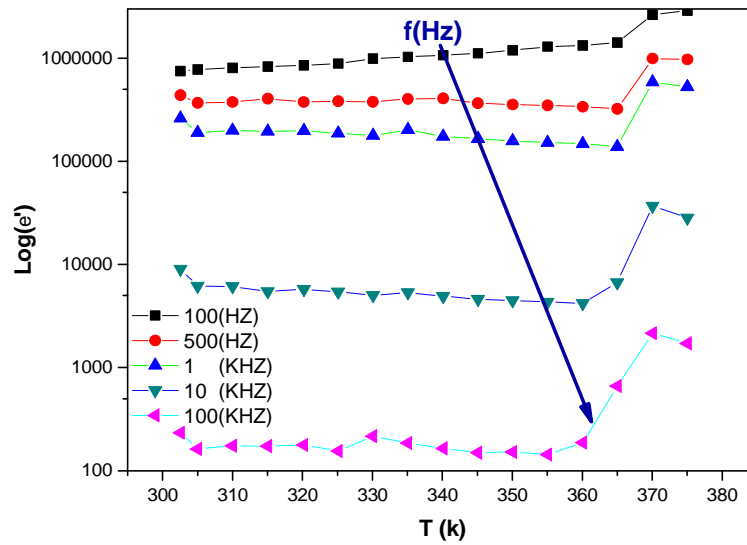


Figure (III.13): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Parallèlement, les mêmes phénomènes sont observés dans le liquide ionique $[C_4MIM^+][Cl^-]$, un pic aux alentours de la température de fusion T_m ($T_m = 97^\circ C$) est observé.

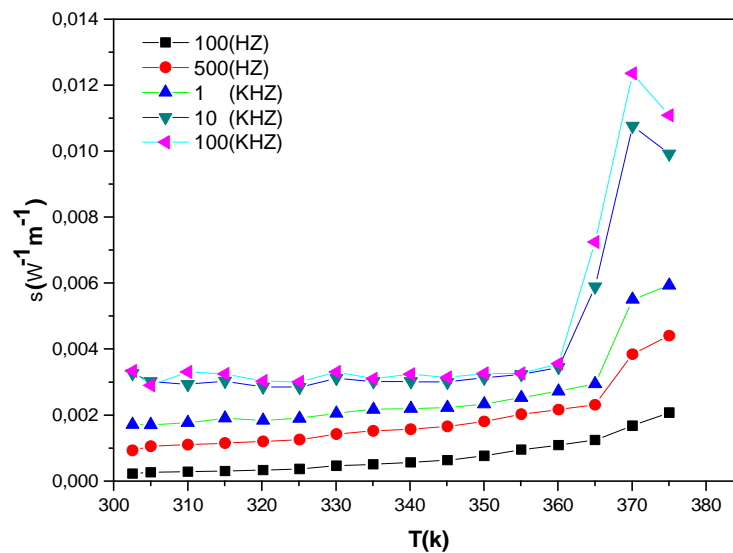


Figure (III.14): Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Pour le $[C_4IM^+][Cl^-]$, la conductivité est de l'ordre de $0.0056 (S.cm^{-1})$ à $f=100$ KHz et est supérieure à celle obtenue pour le $[C_4MIM^+][Cl^-]$ $0.0033 (S.cm^{-1})$ à $f=100$ KHz). Cette différence de conductivité est aussi affectée par la nature des interactions présents dans chaque IL. En fait, pour $[C_4IM^+][Cl^-]$ et $[C_4MIM^+][Cl^-]$. Ces deux ILs possèdent les mêmes chaînes butyl attachée au N3 de noyau imidazole, avec la présence d'hydrogène dans la position N1 dans le $[C_4IM^+][Cl^-]$, ce dernier devient plus conducteur par rapport au IL $[C_4MIM^+][Cl^-]$ avec le groupement methyl.

Les premiers travaux sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques ont été réalisés par quelques laboratoires [24-30], ont montré que certains liquides ioniques sont fortement conducteurs. Leur conductivité est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par les forces d'interactions de Van der Waals. La présence de liaison hydrogène N1---H du cation d'imidazolium augmente considérablement la conductivité [31].

V.3-L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique pour le $[C_4MIM^+][Cl^-]$

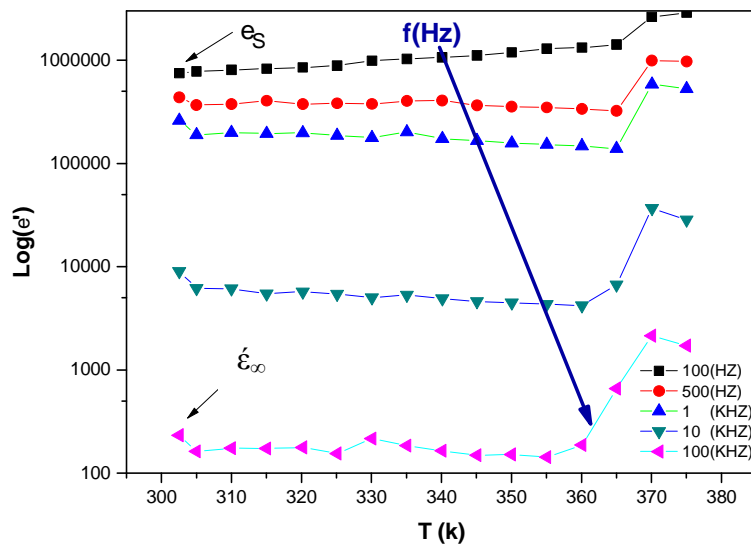


Figure (III.15): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_4MIM^+][Cl^-]$.

Dans la figure(III.15), nous avons reporté l'évolution de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence dans les mêmes plages de données citées précédemment.

- De grandes permittivités, de l'ordre de $7,47.10^5$, sont observées aux basses fréquences (100Hz).
- parallèlement, nous observons une diminution très importante de la permittivité ($2,34.10^2$) lorsqu'on travaille avec des hautes fréquences ($f=100$ KHz).

Lorsqu'un phénomène de relaxation se produit, ϵ décroît avec la fréquence, d'une ϵ_s jusqu'à :

$$\epsilon_{\infty} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = \Delta\epsilon$$

V.4-L'évolution de la conductivité en fonction de la température de $[C_5MIM^+][Br^-]$ et de $[C_7MIM^+][Br^-]$

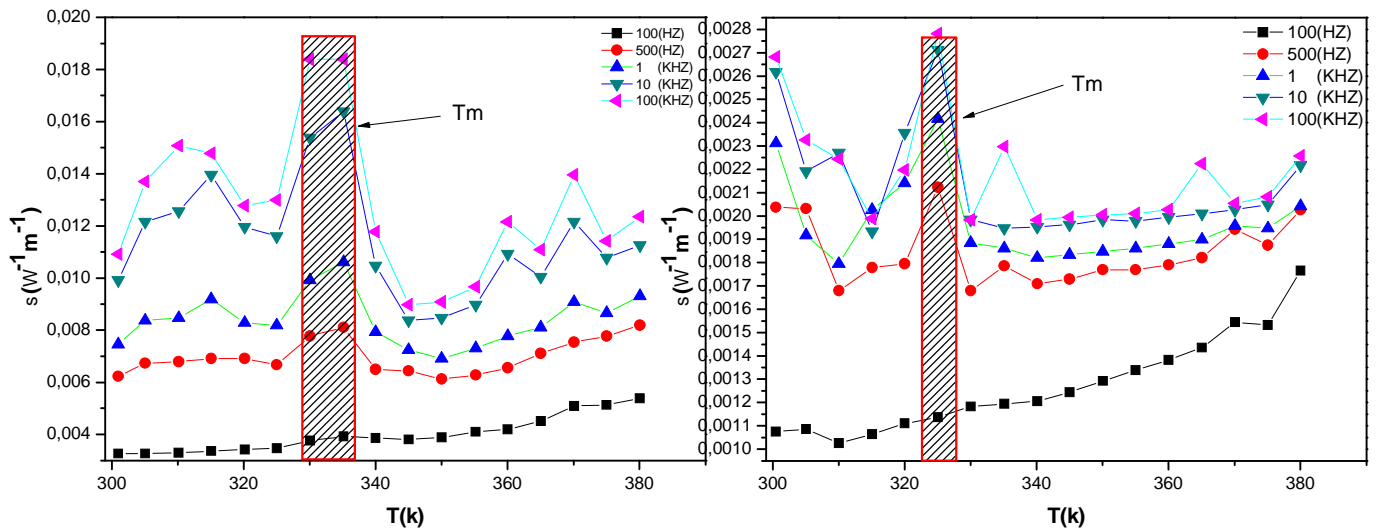


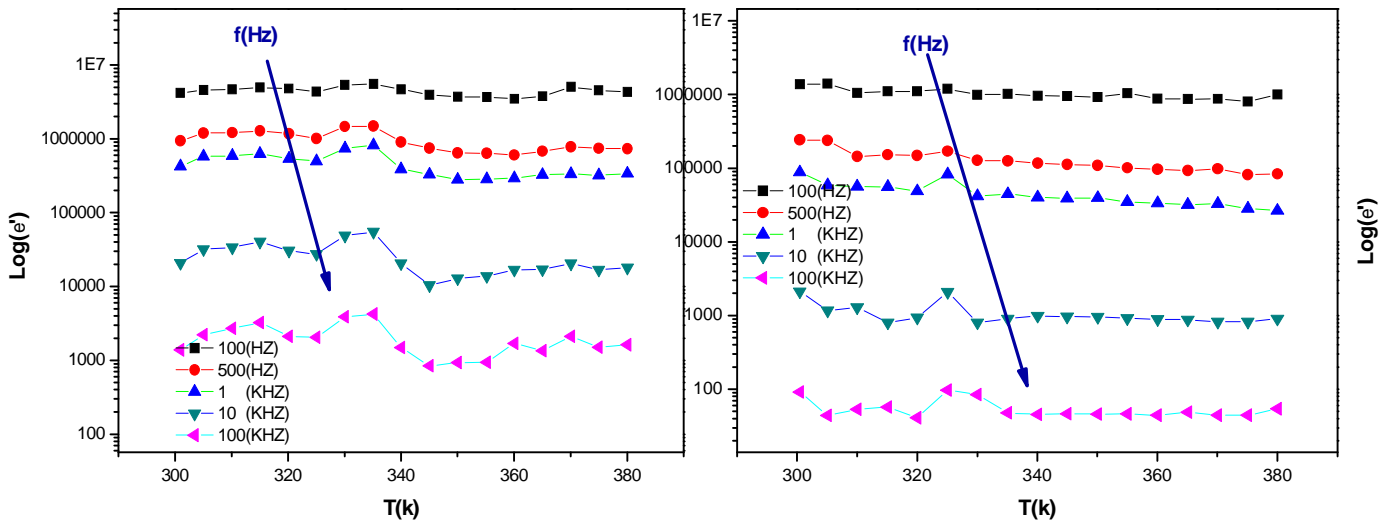
Figure (III.16) ; Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$ et pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$.

La campagne des mesures isothermes effectuées pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$ est présentée sur la figure (III .16).

D'une façon générale, aucune variation significative n'a été observée pour ce liquide ionique comparant ces résultats avec celui de $[C_5MIM^+][Br^-]$.

La variation de la conductivité ($\log \sigma$) en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$ et pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$ sont en annexe.

V.5-L'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la



température de $[C_5MIM^+][Br^-]$ et de $[C_7MIM^+][Br^-]$

Figure (III.17): Variation de la permittivité réelle (ϵ') en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$ et pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$.

Pour chaque fréquence, la permittivité reste pratiquement constante alors qu'elle augmente aux basses fréquences, en fonction de la température.

D'une façon générale, La permittivité pour le $[C_7MIM^+][Br^-]$ se comporte de la même manière que pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$.

V.6-Etude comparative

V.6.1-L'effet de La longueur de chaîne alkyle

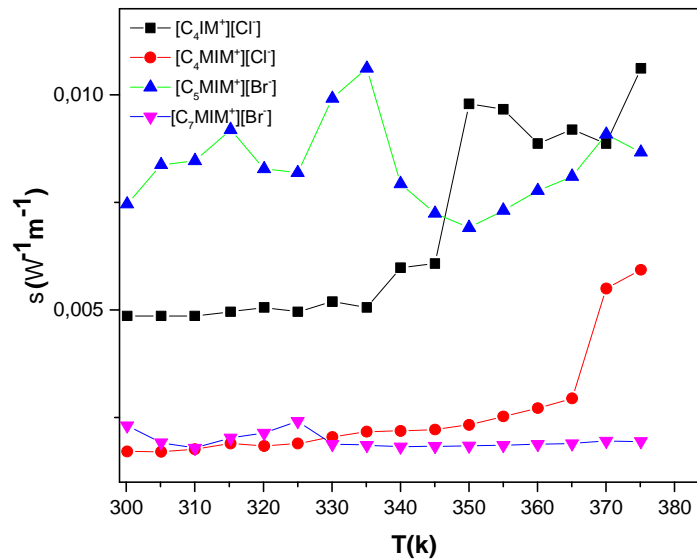


Figure (III.18): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 1(KHz) pour les quatre liquides ioniques.

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques à une grande influence sur leurs propriétés physico-chimiques. Spécialement, la conductivité, **Huddleston et al.** et **Visser et al.** [33, 34] en 2001, ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur de la conductivité lorsque l'on augmente la chaîne alkyle.

La dépendance en température, à différentes fréquences, de conductivité et la partie réelle $\sigma'(f)$ des ILs [C₅MIM⁺] [Br⁻] et [C₇MIM⁺] [Br⁻] est illustrée sur la figure(III.18) respectivement.

D'après ce figue, il s'ensuit que :

- Le [C₅MIM⁺][Br⁻] présente des conductivités plus grandes que celles de [C₇MIM⁺][Br⁻], ceci est due le chemin de conduction dans les chaînes pentyl est plus court par rapport au heptyl.

Par ailleurs, cette conductivité devient plus importante en passant de IL [C₅MIM⁺] [Br⁻] au IL [C₄IM⁺] [Cl⁻] et [C₄MIM⁺] [Cl⁻] et finalement le IL [C₇MIM⁺] [Br⁻]. Ceci est traduit par l'augmentation des interactions de Van der Waals. De même, la taille de l'anion

influe sur ces interactions. Par conséquent, il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions qui compose chaque IL, et ont également un effet important. La variation de la conductivité en fonction de la température pour les fréquences 100 Hz, 500Hz, 10kHz, 100kHz des quatre liquides ioniques sont en annexe.

Les constats suivants sont à signaler :

- A une fréquence $f= 100\text{kHz}$, les conductivités mesurées sont sensiblement les mêmes pour $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$ et $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$. Toutefois, pour des températures plus au moins inférieures à la température de fusion, la conductivité de $[\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-]$ est plus importante.
- Généralement, l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence suit cet ordre : $\sigma' [\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-] > \sigma' [\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-] > \sigma' [\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-] > \sigma' [\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$.
- Cet ordre est influencé non seulement par la taille d'anion mais aussi par d'autre paramètre comme le type d'interaction de liaison hydrogène entre les protons du cation d'imidazolium $[\text{RMIM}^+]$ et l'anion correspond.
- La conductivité est aussi affectée par la nature des cations. Ainsi, pour $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$. En fait, elle diminue avec la taille des groupes alkyles portés par l'azote [35]. La longueur du chemin de conduction augmente alors et la conductivité diminue.

La différence des valeurs des conductivités obtenues entre les ILs à base de bromure et les ILs de chlorures restent difficiles à interpréter. A priori, il est évident de dire que les interactions avec l'anion Cl sont plus fortes que celles avec les bromures, à cause de la différence d'électronégativité et la taille de ces deux anions, ce qui montre que le mécanisme de conduction est très rapide dans les chloro-ILs par rapport aux bromo-ILs.

De façon générale, le liquide ionique qui n'autorise pas une forte délocalisation de la charge se considère comme un faible conducteur.

Conclusion générale

Notre travail a été basé sur la synthèse des liquides ioniques à base du 1,3-dialkylimidazolium $[C_nC_mIm][X]$, n et m peuvent prendre les valeurs suivantes : 0, 1, 4, 5, 7 et révéler l'impact du changement de la longueur de la chaîne latérale alkyle de l'imidazolium sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelles et diélectriques, ces cation de groupement imidazole sont combinés avec deux anion à base de bromure et de chlorure afin d'étudier l'effet de l'anion correspond sur les propriétés citées auparavant.

Dans une première étape, une étude des propriétés spectroscopiques de six liquides ioniques (ILs) : imidazole [IM], 1-méthylimidazole [1-MIM] comme des produits de départ, dans une deuxième partie, les produits formés par la réaction d'alkylation $[C_4IM^+][Cl^-]$, $[C_4MIM^+][Cl^-]$, $[C_5MIM^+][Br^-]$ et $[C_7MIM^+][Br^-]$ respectivement, ces structures ont été caractérisée par des méthodes spectroscopiques 1H , ^{13}C -RMN et IR.

Afin d'expliquer l'influence du groupe méthyle attaché en position N_1 sur le noyau imidazolium des six liquides ioniques, des études de spectroscopie vibrationnelles ont été réalisées par la méthode IR dans la gamme de $[650-3500\text{ cm}^{-1}]$. Pour cette raison, une affectation détaillée des différents pics est suivie d'une discussion comparative sur les fonctionnalités spectrales en tenant compte également des travaux déjà publiés.

Les modes spectroscopiques observés nous a permis de confirmer réellement l'existence de deux type des liquides ioniques en terme des interactions, en fait, une seule différence entre ces ILs est l'atome d'hydrogène, cette dernière résulte des importantes interactions mises en commun, ce qui augmente l'énergie du système, et change totalement l'état physique de chaque liquide.

En terme moléculaire, ces résultats montrent des changements de densité électronique dans chaque IL conduisant à des changements dans la position et la force des interactions et les variations inter ioniques configurationnelles. Macroscopiquement, ces changements expriment clairement des variations notables dans les propriétés thermo-physiques mais le manque de quelques moyens de caractérisations ne nous a pas permis de faire une analyse globale sur ces propriétés.

Dans la seconde étape de ce travail, l'étude des propriétés diélectriques, nous a permis de conclure que l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence suit cet ordre :

$$\sigma' [\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-] > \sigma' [\text{C}_4\text{IM}^+][\text{Cl}^-] > \sigma' [\text{C}_4\text{MIM}^+][\text{Cl}^-] > \sigma' [\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-].$$

Cet ordre est influencé non seulement par la taille d'anion mais aussi par d'autre paramètre comme le type d'interaction de liaison hydrogène entre les protons du cation d'imidazolium [RMIM⁺] et l'anion correspond.

Une discussion plus approfondie de nos résultats montre que la conductivité est aussi affectée par la nature des cations. Ainsi, $\sigma'[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-] < \sigma'[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$. En fait, elle diminue avec l'augmentation de la chaîne alkyle portée par l'azote. Il est à noter que la longueur du chemin de conduction augmente alors et la conductivité diminue.

Dans un autre coté, la corrélation entre les analyses vibrationnelles et diélectrique à montré que le liquide ionique [C₄IM⁺][Cl⁻] est fortement conducteur, à cause des divers possibilité d'interactions qu'il peuvent exercé et par leur tendance à former des liaisons hydrogène, ainsi que les forces d'interactions de Van der Waals avec l'anion chlorure. Par conséquent, la présence de liaison hydrogène N1----H du cation d'imidazolium augmente considérablement sa conductivité.

Les résultats obtenus sont d'une grande utilité et ouvre des perspectives intéressantes vers l'investigation des autres liquides ioniques pour obtenir des propriétés importantes vers des applications souhaitables.

Finalement, pour mener à bien cette étude et afin de valoriser le travail déjà effectué, les résultats obtenus actuellement en cours de rédaction d'un article scientifique d'intitulé « **effect of structural parameters on the vibrational properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids** ».

Nous avons reporté dans cette partie de l'annexe, l'évolution de la partie réelle $\sigma'(\omega)$

de la conductivité complexe $\sigma^*(\omega)$ en fonction de la température pour des différentes

fréquences pour les liquides ioniques $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$.

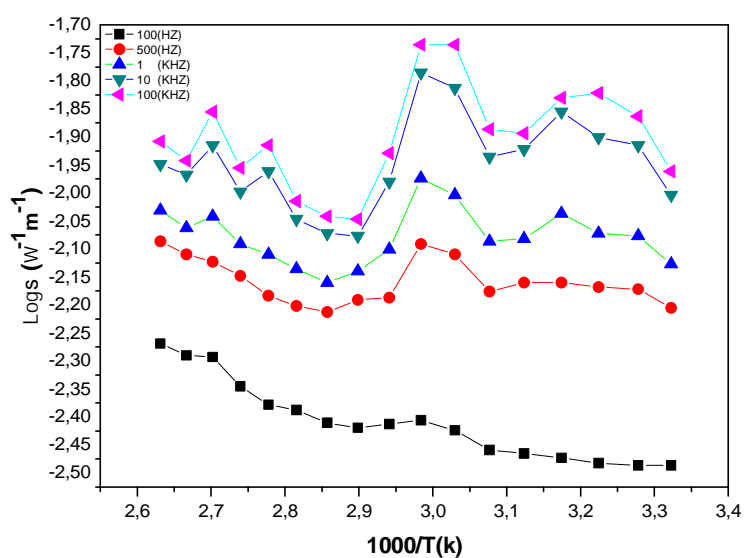


Figure (III.19) : Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence pour le $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$.

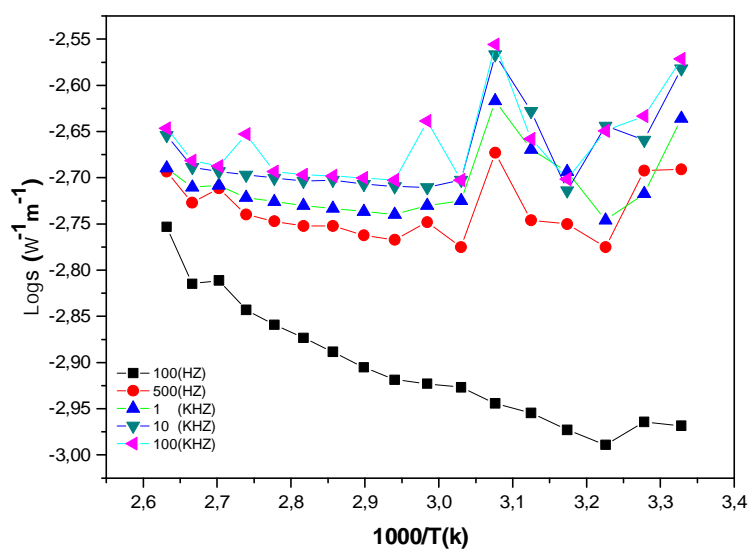


Figure (III.20) : Variation de la conductivité de $\text{log}_s \sigma$ en fonction de la température pour différentes fréquences pour le $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$.

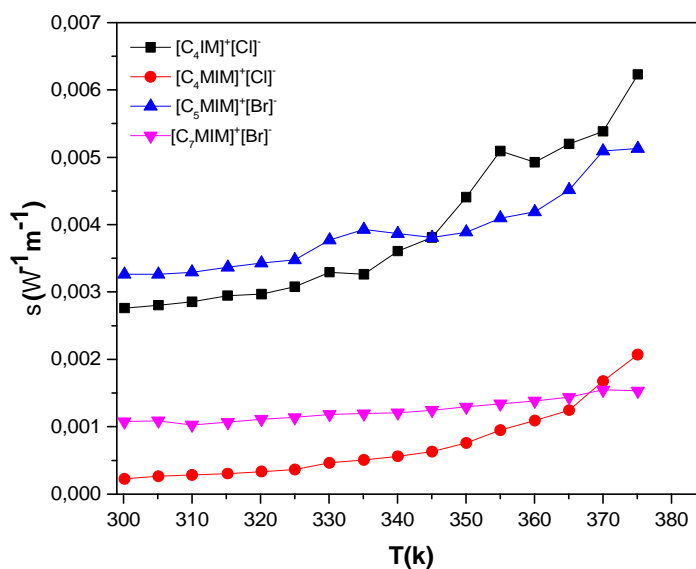


Figure (III.21): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 100 (Hz) pour les quatre liquides ioniques.

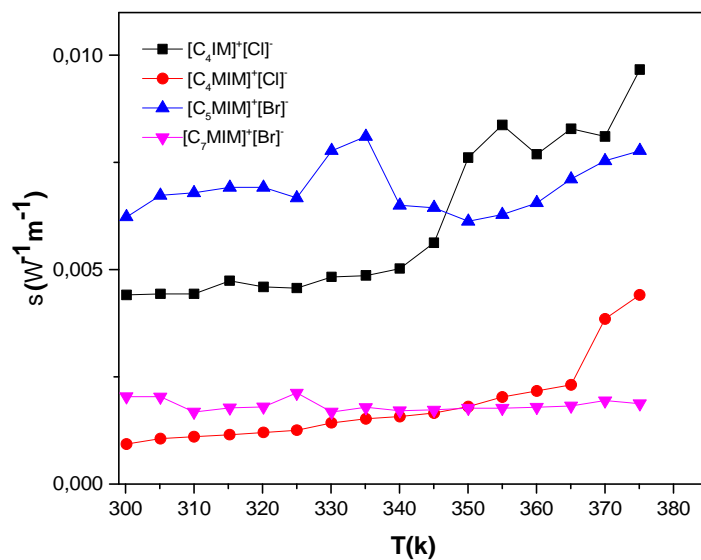


Figure (III.22): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 500 (Hz) pour les quatre liquides ioniques.

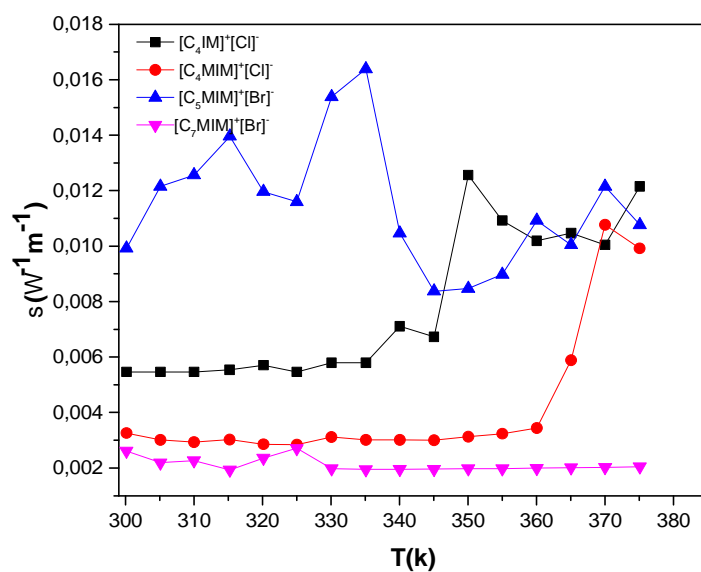


Figure (III.23): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 10(KHz) pour les quatre liquides ioniques.

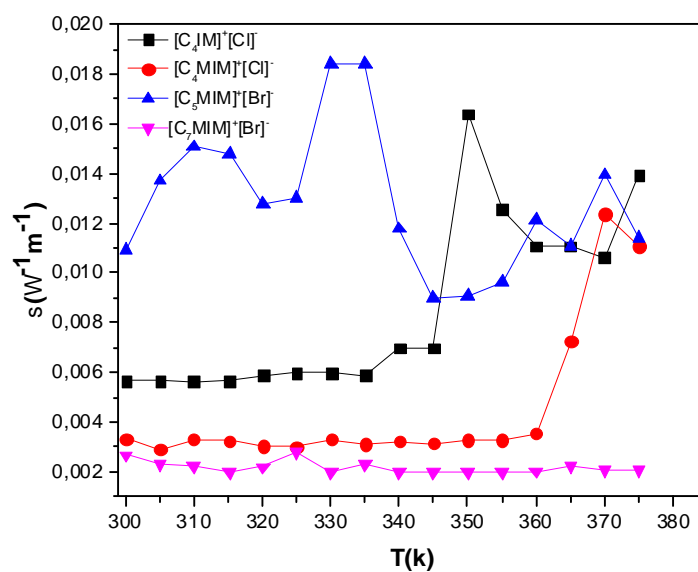


Figure (III.24): Variation de la conductivité en fonction de la température de la fréquence 100(KHz) pour les quatre liquides ioniques.