

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

HAKKOUM MOHAMED AMINE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie organique

Thème

**Synthèse, stabilité thermique et spectroscopie IR des liquides
ioniques protiques**

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

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

Année universitaire 2017/2018

ملخص: التوليف ، الاستقرار الحراري و التحليل الطيفي للأشعة السوائل الأيونية
في الأونة الأخيرة، هناك فئة جديدة من المركبات التي تمت دراستها بشكل خاص من قبل العديد من الباحثين العلميين في العالم هي تلك السوائل الأيونية. الغرض من هذا العمل هو استبدال المذيبات العضوية التقليدية السامة والمسرطنة بمركبات جديدة لا تعاني من هذه العيوب. في هذا السياق ، أثارت هذه المذيبات الجديدة اهتمامًا كبيرًا في المجتمع العلمي ، بالإضافة إلى عدد قليل من المختبرات الجزائرية التي تعمل في هذه المجموعات الجديدة.

بالإضافة إلى ذلك ، يتم تحديد الخصائص الكيميائية لهذه السوائل الأيونية من خلال التفاعلات بين الأزواج (الكاتيون الأنيون). خاصة ، والمواقع الغالبة من التفاعلات وميلها لتشكيل التفاعلات الداخلية أو داخل الجزيئة. في هذا المنظور ، يتسبب التفاعل الكيميائي لسلائف العضوية الإيميدازول مع هالوجينات الألكيل في نقل مجموعة الألكيل إلى الدورة المقابلة. مجموعة متنوعة واسعة من التوليفات الممكنة بين الكاتيونات والأنيونات يؤدي إلى مركبات الأيونية مع خصائص الكيميائية.

الهدف من عملنا هو تركيب ملح أيوني جديد ، من أجل دراسة التفاعلات داخل الجزيئة وبين الجزيئات بين الكاتيون [Et(OH)IM] و الأنيون [Cl] بواسطة مزيج من الأساليب الطيفية البحتة. (الأشعة تحت الحمراء، RMN). هذان التقنيان ضروريان للغاية من أجل درجة نقاء سائلنا الأيوني.

بالإضافة إلى ذلك ، سيتم تنفيذ نهج نظري للتحقق من صحة النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها. وأخيرًا ، يهتم الجزء الأخير بالتحليلات الحرارية بواسطة ATG / DTG. سنناقش على وجه الخصوص التغيرات الحرارية المختلفة التي تحدث في عيناتنا على مدى درجة الحرارة 25-700 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية : السائل الأيونية، الرابطة الهيدروجينية، السائل الأيوني البروتيك

Résumé :Synthèse, stabilité thermique et spectroscopie IR des liquides ioniques protiques

Récemment, une nouvelle classe de composés particulièrement étudiée par plusieurs chercheurs scientifiques dans le monde est celle des liquides ioniques. L'objectif de ces travaux est de remplacer les solvants organiques classiques qui sont toxiques et cancérigènes par des nouveaux composés qui ne présentent pas ces inconvénients. Dans ce contexte, ces nouveaux solvants ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique, en plus, peu des laboratoires algériens travaillant sur ces nouveaux composés.

De plus, les propriétés physico-chimiques de ces liquides ioniques sont déterminées par les interactions entre les couples cations-anions. Spécialement, les sites prédominants d'interactions et leur tendance à former des interactions inter ou intra- intramoléculaires. Dans cette perspective, la réaction chimique des précurseurs organiques type imidazole avec des halogénures d'alkyle provoque un transfert du groupement d'alkyle au cycle correspond. La grande variété de combinaisons possibles entre les cations et les d'anions conduit à des composés ioniques avec des propriétés physicochimiques primordiales.

Le but du notre travail que nous proposons est de synthétiser un nouveau sel ionique, afin d'étudier les interactions inter et intramoléculaires entre le cation [Et(OH)IM] et l'anion [Cl] par une combinaison entre des méthodes purement spectroscopiques (IR, RMN). Ces deux techniques s'avèrent très nécessaire pour la grande pureté de notre liquide ionique.

En plus, une approche théorique sera effectuée afin de valider les résultats expérimentaux obtenus. Finalement, Une dernière partie s'intéresse aux analyses thermiques par ATG/DTG. Nous discuterons en particulier des différents changements thermiques qui se produisent dans nos échantillons sur la gamme des températures 25-700 °C¹.

Mots clés: liquide ionique , liaison hydrogène, liquide ionique protique

Abstract: Synthesis, thermal stability and IR spectroscopy of protic ionic liquids

Recently, there is a new class of compounds that have been particularly studied by many scientific researchers in the world are those ionic liquids. The purpose of this work is to replace toxic and carcinogenic organic solvents with new compounds that do not suffer from these defects. In this context, these new solvents have attracted considerable interest in the scientific community, as well as a few Algerian laboratories operating in these new compounds.

In addition, the physical and chemical properties of these ionic fluids are determined by interactions between anionic cation pairs. Especially, and dominant sites of interactions and their tendency to form interactions within or within the molecular interior. In this perspective, the chemical reaction of organic amydazole precursors with alkyl halides causes the transfer of the alkyl group to the corresponding cycle. A wide variety of possible combinations between cations and anions leads to ionic compounds with physical-chemical properties.

The goal of our work is to install new ionic salt, to study interactions between and between molecules between the ion ions (OH) and IM (an) anion by a combination of purely spectral methods. (Infrared, NMR). These two technologies are essential for the purity of our ionic liquid.

In addition, a theoretical approach will be implemented to validate the experimental results obtained. Finally, the final part deals with thermal analyzes by ATG / DTG. We will discuss in particular the different thermal changes that occur in our samples over a temperature range of 25-700 ° C.

Keywords : ionic liquid, hydrogen bond, protic ionic liquid

Remerciements

Le présent travail a été effectué en grande partie au laboratoire de chimie à l'université de Saida, sous la direction de Mr HADDAD Boumediene.

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu pour m'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.

J'exprime mes remerciements à mon encadreur Monsieur **HADDAD Boumediene**, pour m'avoir offert la chance de travailler avec lui et sous sa direction scientifique. Je le remercie pour son soutien et son encouragement durant cette période, ainsi que pour ses conseils, sa disponibilité et sa rigueur. Il a su me faire bénéficier de son expérience, de ses rigoureuses exigences scientifiques. Je l'assure à jamais de toute ma gratitude.

Je le remercie encore une fois de m'avoir tant appris sur le monde de la spectroscopie vibrationnelle et qui m'a initié à la recherche !

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Mr OUCI Houari** , Maître de Conférence A à l'université de Saida pour le temps qu'elle a consacré à la participation à ce jury.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur **Houari BRAHIM**, Maître de conférence à l'université de Saida qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Mansour DEBDAB**, Maître de conférence à l'université de Tiaret pour avoir accepté de lire et de juger ce manuscrit.

Je tiens également à remercier Madame **ANNALISA Poalone**, Professeur à l'université de Rome, qui grâce à sa collaboration, nous a permis de réaliser les mesures ATG-DTG et la caractérisation spectroscopiques des liquides ioniques.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **CHAKER Yassine** pour son appui technique dans les précurseurs de départ. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect et de toute ma gratitude.

Je terminerai en pensant, sans les nommer, à tous ceux que j'ai croisé sur mon chemin et qui ont contribué à rendre possible mon parcours.

M.A.Hakkoum

INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I	11
I. Généralité sur les liquides ioniques	11
I.1. Introduction	11
I.2. Définition	11
I.3. Nomenclature et acronymes de liquides ioniques	12
I.4. synthèse des liquides ioniques	13
I.4.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole	13
I.4.2 Réaction d'échange de l'anions	15
I.5. purification des liquides ioniques	15
I.6. capacité calorifique	16
I.7. Propriétés physico chimique	16
I.7.1. stabilité thermique	17
I.7.2. viscosité	17
I.7.3. point de fusion	17
I.7.4. la densité	18
I.7.5. La toxicité	18
I.7.6. Propriétés électrochimique	19
I.7.7. stabilité chimique et acidité	19
I.7.8. conductivité	19
I.7.9. solubilité	20
I.8. utilisation des liquides ioniques comme solvant de réaction catalytique	20
I.9. hydrophobicité et miscibilité des liquides ioniques	20
I.10. application des liquides ioniques	21
I. Références	23
Chapitre II	30
II. Recherche bibliographique sur liquides ioniques	36
Chapitre III	38
III. Matériaux et techniques expérimentale	38
III.1. introduction	38
III.2. synthèses des liquides ioniques	38
III.2.1. chlorure de 1-(hydroxyethyl)imidazolium	38
III.2.1.1. mode opératoire	39
III.2.1.2. réaction	40
III.2.2. chlorure de 1-(hydroxyéthyl),3-méthyleimidazolium	41
III.2.2.1. mode opératoire	42
III.2.2.2. réaction	43
III.3. caractérisations	44
III.3.1. les résultats RMN	44
III.4. Technique de caractérisation	45
III.4.1. spectroscopie infrarouge IR	46

III.4.2. Mesures thermiques	46
III.5. Conclusion	46
Références	47
Chapitre IV.I	
IV.I Etude de propriétés spectroscopie IR	49
IV.I.1. Introduction	49
IV.I.2. Etude spectral des précurseurs [IM] et [Cl(Et)OH]	51
IV.I.2.1. Etude spectral des précurseurs dans la région 600-1000cm ⁻¹	52
IV.I.2.1. Etude spectral des précurseurs dans la région 1000-1700cm ⁻¹	53
IV.I.2.1. Etude spectral des précurseurs dans la région 2800-3500 cm ⁻¹	54
IV.I.3. Etude spectral des liquides ioniques [Et(OH)MIM][Cl] et [Et(OH)IM][Cl]	55
IV.I.3.1. Etude spectral des liquides ioniques dans la région 600-1300cm ⁻¹	56
IV.I.3.2. Etude spectral des liquides ioniques dans la région 1300-1600cm ⁻¹	59
IV.I.3.3. Etude spectral des liquides ioniques dans la région 2700-3800 cm ⁻¹	63
Chapitre IV.II	65
IV.II. Les analyses thermiques	65
IV.II.1 introduction	65
IV.II.2 spectroscopie IR sous l'effet de température	68
IV.II.3. analyses thermogravimétrique	69
Référence	70
Conclusion générale	75

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Nomenclature utilisé pour la dénomination des cations imidazolium.

Tableau (I.2) : Ecotoxicité exprimé par la concentration efficace 50% (Ec-50/ppm) de composés usuels et de LI

Tableau (II.1) : L'énergie de (Vdws) électrostatique et d'interaction en fonction de Température de six Lis

Tableau (III.1) : Caractéristique des précurseurs et les LIs synthétisé

Tableau (IV.I.1) : Fréquence vibrationnelles de [IM] et [Cl(Et)OH]

Tableau (IV.I.2) : Fréquence vibrationnelles de liquides ioniques synthétisé

Introduction générale

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 gourmande en solvants organiques, très efficaces en termes de réactivité chimique. Cependant, la plupart de ces solvants organiques sont inflammables, très volatils et toxiques (cancérogènes, mutagènes, toxiques, ...). C'est pour cette raison, 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 sels sont constitués de cations organiques complexés avec des anions inorganiques ou organiques. Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés telles que : volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur, stabilité thermique élevée, inflammabilité, grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques, tolérance aux acides forts, densité ionique élevée. Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques.

Ces dernières années, les liquides ioniques sont devenus un sujet d'études intensives. De nombreuses recherches sur la séparation de polluants par l'utilisation de liquides ioniques non volatils en remplacement des solvants volatils conventionnels ont vu le jour.

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 deux liquide ionique l'un est protique (Chlorure de 1-(hydroxyethyl) imidazolium) et l'autre aprotique (Chlorure de 1-(hydroxyethyl),3-methylimidazolium) et de faire une étude comparative entre ces deux liquides ioniques pour voir l'effet d'un groupement methyl attaché à l'atome de l'azote de imidazole sur les propriétés thermiques et spectroscopiques.

D'autre part, afin d'étudier les interactions à l'échelle moléculaire entre le cation et l'anion, nous avons appliqué une méthode spectroscopique connue par la spectroscopie Infrarouge (IR). Cette perspective représente la pierre angulaire de notre travail.

D'un point de vue structurelle, une partie de notre travail de recherche a pour but de comprendre la relation qui existe entre les paramètres structuraux de ces deux liquides ioniques fonctionnalisés par un groupement hydroxyethyl et leur propriétés thermiques.

À la lumière de ces données et afin de simplifier l'exécution de notre travail de master, notre méthodologie est comme suit:

Nous avons en premier lieu (**chapitre I**) présenté une synthèse bibliographique ; l'histoire de liquides ioniques, leur définition, préparation, leurs propriétés physico-chimique, et les quelques applications les plus connues.

Dans le **deuxième chapitre** afin de mieux comprendre les différentes propriétés spectroscopiques, nous allons présenter quelques travaux pionniers dans ce domaine.

Le **chapitre III** est consacré à l'explication de la partie pratique, qui porte des informations sur les méthodes de synthèses et caractérisations.

Dans le **quatrième chapitre**, nous aborderons l'étude des propriétés spectroscopiques et thermiques dans ces deux liquides ioniques. Nous diviserons ce dernier en deux parties :

Une première partie s'intéresse aux analyses menées par la spectroscopie IR. Nous discuterons en particulier des différents changements qui se produisent dans les deux liquides ioniques sur la gamme des températures 500-4000 cm^{-1} . La nécessité de compléter cette partie par une caractérisation spectroscopique IR en fonction de la température sera nécessaire pour bien mener notre travail.

L'évolution de propriétés thermiques de nos deux liquides ioniques, sur un domaine de température T proche de phénomènes de fusion, de la dégradation, nous a permis d'évaluer intuitivement le comportement thermiques de ces deux sels ioniques.

Pour terminer, nous soulignerons dans la conclusion générale, les résultats essentiels de cette étude.

Chapitre I
Généralité sur les liquides ioniques

I.1.Introduction

L'intérêt pour les liquides ioniques a été stimulé ces dernières années dans l'industrie et le milieu universitaire en raison du besoin accru fluides respectueux de l'environnement pour répondre aux besoins régionaux et internationaux réglementations environnementales.

L'un des domaines d'étude les plus remarquables de l'ionique zone de liquides est la mesure des propriétés physiques pertinentes. Une connaissance précise des propriétés thermo physiques est précieuse comme il est nécessaire de décider si l'utilisation de liquides ioniques pourrait être étendu du niveau de laboratoire à la grande échelle d'applications industrielles [1].

I.2.Définition

Les liquides ioniques (LIs) 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 [2].

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses [3].

A l'heure actuelle, les liquides ioniques les plus utilisés ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkyropyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium), ou le soufre (sulfonium). Les anions ont la plus grande diversité structurale peut être trouvée et sont régulièrement employés comme des ions halogénures, acétate, trifluoroacétate, triflate, bitrifilimide, alkylsulfate, sulfonate, tétrafluoroborate, tétraarylboreate, hexafluorophosphate, etc... [4].

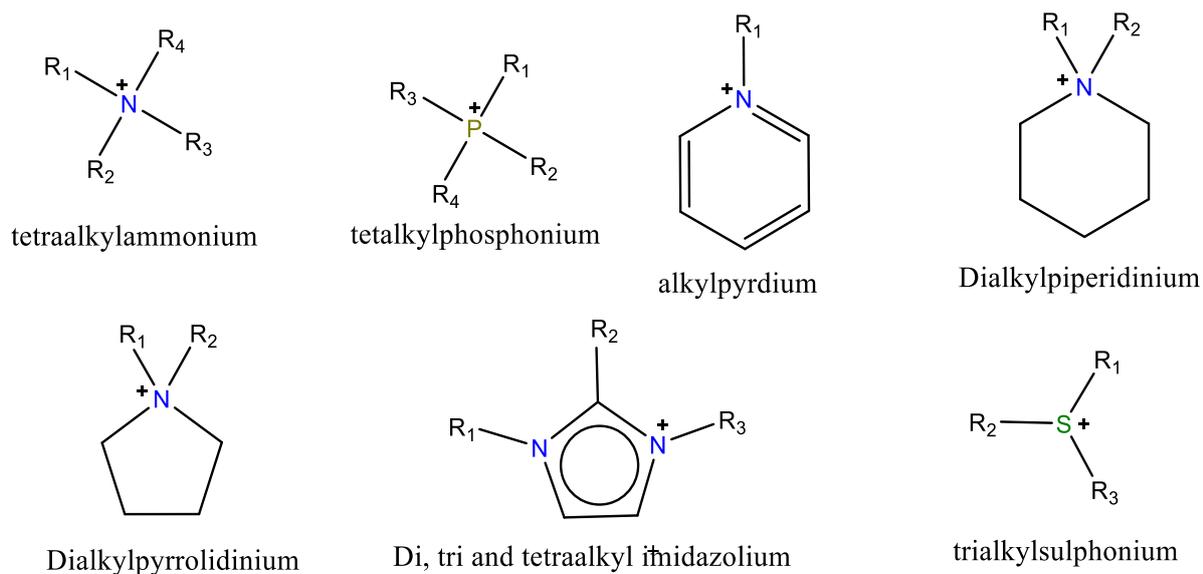


Schéma I.1 : Cations des liquides ioniques [4]

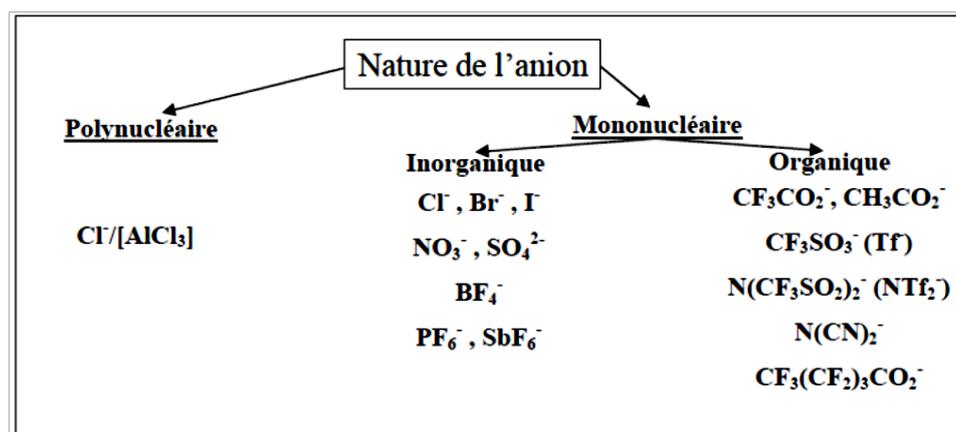


Figure I.1: Anions des liquides ioniques

I.3. Nomenclature et acronymes des IIs

La dénomination des cations imidazolium ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{IM}$) utilisées par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Nom du 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-déeyl-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-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉

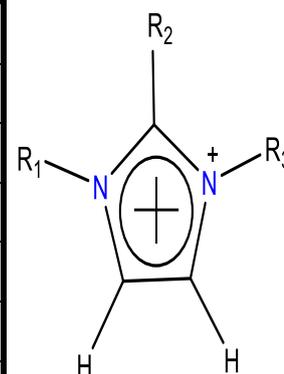


Tableau I.1 Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums[3].

Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluorométhylsulfonate seront désignés par NTf₂ et OTf respectivement.

I.4.Synthèse des liquides ioniques

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

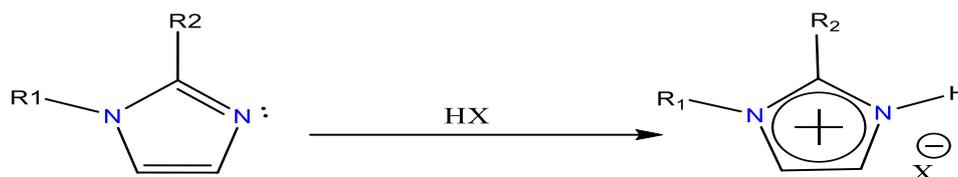
La synthèse de ces LI s'effectue en deux étapes :

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

I.4.1.Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3. [5,6]

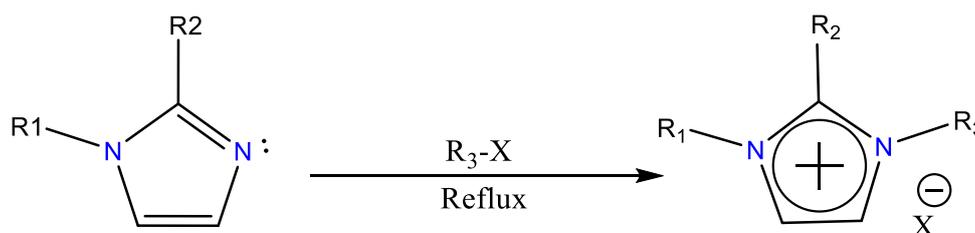


R₁ et R₂ = alkyl, H

X = Cl, NO₃, BF₄, PF₆

Schéma (I.2) : Réaction de protonation de l'imidazole.

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants. 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 des ultrasons [5-9] ou en opérant sous pression.



R₁, R₂ et R₃ = alkyl

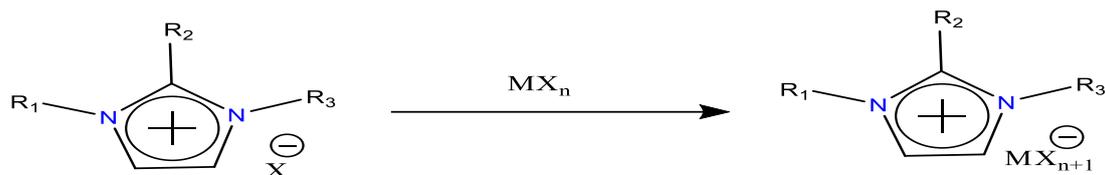
X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

Schéma (I.3) : Réaction de substitution nucléophile d'halogénure d'alcanes par l'imidazole.

I.4.2. 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.

* Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [5,6,10,14].



R1, R2 et R3 = alkyl

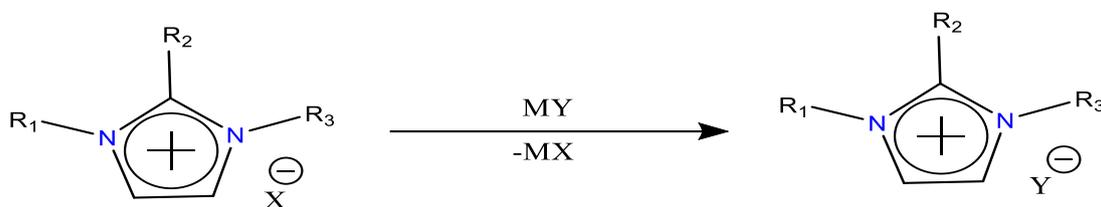
X = Cl, Br, I

M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

Schéma (I.4) : Traitement direct du sel imidazole par l'acide de Lewis.

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

* Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sels inorganiques : [5. 6]



R1, R2 et R3 = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = LiNTf₂, NaOTf, NaPF₆, NaBF₄

Schéma (I.5) : Réaction d'échange de l'anion

Cette réaction conduit aux LI 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 LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI. [12.13]

I.5.Purification des LI

Du fait que les liquides ioniques ont une pression de vapeur non détectable dans des conditions de températures proches de l'ambiante, pendant très longtemps, de nombreux scientifique pensaient qu'il était impossible de purifier les liquides ioniques par distillation. Très récemment, Earle et al. [15] sont parvenus à distiller certains liquides ioniques sous hautes températures comprises entre 473 et 573 K et basse pression. Les liquides ioniques

sont donc volatils même si leurs pressions de vapeurs saturantes sont très faibles [15, 16, 17, 18,19].

Il en résulte que l'observation d'une tension de vapeur à hautes températures va permettre d'améliorer dans un futur proche la pureté des liquides ioniques en utilisant les techniques de distillation.

Dans cette partie, nous présenterons succinctement quelques exemples de purification suivant les voies de synthèses utilisées et les impuretés souvent présentes dans les liquides ioniques. La distillation est souvent employée pour séparer la plupart des impuretés volatiles présentes dans les liquides ioniques.

La purification de liquides ioniques formés par métathèse peut poser différents problèmes.

Dans ce cas, les impuretés les plus communes sont les anions halogénures, ou les cations indésirables très difficilement séparés du produit final [20].

I.6.Capacité calorifique :

La capacité calorifique représente la relation entre l'énergie et la température pour une quantité déterminée de matériau. Par exemple, Strechan et coll. ont rapporté une estimation procédé de détermination des capacités calorifiques de six liquides ioniques différents sont montré que il y une relation entre la longueur de chaîne alkyl et la capacité calorifique et pour chaque addition d'un groupe (-CH₂-) augmenter la capacité calorifique par approximation 35 J.mol⁻¹ K⁻¹ à 25°C [21].

I.7.Propriétés physico-chimiques et paramètres de solvant des LI

Les LI se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leur propriétés physico chimiques particulières. En effet, les LI présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LI sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au dessus de 300°C) [22]. Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI est un atout majeur. Il faut aussi

mentionner que les LI sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques [23].

I.7.1. Stabilité thermique

Les liquides ioniques ont en général des températures de décomposition assez élevées. En effet, la stabilité thermique d'un liquide ionique est liée à la nature et la structure de l'anion. Ainsi, les anions présentant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre suivant [24-26] :



En revanche, des substituants alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition [27]. Celle-ci, qui a souvent lieu entre 350 et 400 °C, est due à l'élimination du substituant alkyle sur la position N du squelette imidazolium. Ces deux phénomènes (bas point de solidification et haut point de décomposition) expliquent la grande gamme de température accessible.

I.7.2. Viscosité

La viscosité des LIs est en général plus élevée que celle des solvants organiques usuels. Il a été démontré [26] que la viscosité des LIs de type 1-alkyl-3-méthyl imidazolium dépend de la longueur de chaîne des groupements alkyle, une augmentation de celle-ci et la forte interaction entre les paires d'ions, ainsi que la formation des liaisons hydrogène pourrait être la cause de viscosité importante et diminution de pression de vapeur dans le liquide ionique. Pour un même cation la diminution de viscosité est plus sensible avec la nature de l'anion [28]. Pour un même cation, la viscosité diminue dans l'ordre suivant :



En accord avec le fait que, la viscosité diminue quand la température augmente [27].

I.7.3. Point de fusion

Les LI, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des LI à plus bas point de fusion. [29-31].

I.7.4. densité

Les LI sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. La densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente. En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue.[31,32].

I.7.5 La toxicité

Les tests éco-toxicologiques utilisés pour l'estimation de l'écotoxicité des liquides ioniques sont en grande partie des test effectués sur des bactéries (Test Microtox) ou sur des algues. Ces tests permettent de déterminer la concentration efficace 50% (EC-50) sur des paramètres type mortalité, croissance, vis-à-vis des espèces mises en expérimentation. L'équipe de Jastorff et al. en 2003 .A émis les premières conclusions sur les risques potentiels environnementaux liés à l'utilisation des liquides ioniques.

La seule conclusion non réfutable est que le risque s'accroît avec l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation des liquides ioniques. Matsumoto et al.ont également montré dans leurs travaux que certaines bactéries pourraient se développer aussi bien en présence qu'en absence de liquide ionique et que l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation du liquide ionique provoque une baisse de l'activité microbienne.

La conclusion la plus importante de ces travaux, résumé dans le Tableau 1.2, est que les liquides ioniques s'avèrent être plus toxiques que les solvants moléculaires usuels [33-38].

Tableau I.2 Ecotoxicité exprimée par la concentration efficace 50% (EC-50 /ppm) de composés usuels et de liquides ioniques [37].

Solvant moléculaire	EC-50/ppm	Liquide ionique	EC-50/ppm
o-Xylène	9.25	[C ₈ C ₁ IM] ⁺ [Br] ⁻	1.17
Phénol	30.76	[C ₆ C ₁ IM] ⁺ [Br] ⁻	6.44
Toluène	31.74	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Cl] ⁻	897.47
Benzène	108.05	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [NTF ₂] ⁻	966.24
Chloroforme	1199.33	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Br] ⁻	2248.38
1-méthylimidazole	1218.20		
Dichlorométhane	2532.33		
Acétone	19311.14		
Méthanol	101068.50		

I.7.6. Propriétés électrochimiques

Les (Lis), composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes (~10 mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [39].

Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles [40 ;41]. Mais aussi en tant que milieux pour le dépôt électrolytique de métaux. Par exemple, le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LI [42].

I.7.7. Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions $AlCl_4$ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6 , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde O_2PF_2 - et d'acide fluorhydrique dans le milieu.[43,44].

La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ($pK_a=21-24$) qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbènes. Certains LI peuvent même se comporter comme des superacides. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium, en sonochimie ou à hautes températures. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [45-53].

I.7.8 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.

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 [54]:

imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

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 [55].

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 les auteurs, [BMIM]⁺[BF₄]⁻ suit ou ne suit pas une loi d'Arrhenius [56].

I.7.9. Solubilité

La solubilité dépend de la nature du solvant (eau ou les solvants organiques) la solubilité des liquides ioniques dans l'eau est gouvernée par la nature de l'anion et la longueur de chaîne alkyle fixée sur le cation. Les chaînes alkyles sont hydrophobes, donc une augmentation de celles-ci diminue la solubilité de LIs à anion identique, alors que les anions sont en principe hydrophiles et peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, Néanmoins la force de la liaison hydrogène augmente dans l'ordre suivant;



Les solvants organiques polaires comme les alcools à courte chaîne, les dichlorométhane ou l'acétonitrile dissolvent bien les LIs. Cette miscibilité dépend également de la nature du cation et de l'anion formant le liquide ionique. Cependant, il est important de noter que les LIs ne sont pas miscibles aux solvants apolaires surtout, lorsque ceux-ci sont des alcanes.

I.8. Utilisation des LIs comme solvants de réaction catalytique

L'utilisation des LI comme solvants de réaction catalytique est en plein essor ces dernières décennies. L'intérêt pour ces nouveaux milieux s'explique par la nécessité de trouver des procédés plus respectueux de l'environnement, les LI étant non-inflammables et très peu volatils. Cependant les effets de solvation particuliers des LI induisent des différences de réactivités et de sélectivités des systèmes catalytiques mais restent mal compris et peu pris en compte. [58,59]

I.9. Hydrophobicité et miscibilité des liquides ioniques

Les propriétés des LI résultent de la nature des cations et des anions et comprennent celles qui sont miscibles à l'eau - hydrophiles et non miscibles à l'eau - hydrophobes, la miscibilité d'eau dans les liquides ioniques c'est une propriété variée avec le changement de la structure par exemple, Les sels de 1-alkyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate sont miscibles avec l'eau à 25 ° C lorsque la longueur de la chaîne alkyle est inférieure à six, mais à six atomes de carbone ou plus, ils forment une phase séparée lorsqu'ils sont mélangés avec l'eau.[60]

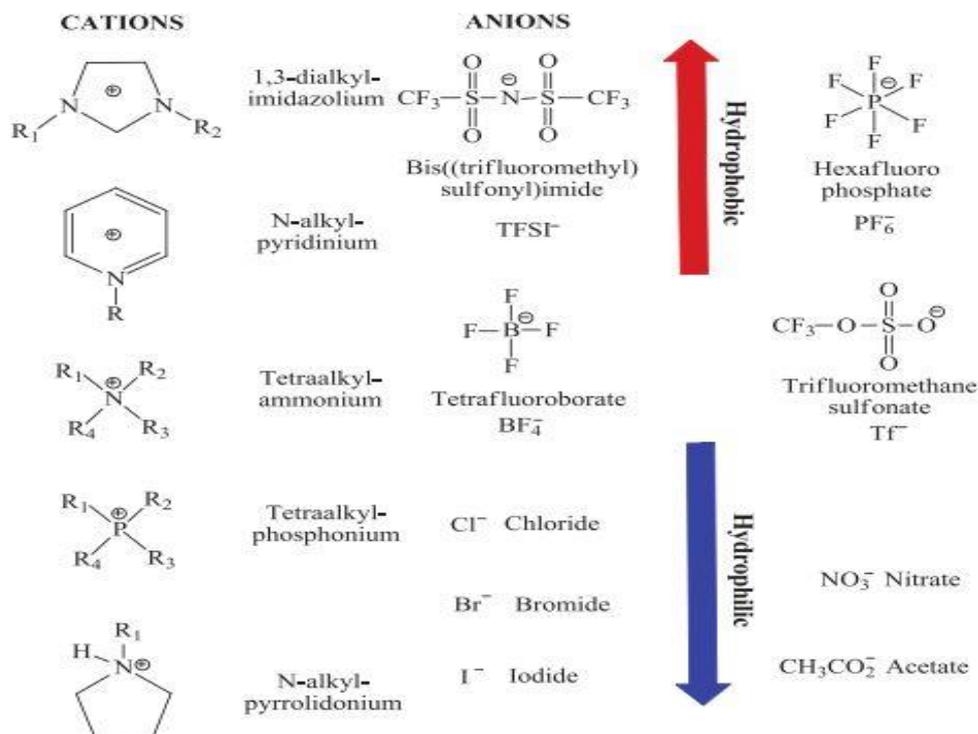
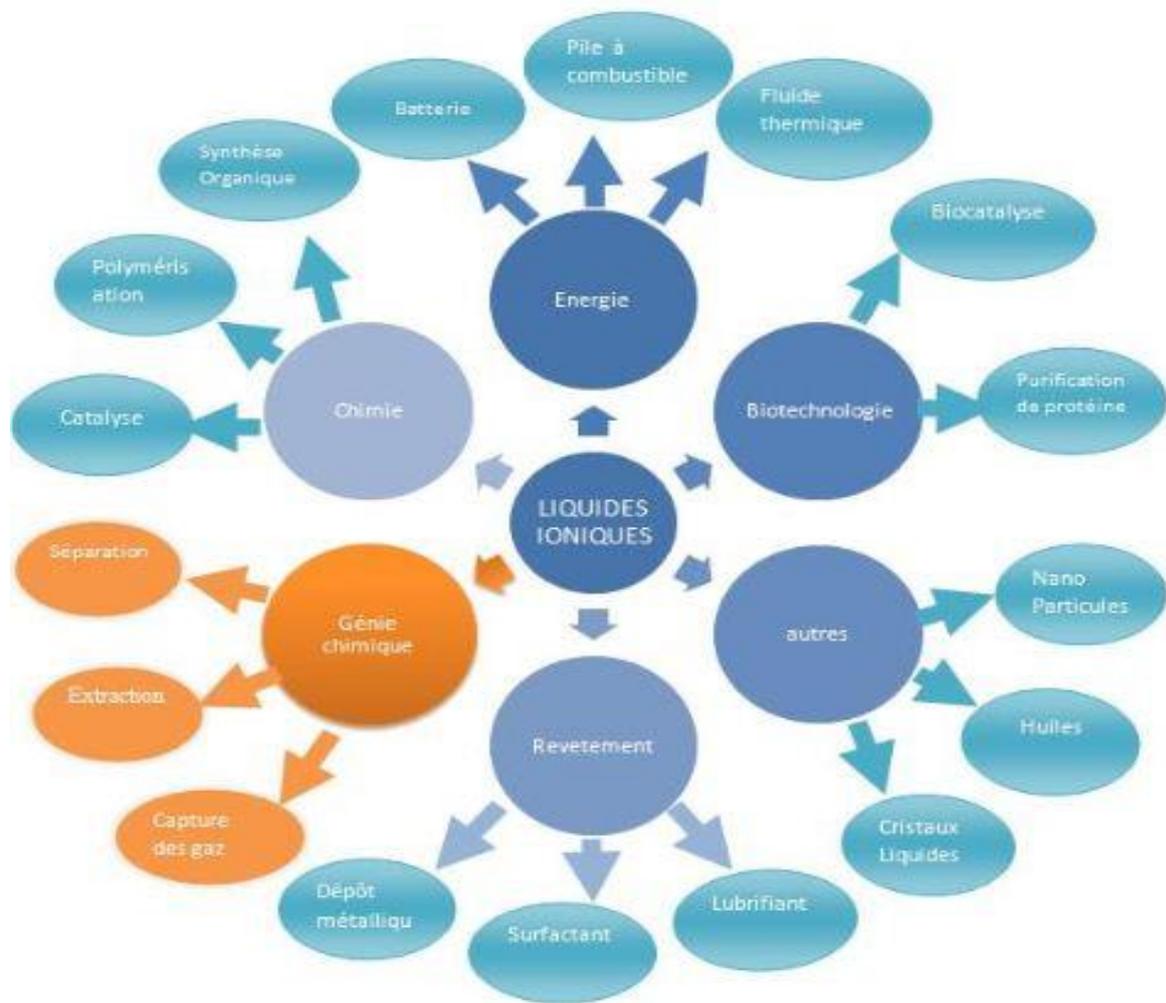


Figure I.2 Des exemples de cations et d'anions utilisés dans la formation de LI, ainsi que des changements dans les propriétés hydrophiles-hydrophobes associés au type d'anions. [61]

I.10. Application des liquides ioniques

Liquides ioniques à température ambiante (ILs) qui sont généralement constitués de cations organiques et divers anions ont attiré des intérêts croissants pour leurs applications possible dans plusieurs domaines. Les liquides ioniques sont définis comme des liquides constitués entièrement d'ions et ayant points de fusion inférieurs à 100 °C . Leurs excellentes propriétés, telles que les très basses pressions de vapeur et de larges gammes de température de la phase liquide, ont attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs dans plusieurs domaines. L'une des applications prometteuses des liquides ioniques est le potentiel d'être des solvants non volatils idéaux, ce qui en fait des remplaçants pour les solvants organiques volatils [62,63].



- [1] Aparicio, S., Atilhan, M., & Karadas, F. (2010). Thermophysical properties of pure ionic liquids: review of present situation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(20), 9580-9595.
- [2] 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).
- [3] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement* (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- [4] P. Dunod. (2010), 'Liquides ioniques'. http://www.perso.univ-rennes1.fr/mathieu.pucheault/_PDF/Publis/2010_Pucheault_Dunod.pdf (Consulté le 03/12/2010)
- [5] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [6] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [7] Deetlefs, M., & Seddon, K. R. (2003). Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. *Green Chemistry*, 5(2), 181-186.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Abbott, A. (1993). Electrochemistry in media of low dielectric constant. *Chemical Society Reviews*, 22(6), 435-440.
- [11] Noda, A., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2001). Pulsed-gradient spin-echo ¹H and ¹⁹F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(20), 4603-4610.
- [12] Daguinet, 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.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Wasserscheid, P. (2006). Chemistry: Volatile times for ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 797.
- [17] Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., Strechan, A. A., Paulechka, Y. U., Tschersich, A., Verevkin, S. P., & Heintz, A. (2006). Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(22), 7303-7306.
- [18] Paulechka, Y. U., Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., & Strechan, A. A. (2005). Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) amide. *Thermochimica Acta*, 439(1), 158-160.
- [19] Rebelo, L. P., Canongia Lopes, J. N., Esperança, J. M., & Filipe, E. (2005). On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6040-6043.
- [20] 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.
- [21] Earle, M. J., Katdare, S. P., & Seddon, K. R. (2000). Paradigm confirmed: the first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions. *Organic letters*, 6(5), 707-710.
- [22] Ge, R., Hardacre, C., Jacquemin, J., & Rooney, D. W. (2009). Thermophysical properties of ionic liquids.

- [23] 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.
- [24] Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Holbrey, J. D.; Maginn, E. J.; Mantz, R. A.; Rogers, R. D.; Trulove, P. C.; Visser, A. E.; Welton, T. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; pp 41-55
- [25] Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2006). Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1102(1-2), 256-267.
- [26] Nikitenko, S. I., Berthon, C., & Moisy, P. (2007). Instability of actinide (IV) hexachloro complexes in room-temperature ionic liquid [BuMeIm] PF₆ due to hydrolysis of the hexafluorophosphate anion. *Comptes Rendus Chimie*, 10(10-11), 1122-1127.
- [27] Wang, Y., Li, H., & Han, S. (2005). Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study. *The Journal of chemical physics*, 123(17), 174501.
- [28] Swartling, D., Ray, L., Compton, S., & Ensor, D. (2000). Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters. *Bull. Biochem. Biotechnol*, 13, 1-7.
- [29] 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.
- [30] Mantz, R. A., & Truove, P. C. (2003). *Ionic Liquids in Synthesis*, Wasserscheid P., Welton T., Eds.
- [31] Hunt, P. A. (2007). Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18), 4844-4853.
- [32] Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18), 2101-2116.
- [33] Hyun, B. R., Dzyuba, S. V., Bartsch, R. A., & Quitevis, E. L. (2002). Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements

on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) imides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(33), 7579-7585.

[34] Jastorff, B., Störmann, R., Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Oberheitmann, B., ... & Filser, J. (2003). How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry*, 5(2), 136-142.

[35] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.

[36] Matsumoto, M., Mochiduki, K., & Kondo, K. (2004). Toxicity of ionic liquids and organic solvents to lactic acid-producing bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 98(5), 344-347.

[37] Garcia, M. T., Gathergood, N., & Scammells, P. J. (2005). Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 7(1), 9-14.

[38] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.

[39] Couling, D. J., Bernot, R. J., Docherty, K. M., Dixon, J. K., & Maginn, E. J. (2006). Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chemistry*, 8(1), 82-90.

[40] Endres, F., Bukowski, M., Hempelmann, R., & Natter, H. (2003). Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(29), 3428-3430.

[41] Ohno, H. (Ed.). (2005). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons.

[42] Ohno, H., & Yoshizawa, M. (2002). Electrochemistry using ionic liquid 3. Evolution of ionic liquid as an electrolyte. *Electrochemistry*, 70(2), 136-140.

[43] Moustafa, E. M., Zein El Abedin, S., Shkurankov, A., Zschippang, E., Saad, A. Y., Bund, A., & Endres, F. (2007). Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquids: In situ STM and EQCM studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18), 4693-4704.

- [44] Smith, G., Cole-Hamilton, D. J., Gregory, A. C., & Gooden, N. G. (1982). Reactions of dichlorobis (ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis (ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations. *Polyhedron*, *1*(1), 97-103.
- [45] Thomazeau, C., Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Luts, S., & Gilbert, B. (2003). Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(18), 5264-5265.
- [46] Amyes, T. L., Diver, S. T., Richard, J. P., Rivas, F. M., & Toth, K. (2004). Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid p K a of imidazolium cations in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(13), 4366-4374.
- [47] Arduengo, A. J. (1999). Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew. *Accounts of Chemical Research*, *32*(11), 913-921.
- [48] Webb, P. B., Sellin, M. F., Kunene, T. E., Williamson, S., Slawin, A. M., & Cole-Hamilton, D. J. (2003). Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(50), 15577-15588.
- [49] Smith, G. P., Dworkin, A. S., Pagni, R. M., & Zingg, S. P. (1989). Quantitative study of the acidity of hydrogen chloride in a molten chloroaluminate system (aluminum chloride/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0-66.4 mol% AlCl₃). *Journal of the American Chemical Society*, *111*(14), 5075-5077.
- [50] Smith, G. P., Dworkin, A. S., Zingg, S. P., & Pagni, R. M. (1989). Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system (AlCl₃/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0-66.4 mol% AlCl₃). *Journal of the American Chemical Society*; (USA), *111*(14).
- [51] Dullius, J. E., Suarez, P. A., Einloft, S., de Souza, R. F., Dupont, J., Fischer, J., & De Cian, A. (1998). Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics*, *17*(5), 815-819.
- [52] du DIPLOME, D. E. (2007). *Thibaut Gutel* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1).
- [53] Hunt, P. A. (2007). Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?. *The Journal of Physical Chemistry B*, *111*(18), 4844-4853.

- [54] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060.
- [55] Rae, D. J., Beattie, G. A. C., Watson, D. M., Stevens, M. L., & Spooner-Hart, R. N. (2002). *Use of spray oils with synthetic insecticides, acaricides, and fungicides* (pp. 248-288). Sydney, Australia: University of Western Sydney.
- [56] Dullius, J. E., Suarez, P. A., Einloft, S., de Souza, R. F., Dupont, J., Fischer, J., & De Cian, A. (1998). Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics*, 17(5), 815-819.
- [57] Gutel, T. (2007). *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I)
- [58] Zhao, D., Fei, Z., Geldbach, T. J., Scopelliti, R., Laurenczy, G., & Dyson, P. J. (2005). Allyl-Functionalised Ionic Liquids: Synthesis, Characterisation, and Reactivity. *Helvetica chimica acta*, 88(3), 665-675.
- [59] Chauvin, Y., Mussmann, L., & Olivier, H. (1996). A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1, 3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(23-24), 2698-2700.
- [60] Schrock, R. R., & Osborn, J. A. (1976). Catalytic hydrogenation using cationic rhodium complexes. 3. The selective hydrogenation of dienes to monoenes. *Journal of the American Chemical Society*, 98(15), 4450-4455.
- [61] Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V., Tseng, M. C., & Chu, Y. H. (2009). On the chemical stabilities of ionic liquids. *Molecules*, 14(9), 3780-3813.
- [62] Ye, Y. S., Rick, J., & Hwang, B. J. (2013). Ionic liquid polymer electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(8), 2719-2743.
- [63] Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 68(4), 351-356.
- [64] Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.

Chapitre II
Recherche bibliographique
sur liquide ionique

II.1 Introduction :

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge est une formidable technique d'analyse pour la caractérisation d'échantillons. Elle permet effectivement d'accéder à une grande richesse d'information moléculaire. La technique, infrarouge présente des caractéristiques vibrationnelles fondamentales qui sont employées pour l'élucidation de la structure moléculaire.

Dans ce chapitre, nous présenterons les études les plus importantes sur ce nouvel aspect de la chimie, basé sur des publications clés décrivant la démonstration de concepts majeurs et de réels progrès dans le domaine concerné.

Dans une publication apparue en 2006, dans le journal (Chemistry and Physics of Materials Unit). Une des récentes analyses en spectroscopie IR sur les ILs a été effectuée par **bhargava et al [1]**.

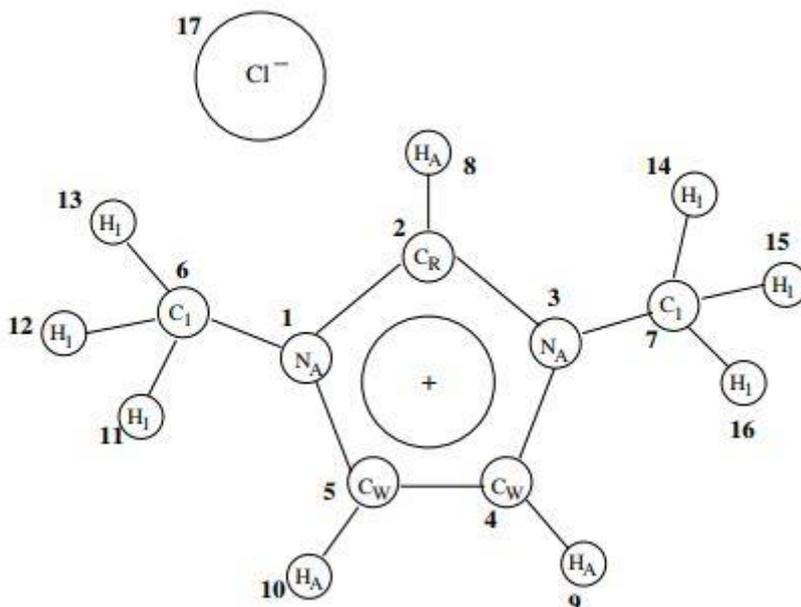


Schéma (II.1) : structure de chlorure de 1,3-diméthylimidazolium avec la numérotation.

Ces auteurs ont travaillé sur un liquide ionique très simple chlorure de 1,3-diméthylimidazolium, l'objectif de cette étude basé sur l'explication de la formation de liaison hydrogène entre l'hydrogène acide dans le cycle imidazolium et l'ion chlorure.

Ils ont montré aussi l'importance et l'influence des fortes interactions appliquer par la nuage électronique du cycle imidazolium voisins permet d'aligner les plans de cycles presque parallèlement les uns aux autres [1].

Dans un article publier dans le journal de physical chemistry.B en 2014 par **fakhraee et al** le but de ce travail confiné à les influences du groupe fonctionnel hydroxyl (-OH) sur les propriétés thermodynamique et structurelle des liquides ioniques (IL) composé d'un cation 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium $[C_2OHmim]^+$ et six anions conventionnels différents, inclus $[Cl]^-$, $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[TfO]^-$, et $[Tf_2N]^-$ [2].

Ils sont utilisés deux méthode théorique à une large zone de température pour marquer la variation de différents types d'énergie (électrostatique et l'interaction...) en fonction de température.

Tableau (II.1) : l'énergie de (vdWs, électrostatique et d'interaction) en fonction de température pour 6 (LIs) avec différents anions selon [2].

L'énergie de van der wals/KJ.mol ⁻¹						
T (K)	$[C_2OHmim]$ $[Cl]$	$[C_2OHmim]$ $[NO_3]$	$[C_2OHmim]$ $[BF_4]$	$[C_2OHmim]$ $[PF_6]$	$[C_2OHmim]$ $[TfO]$	$[C_2OHmim]$ $[Tf_2N]$
298	-38.6±0.6	-63.0±0.6	-57.7±0.6	-68.0±0.6	-94.6±0.8	-120.9±1.4
313	-38.1±0.6	-62.4±0.7	-56.5±0.7	-67.3±0.7	-93.2±0.8	-118.6±1.2
328	-37.8±0.6	-61.5±0.7	-55.9±0.7	-66.0±0.6	-91.3±0.8	-116.6±1.0
343	-37.0±0.7	-60.9±0.7	-54.6±0.7	-65.3±0.7	-89.8±0.8	-114.5±0.9
358	-36.7±0.7	-59.8±0.8	-53.5±0.7	-64.0±0.6	-88.4±0.8	-112.1±1.0
373	-36.0±0.7	-58.9±0.8	-52.5±0.7	-62.9±0.7	-87.0±0.9	-110.7±1.0
388	-35.4±0.7	-58.1±0.8	-51.7±0.7	-61.8±0.7	-85.9±0.9	-108.9±1.0
403	-35.1±0.8	-57.3±0.8	-50.9±0.7	-60.9±0.7	-84.5±0.9	-107.1±1.1
450	-33.3±0.8	-54.6±0.9	-48.2±0.8	-57.7±0.8	-80.8±0.9	-101.7±1.1
500	-31.5±0.9	-52.0±0.9	-45.5±0.8	-54.5±0.8	-77.4±1.0	-96.4±1.2
550	-29.5±0.9	-49.6±0.9	-43.1±0.8	-51.6±0.8	-73.8±1.0	-91.5±1.3

L'énergie électrostatique/ KJ mol⁻¹

T (K)	[C ₂ OHmim] [Cl]	[C ₂ OHmim] [NO ₃]	[C ₂ OHmim] [BF ₄]	[C ₂ OHmim] [PF ₆]	[C ₂ OHmim] [TfO]	[C ₂ OHmim] [Tf ₂ N]
298	-419.8±0.9	-377.6±0.8	-328.8±0.8	-296.8±0.8	-135.2±1.0	-64.2±1.6
313	-418.9±0.8	-376.3±0.9	-326.5±0.8	-296.2±0.7	-133.4±1.1	-62.5±1.2
328	-417.8±0.9	-374.4±0.9	-325.6±0.9	-294.6±0.8	-129.8±1.3	-60.4±1.2
343	-416.5±0.9	-373.1±0.9	-323.0±0.8	-293.7±0.8	-129.1±1.1	-58.5±1.1
358	-415.1±0.9	-371.1±1.0	-321.1±0.9	-292.1±0.7	-126.4±1.0	-56.7±1.1
373	-413.3±0.9	-369.7±1.0	-319.7±0.9	-290.2±0.8	-124.3±1.0	-54.5±1.3
388	-412.1±0.9	-368.1±1.0	-318.2±0.9	-288.9±0.8	-122.4±1.1	-53.2±1.2
403	-410.7±1.0	-366.5±1.0	-316.8±0.9	-287.6±0.8	-120.6±1.1	-51.4±1.2
450	-405.9±1.1	-361.3±1.2	-312.2±1.0	-283.3±0.9	-115.4±1.2	-46.3±1.3
500	-401.1±1.2	-355.7±1.2	-307.5±1.1	-279.0±1.0	-110.0±1.3	-41.2±1.4
550	-395.5±1.3	-350.5±1.3	-303.0±1.1	-274.8±1.0	-104.9±1.3	-36.8±1.5

L'énergie d'interaction/ KJ mol⁻¹

T (K)	[C ₂ OHmim] [Cl]	[C ₂ OHmim] [NO ₃]	[C ₂ OHmim] [BF ₄]	[C ₂ OHmim] [PF ₆]	[C ₂ OHmim] [TfO]	[C ₂ OHmim] [Tf ₂ N]
298	-458.5	-440.6	-386.4	-364.8	-229.8	-185.1
313	-457.0	-438.7	-383.0	-363.5	-226.7	-181.1
328	-455.6	-436.0	-381.5	-360.6	-221.1	-177.0
343	-453.5	-434.0	-377.7	-359.0	-218.9	-173.0
358	-451.8	-430.9	-374.4	-356.0	-214.8	-168.8
373	-449.4	-428.6	-372.3	-353.1	-211.3	-165.2
388	-447.5	-426.1	-369.9	-350.7	-208.3	-162.1
403	-445.8	-423.8	-367.7	-348.5	-205.1	-158.5
450	-439.2	-415.8	-360.4	-341.0	-196.2	-148.0
500	-432.6	-407.7	-353.0	-333.4	-187.4	-137.7
550	-425.0	-400.1	-346.1	-326.3	-178.6	-128.3

Les mêmes auteurs montrent que l'association la plus élevée de cation et d'anion est attribuée à $[\text{C}_2\text{OHmim}]^+[\text{Cl}]^-$ et l'anion $[\text{C}_2\text{OHmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ le plus volumineux ayant la plus faible interaction interionique parmi les LIs choisis. À partir de ces résultats on peut conclure que le volume de l'anion joue un rôle très important dans toutes les propriétés (chimique, thermique, spectroscopique, diélectrique..).

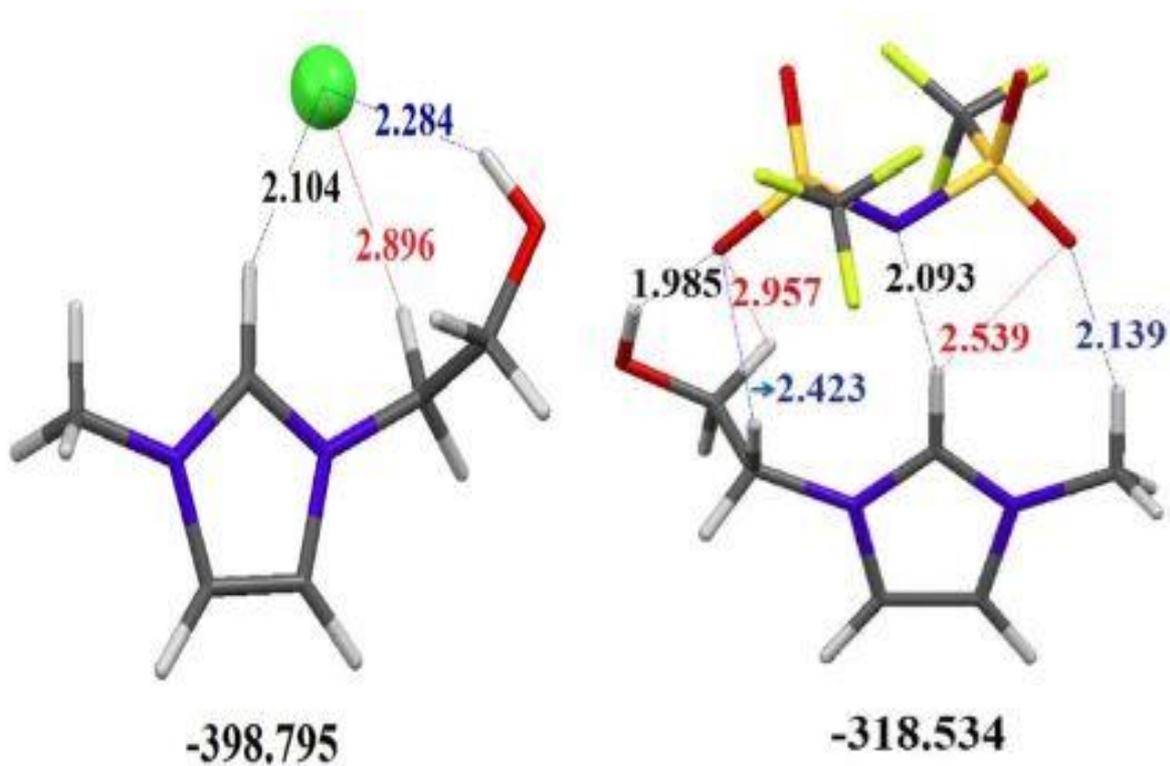


Figure (II.1) : représente l'influence du volume de l'anion sur la stabilité des (LIs)[2].

Dans le même contexte, **Xu et al** dans le journal de of molecular structure [3]. à l'aide du calcul théorique présente que le groupement hydroxyle plutôt que C2-H est le site primaire sur le cation qui interagit avec l'anion. le ν (O-H) est plus sensible à l'environnement que le ν (C-Hs), faisant du groupe hydroxyle une sonde intrinsèque pour refléter les changements de structure de (IIs) et le groupe hydroxyle OH dans le cation peut former une liaison hydrogène entre deux cations chargés similaires.

Les même auteurs montre que les liaisons hydrogène impliquant le fluor (O-H ... F et C2-H ... F) sont anti-coopératives, tandis que pour les groupes d'interaction cation-cation, les liaisons hydrogène entre deux groupes hydroxyle dans différents cations sont coopératives [3].

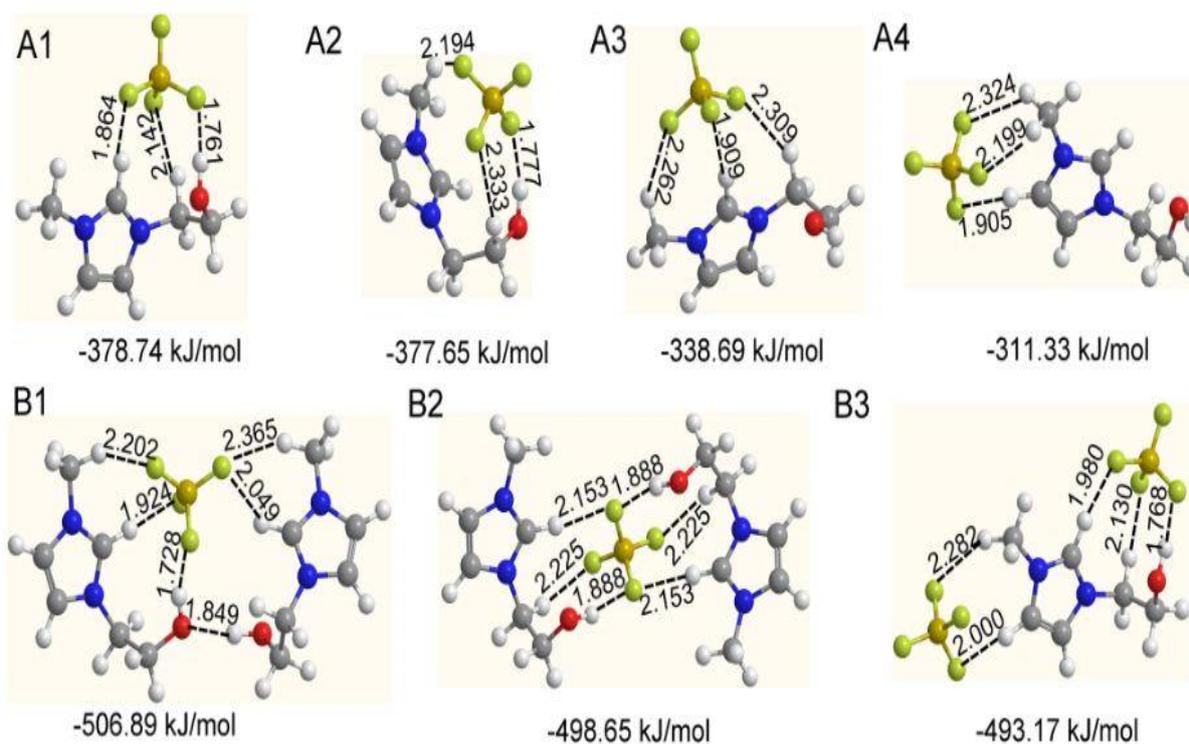


Figure (II.2) Géométries optimisées et énergies d'interaction respectives des paires d'ions[3].

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 $[\text{EtOHMIM}]^+[\text{HSO}_4]^-$ qui a été caractérisé par RMN, FTIR/ATR et DSC . Le composé obtenu présente des propriétés thermiques intéressantes. Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle et DSC a été comparé par le même composé intermédiaire $[\text{EtOHMIM}]^+[\text{Cl}]^-$ 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 [4].

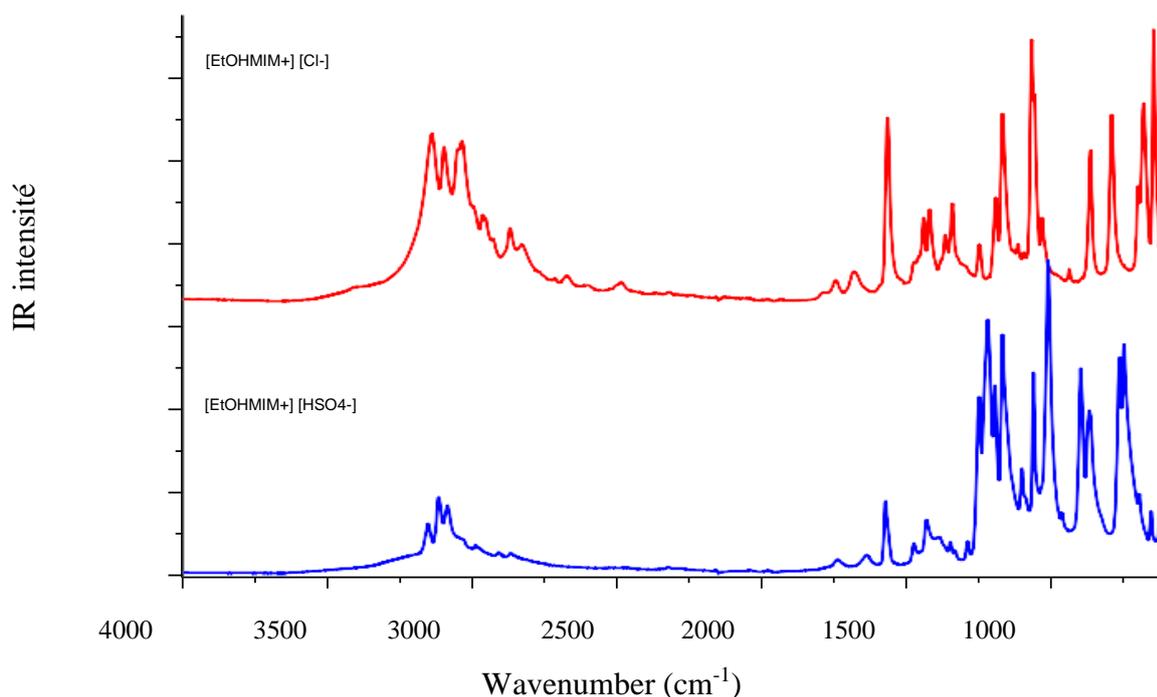


Figure (II.3) : spectre FTIR/ATR de $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ et $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{HSO}_4]^-$ [4].

- [1] L.Bhargava, S.Balasubramanian, Intermolecular structure and dynamics in an ionic liquids : A car-Parrinello Molecular dynamics simulation study of 1,3-dimethylimidazolium chloride. Chem. Phys. Lett, 2006, 417,486-491.
- [2] M.Fakhræe, B.Zandkarimi, H.Salari et M.R.Gholami, hydroxy-functinalized 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium ionic liquids : thermodynmic and structural properties using molecular dynamics simulations and ab initio calculation. J.Phys.chem.B,2014, 118,14410-14428.
- [3] Jing Xu, Geng Deng, Yu Zhou, Hamad Ashraf, Zhi-Wu Yu, Hydroxyl group as IR probe to detect the structure of ionic liquid-acetonitrile mixtures. Journal of Molecular Structure, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.051.
- [4] Chaker, Y., Ilikti, H., Debdab, M., Moumene, T., Belarbi, E. H., Wadouachi, A., ... & Bresson, S. (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3methylimidazolium Sulfate and chloride ionic liquids.Journal of Molecular Structure,1113, 182-190.

Chapitre III
Matériaux et techniques
expérimentales

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

III.1.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 deux sels ioniques jouant sur la fonctionnalisation du noyau de l'imidazole, celle-ci pouvant influencer sur les propriétés spectroscopiques et également thermiques[1-4].

Les réactifs utilisés dans cette étude sont les suivants : imidazole, chloroéthanol, 1-méthylimidazole, ces précurseurs de départ sont obtenus de la part de Mr CHAKER Yassine de l'université Ibn khaldoun à tiaret.

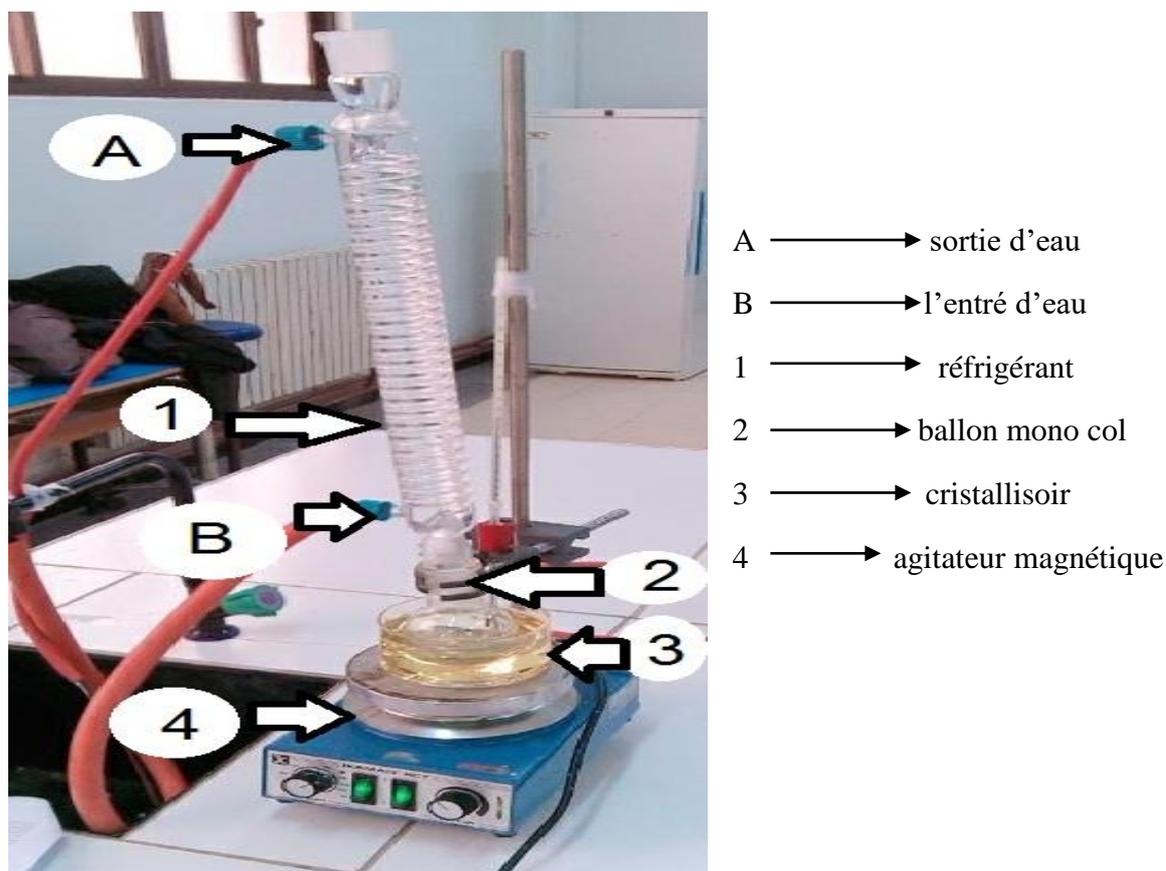
III.2.Synthèse des liquides ioniques (réactions de quaternisation) :

D'une façon générale, le mode réactionnel fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure.

III.2.1.Chlorure de 1-(hydroxyethyl) imidazolium [Et(OH)MIM]⁺[Cl]⁻

III.2.1.1Mode opératoire :

Dans un ballon monocol de 100 ml, on a introduit de l'imidazole 0,735 g (0,01mole), on a ajouté du 2-chloroéthanol 0.67 ml (0,01mole). La solution a été chauffée à reflux sous la température de 120 °C et soumise à une agitation magnétique pendant 24 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 PFE.



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

III.2.1.2.Réaction :

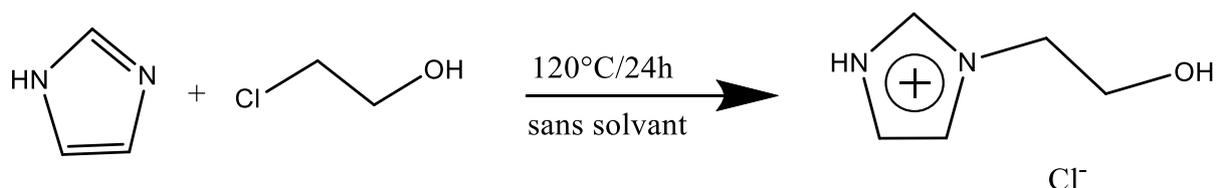


Schéma (III.1): protocole de synthèse du chlorure 1-(hydroxyethyl) imidazolium

III.2.2.Chlorure de 1-(hydroxyethyl)-3-méthylimidazolium[Et(OH)MIM]⁺[Cl]⁻

III.2.2.1.Mode opératoire :

Dans un ballon monocol de 100 ml, une solution de 1-méthylimidazole 3ml (0,0376 mole) vigoureusement agitée avec 2-chloroéthanol 3,95ml (0,0376mole). La solution a été chauffée à reflux à une température de 120 °C pendant 24 heures, un produit a apparaît sous forme d'un liquide visqueux de couleur crème jaune.

III.3.1. Les résultats de RMN :

Les détails sont donnés ci-dessous

[Et(OH)IM]⁺[Cl]⁻ : Rendement: 1.8 g (82%); ¹H-RMN:(500 MHz, D₂O): δ (ppm)= 8.91 (s, NH, 1H), 8.22 (s, C₂ 1H), 7.63 (d, C₄, 1H), 7.56 (d, C₅, 1H), 4.16 (t, 2H, (-CH₂-), J = 4 Hz), 3.85 (t, 2H, (-CH₂-), J = 4.8 Hz), 1.99 (s, OH, 1H).

¹³C-RMN: (150.93 MHz, D₂O): δ (ppm) 135.2, 122.0, 121.3, 56.8, 53.4.

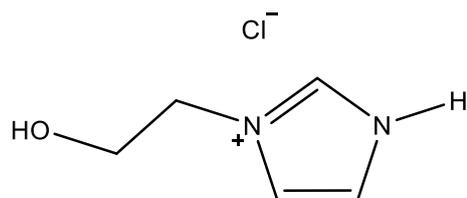


schéma (III.3): chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-imidazolium

[Et(OH)MIM]⁺[Cl]⁻: Rendement: 2.6 g (98%); ¹H-RMN:(600 MHz, D₂O): δ (ppm) 8.78 (s, 1H, H-2), 7.54 (s, 1H, H-4 ou H-5), 7.49 (s, 1H, H-4 ou H-5), 4.34 (t, 2H, J=4.9Hz, NCH₂), 3.96 (t, 2H, (-CH₂-O), J = 4.9 Hz), 3.93 (s, 3H, NCH₃).

¹³C-RMN: (150.93 MHz, D₂O): δ (ppm) 136.4, 123.6, 122.4, 59.8, 51.4, 35.7.

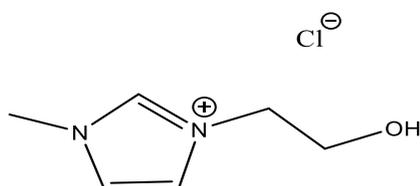


Schéma (III.4): chlorure de 1-(hydroxyéthyl),3-méthylimidazolium

Ce dernier liquide ionique n'a été caractérisé par la méthode de RMN, ces données sont déjà citées dans la littérature [5].

III.4 Techniques de caractérisation :

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

III.4.1. Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition des précurseurs de départ : (2-chloroéthanol, imidazole) et deux liquide ionique synthétisés : chlorure de 1-(hydroxyéthyle)-3méthylimidazolium $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ et chlorure de 1-hydroxyéthylimidazolium $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Les spectres IR ont été réalisés à ont été effectuées dans le Laboratoire des Matériaux pour l'Energie du Consiglio Nazionale delle Ricerche, à l'Université de Rome en Italie.



Figure (III.2) : Spectromètre IR Agilent Cary 660.

III.4.2. Mesures thermiques

III.4.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG):

Cette une technique d'analyse thermique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps d'un point de vue dynamique, pour une température ou un profil de température donné [8]. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température.

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

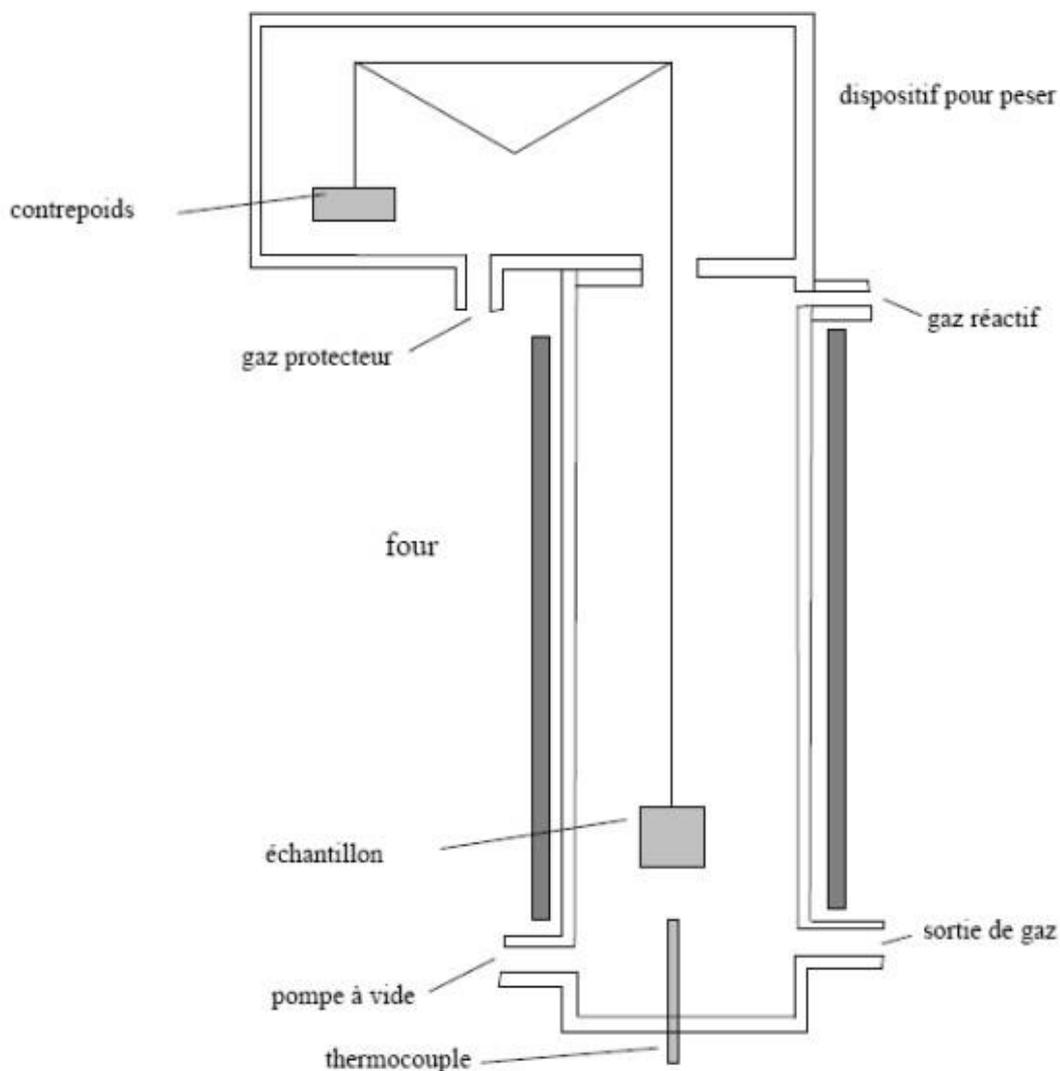


Schéma (III.5) : Principe du dispositif expérimental ATG

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

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



Figure (III.3) : Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG.

III.5. Conclusion

Les résultats synthétiques sont concluants et sont obtenus avec d'excellents rendements et une grande pureté.

Les structures de ces liquides ioniques ont été mises en évidence par des méthodes spectroscopiques et thermique, on utilise la spectroscopie infrarouge des précurseurs et de liquide ionique en plus on applique cinq différentes températures sur le même liquide ionique pour voir l'effet de température sur la spectroscopie infrarouge.

Pour les analyses thermiques, on utilise l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) pour les précurseurs et les sels ioniques obtenus,

- [1] R. D. Rogers, G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 1077.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), « *Ionic Liquids in Synthesis* », Wiley-VCH, Verlag, Weinheim., **2003**.
- [3] J.S. Wilkes, « *A short history of ionic liquids-From molten salts to neoteric solvents* », *Green Chem.*, **2002**.
- [4] R.D. Rogers, K.R. Seddon, « *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry* », American Chemical Society, Washington, DC., **2003**.
- [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] C. Chen, « A functionalised ionic liquid: 1-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3-methyl imidazolium chloride », *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 48, n 3, p. 298–306, 2010.
- [7] Haddad, B., Villemin, D., & Belarbi, E. H. (2014). Synthesis of palladium-bidentate complex and its application in Sonogashira and Suzuki coupling reactions. *Chemical Papers*, 68(5), 656-661.
- [8] https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique

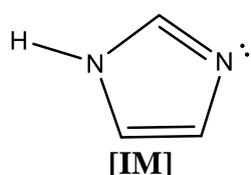
Chapitre IV
Résultat et discussion

Partie I
Etude de propriété
Spectroscopie IR

IV.I.1.Introduction

La connaissance de la géométrie et les différents paramètres structuraux de nos des liquides ionique est très important au niveau de la maîtrise, pour cela, une étude des propriétés vibrationnelles dans la gamme $600\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ à été effectuée pour découvrir les fonctions qui existe dans chaque composés, l'intérêt de cette étude basé sur la détection des vibrations appliquées sur les liaisons chimiques.

Tout à d'abord, je présente les spectres infrarouge des réactifs de départ pour voir les de ces précurseurs sur la réaction d'alkylation.



Schéma(IV.I) : les structures des molécules imidazole [IM] et 2-chloroéthanol [Cl(Et)OH]

IV.I.2 Etude spectrale des précurseurs [IM],[MIM] et [Cl(Et)OH]

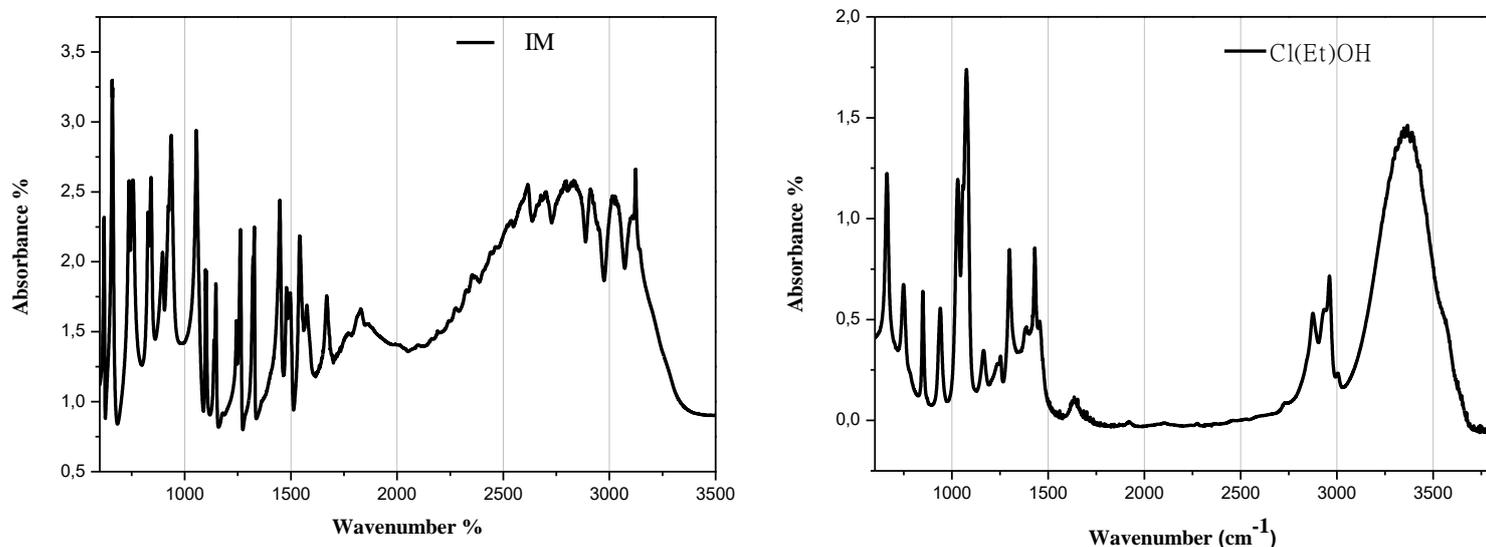


Figure (IV.I.1) : les spectres infrarouge imidazole [IM] et 2-chloroéthanol [Cl(Et)OH]

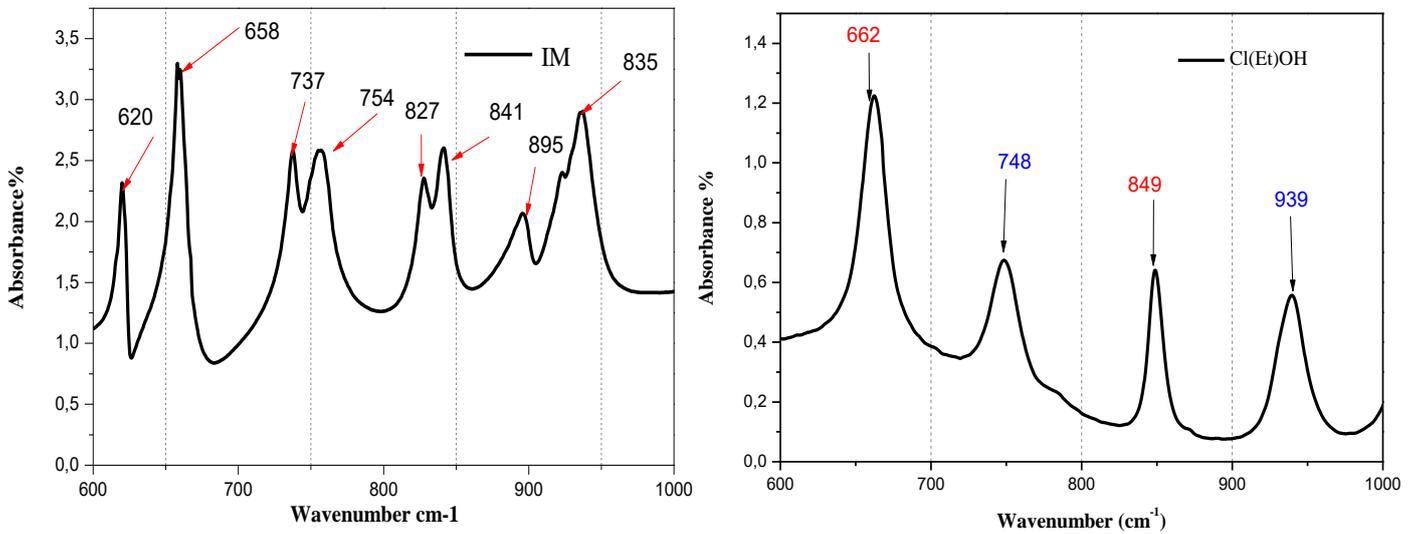
Tableau (IV.I.1): Fréquences vibrationnelles et vibrations assignées de l'imidazole IM et chloroéthanol [Cl(Et)OH], (ν = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; w = wagging; r = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

[IM]	[Cl(Et)OH]	vibrational assignment	Réf
658		Ring deformation op-bend	1
	662	ν (C-Cl)	2
737		C-H op-bend	1
	748	ν (C-Cl)	2
754			1
827		Ring deformation ip-bend	1
841		N-H op-bend	1
	849	r (CH ₂)	3
895		Ring deformation ip-bend	1
935		C-H op-bend	1
	939	r (CH ₂)	3
	1030	ν (C-C)	3
1054		C-H op-bend	1
	1076	ν (C-O)	3
1098		δ CH	1
1146		C-H ip-bend	1
1243		N-H ip-bend	1
1262		δ (CH)	1
	1299	w (CH ₂)	3
1327		C-N stretch	1
	1430	b(CH ₂)	3
1447		C-N stretch	1
1479		C-N stretch	1
1497		C-N stretch	1
1540		C-C stretch	1
1575		C-C stretch	1
1668		ν (C=C), ν (C-N),	1
2834		C ₂ -H stretch	1
	2875	ν (CH ₂)	3
2910		C ₂ -H stretch	1
	2961	ν (CH ₂)	3
2015-2022		C _{4/5} -H Stretch	4
3123		N-H Stretch	1
	3367	ν (O-H)	2

IV.I.2.1 Etude spectrale du la région 600-1000cm⁻¹

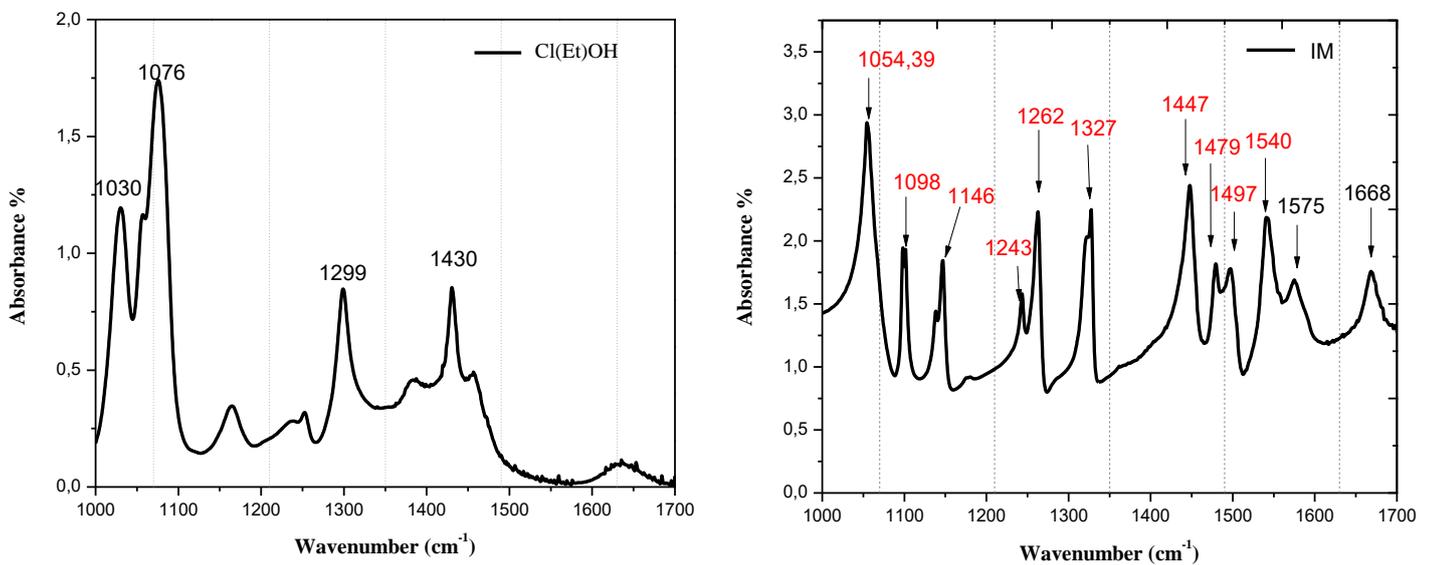
Dans cette première région, on observe sept bandes dans le spectre de l'imidazole, où la bande la plus intense à 658 (cm⁻¹) [1] correspond à la déformation de cycle. Pour le spectre de chloroéthanol, la bande la plus intense à 662 (cm⁻¹) correspond à la vibration de la liaison

(C-Cl) et la bande moins intense apparue sous forme d'un pic plus faible à 939 (cm^{-1}) attribuer à la vibration de la liaison (C-C) [3]



Figure(IV.I.2): les spectres infrarouge imidazole[IM]et2-chloroethanol[Cl(Et)OH] 600-1000 cm^{-1}

IV.I.2.2 Etude spectrale du la région 1000-1700 cm^{-1}



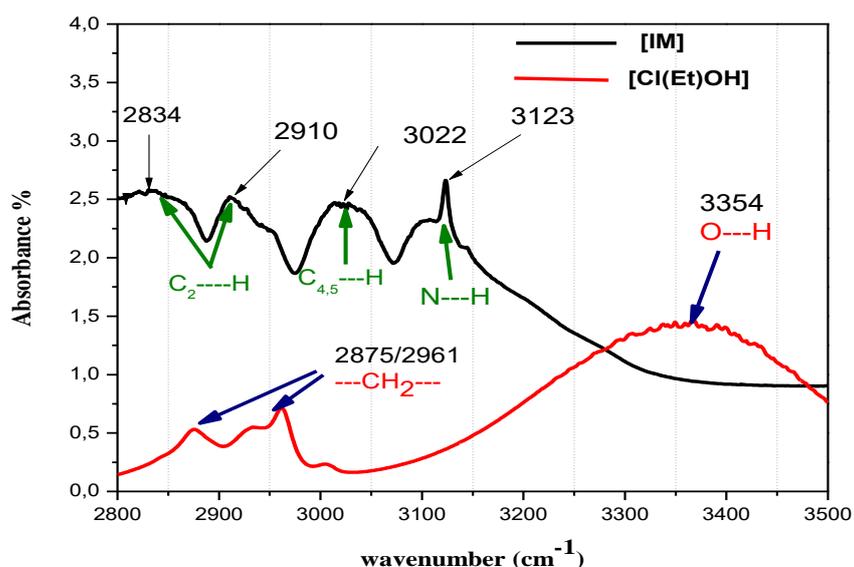
Figure(IV.I.3): les spectres infrarouge imidazole[IM]et2-chloroethanol[Cl(Et)OH] 1000-1700 cm^{-1}

Dans cette deuxième région, l'apparition d'une bande vers $1076 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ nous à montré une vibration d'élongation de la liaison (C-O)[2].

L'identification de la fréquence d'étirement du C-N est une tâche très difficile, car le mélange des bandes est possible dans cette région, c'est-à-dire l'effet de masquer une bande à une autre. Par conséquent, les bandes de IR $1327, 1447, 1479 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ dans l'imidazole ont été désignés pour les modes d'étirement C-N des vibrations. Ces attributions ont été confirmés dans la littérature de Krishnakumar et al.[1].

IV.I.2.3 Etude spectrale du la région $2800\text{-}3500\text{cm}^{-1}$

Dans la dernière partie de l'étude des précurseurs nous avons tracé le spectre dans la région $2800\text{-}3400\text{cm}^{-1}$ pour que nous puissions voir les différentes vibrations dans la molécule.



Figure(IV.I.4): les spectres infrarouge imidazole[IM]et2-chloroethanol[Cl(Et)OH] $2800\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$

A partir de ces spectre nous pouvons imaginer que nous aurons un produits possède une bande mixte dans la région $3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ c'est à cause de la présence de deux vibrations consécutives correspond à l'élongation de liaison (N-H/O-H) selon [1-2].

La deuxième chose à observer dans cette région c'est l'intensité de spectre de l'imidazole par rapport le chloroéthanol par ce qu'il existe plusieurs vibrations supplémentaire dans l'imidazole ils sont apparus à $(2834, 2910 \text{ et } 3123)$ attribué à $\text{C}_2\text{-H}$ et $\text{C}_{4,5}\text{-H}$ respectivement selon [3-4].

IV.I.3 Etude spectrale des deux liquides ioniques [Et(OH)IM][Cl] et [(Et)OHMIM][Cl]

Nous avons souhaité confirmer par cette étude infrarouge non seulement la synthèse de ces sels ioniques, par contre, notre objectif est de confirmer l'intérêt de cette méthode spectroscopique sur la détection des interactions cation-anion. Tout d'abord, nous discuterons dans cette partie, les principales caractéristiques des spectres infrarouge de ces deux liquides ioniques synthétisés. Les données spectroscopiques sont en conformité avec les données bibliographiques. Les échantillons sont analysés sur un appareil Spectromètre IR Agilent Cary 660 dans une gamme spectrale de 4000 à 650 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . La figure (IV.I.4) représente le spectre de IR pour les deux liquides ioniques [Et(OH)IM][Cl] et [(Et)OHMIM][Cl].

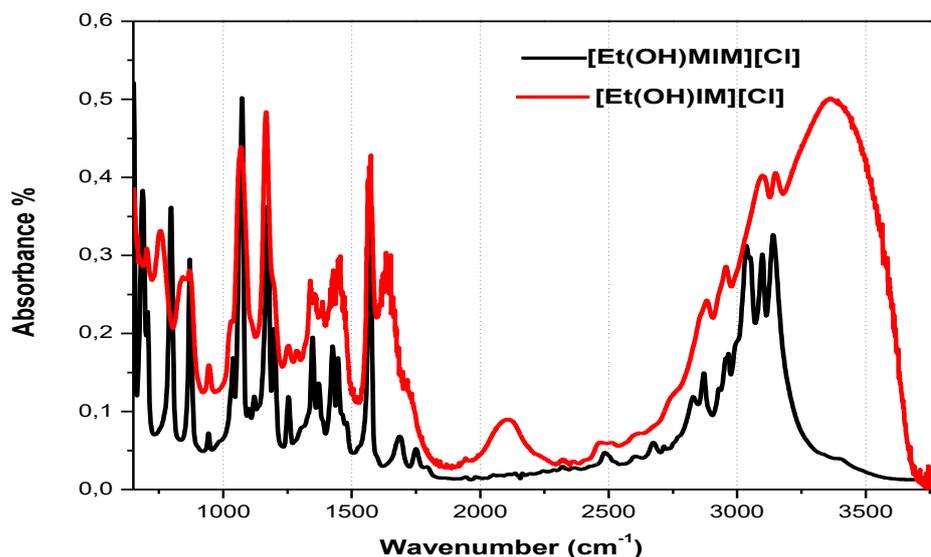


Figure (IV.I.5) : les spectres infrarouge $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ et $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$

L'attribution des signaux caractéristiques de structures $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}][\text{Cl}]$ et $[(\text{Et})\text{OHMIM}][\text{Cl}]$.

est essentiellement basée sur les travaux de Haddad et al et Chaker et al [5-6]

Tableau (IV.I.2): Fréquences vibrationnelles et tâches assignées d'imidazole IM et chloroéthanol [Cl(EOH)], (ν = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; w = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric)

[Et(OH)IM][Cl]	[(Et)OHMIM][Cl]	vibrational assignment	Réf
651	652	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN Str	5
	686	ω (C-H) + ω (N-CH ₃)	5
702	705	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN bend	5
755		ω (N-H)	5
	796	Ring HCCH as bend	5
868	869	ρ_{as} (CH ₂)	5
944	943	ρ_{as} (CH ₂)	5
	1037	CH ₃ N Str/CH ₂ N Str	5
1069	1072	ν (C-O)	5
	1099	CC Str	5
	1120	CC Str	5
1166	1174	Ring as Str CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN	6
	1197	Ring s CH ₂ (N) and CH ₃ (N)CN Str	5
1255	1253	Ring ip as strstr	5
1338		ν (C-C)	5
	1346	ν (C-C)	5
	1371	d (CH) – d s(CH ₃)	5
1386		ρ (N-H)	5
1428	1425	ρ (N-H)	5
1455	1446	d (CH ₂)/CCH HCH as bend	5
1575	1571	as Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	5
1634		ring vibration C=C	7
1636		Ring vibration C=N	7
	2869	ν s(CH ₂)	5
2882		ν as(CH ₂)	5
	2929	ν s(CH ₃)	5
2955		CH ₃ (N)HCH as Str	5
	2966	ν as(CH ₃)	5
	3035	= C-HStr	5
3095	3097		5
3149	3139	Ring NC(H)NCH Str	5,8
3364		Str (N-H)/(O-H)	5

IV.I.3.1 Etude spectrale dans la région spectrale 600-1300 cm⁻¹

On observe une grande similarité dans toute la gamme spectrale sauf dans la zone 600-800 cm⁻¹ où il y a une petite différence, une bande sur 755 cm⁻¹ correspond à la vibration de la liaison (N-H) qui n'existe pas dans le liquide ionique aprotique le chlorure 1-(hydroxyethyl),3-méthylimmidazolium[5,8].

Egalement, on remarque aussi la bande 686 cm^{-1} correspond à N-CH_3 du chlorure de 1-(hydroxyéthyl),3-méthylimidazolium ce qui ne se trouve pas dans le liquide ionique protoque [9]

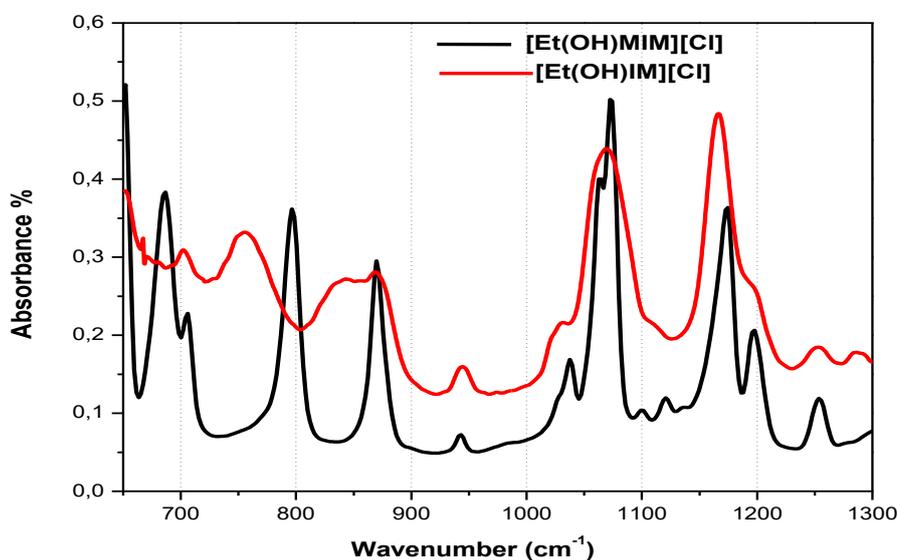


Figure (IV.I.6) : les spectres infrarouge $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ et $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ dans la région $600\text{-}1300\text{cm}^{-1}$

IV.I.3.2 Région $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$

Dans la figure (IV.I.6), on présente deux spectres IR superposé du chlorure de 1-(hydroxyéthyl),3-méthylimidazolium $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ et chlorure de de 1-(hydroxyéthyl),imidazolium $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ dans la région spectrale $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ [10-12].

On observe une similarité dans toute la gamme spectrale avec une forte intensité pour liquide ionique protique (PIL) par rapport liquide ionique aprotique (AIL), ceci est dû à son caractère hygroscopique comme un liquide ionique trop protique [13].

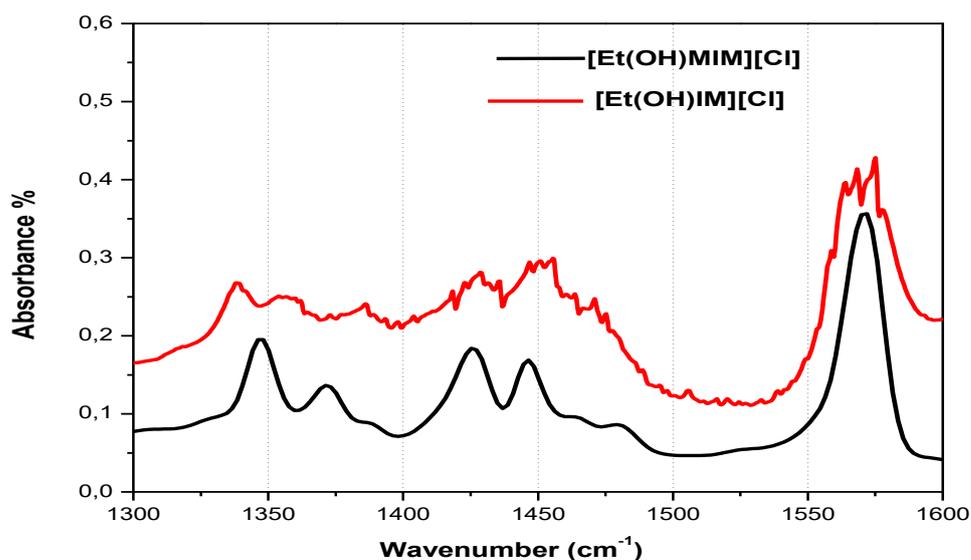


Figure (IV.I.6) : les spectres infrarouge $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ et $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$

IV.I.3.3 Etude spectrales de la région $2700\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$:

Cette région est la région angulaire dans le monde de la spectroscopie, on peut décomposer cette partie spectrale en quatre zones recouvrant les quatre groupes de modes vibrationnels suivant :

- Région $2995\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$ assignés aux modes vibrationnels de valence de C-H,
- Région $3090\text{-}3035\text{ cm}^{-1}$ assignés au mode vibrationnel de valence de =C-H,
- Région $3200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ assignés aux modes vibrationnels de valence de N-H
- et enfin la Région $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ assignés aux modes vibrationnels de valence de O-H

Nous pouvons observer quelques similitudes au début de la gamme spectrale $2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ [14-20].

D'autre part, on observe une forte intensité remarquable pour le liquide ionique protique au niveau de cette gamme spectrale, après 3200 cm^{-1} nous notons l'absence de liquide ionique aprotique pour le reste de la gamme spectrale.

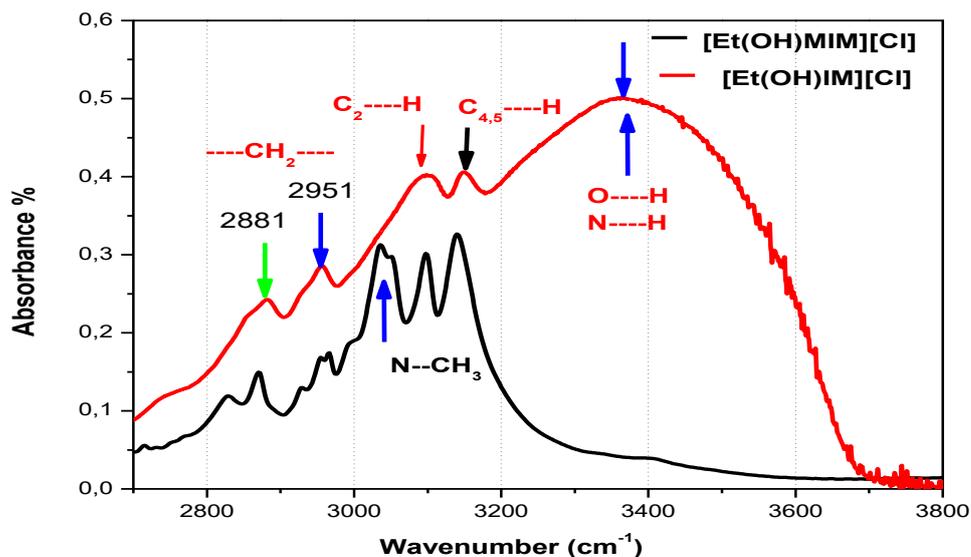


Figure (IV.I.7) : les spectres infrarouge $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ et $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$

Le liquide ionique protique marque deux bandes consécutives apparaîtront dans notre spectre sous forme d'une bande large mixte correspond à des vibrations d'élongation de (N-H) et (O-H).

Dans la première partie de chapitre (IV.II) on présente le spectre infrarouge de notre liquide ionique protique (PIL) avec le changement de la température.

Dans cette région, les bandes expérimentales de IR observées dans hautes fréquences (3145cm^{-1}) sont attribuées aux modes d'étirement $\text{C}_4\text{-H}$ et $\text{C}_5\text{-H}$ de $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$. (Figure IV.I.7). [21-23]

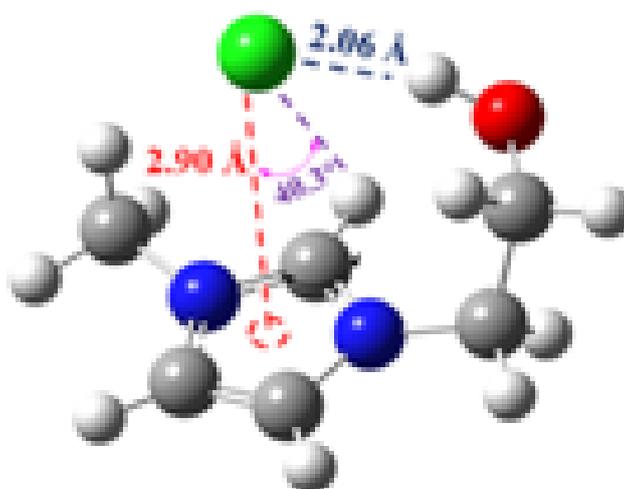
L'observation de bandes caractéristiques $\text{C}_2\text{-H}$ à 3095cm^{-1} , cette bande est similaire par rapport au $\text{C}_{4/5}\text{-H}$. Cette similarité est due à la position de l'atome de chlore. Ce dernier préfère de positionner en haut du cation est partagé les interactions avec C_2 , $\text{C}_{4/5}$ respectivement. Ces attributions ont été confirmées par un calcul DFT en ion paire effectué par un théoricien qui collabore avec mon Dr Haddad.

Confirmation les résultats expérimental par DFT

Band Assignment	Bandes IR	Optimisation Ion-pair
$\nu(C_{4,5} - H)$	3149	3182/3170
$\nu(C_2 - H)$	3094	3107
$\nu(O - H)$	3364	3289
$\nu_{AS}(N - H)$	3149	3258
$\nu_{AS}(N - CH_2)$	3035	3015
$\nu(C = C)$	1575	1597

Tableau (IV.I.3) : présente la différence entre les bandes IR par l'expérimentale et théorique.

Par la suite nous allons présenter quelques résultats trouvés dans la littérature concernant l'étude des propriétés spectroscopiques de ce type de liquide ioniques ILs par une méthode purement théorique, L'étude des interactions entre le couple cation-anion par une combinaison entre expérimentale et la théorie à fait l'objet de différents travaux.



Figure[IV.I.8]: Structure optimisée d'un couple cation-anion (en état isolé) pour $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ en phase gazeuse [24].

Holbrey et al [25]. ont confirmé par l'application d'une spectroscopie vibrationnelle (ATR-IR et Raman) et la densité fonctionnelle théorique (DFT) (voir figure III.I.4) pour des IL type imidazolium fonctionnalisé par hydroxyle (C2OHmimCl), qu'il existe quatre interaction importantes :

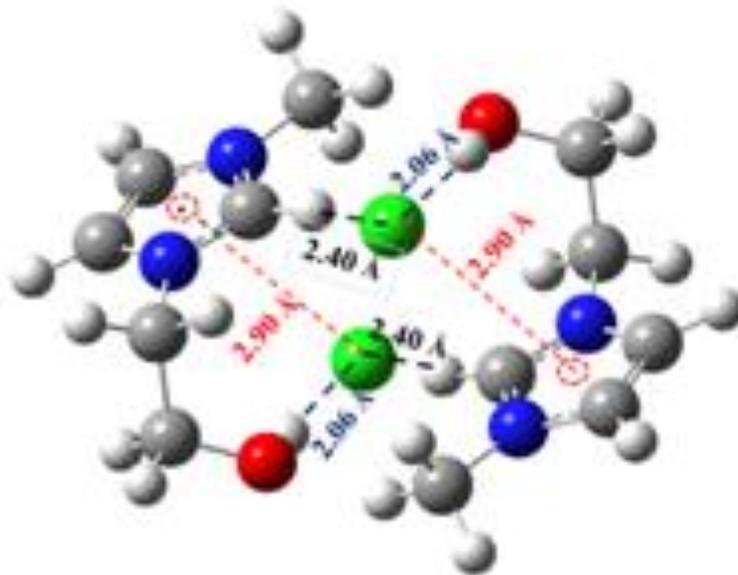
Une interaction entre ethyl-OH Cl fortement préférentielle entre l'atome d'hydrogène le plus acide H2 et l'anion Cl⁻

Une interaction entre $\pi^+ \cdots \text{Cl}^-$, entre le nuage électronique du noyau d'imidazole et l'atome de chlorure.

Une interaction entre l'hydrogène du groupe hydroxyethyl et l'anion Cl⁻, dans ce cas, ces auteurs ont considéré que l'anion Cl⁻ est situé au sommet du noyau cationique C2OHmim + (in the top).

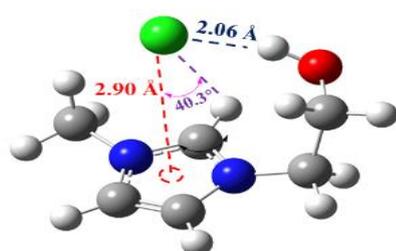
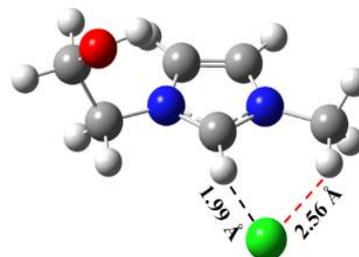
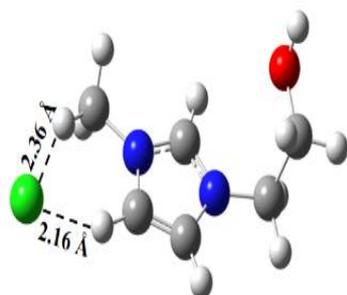
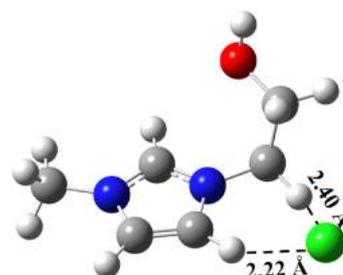
De plus, une faible interaction entre l'hydrogène secondaire des groupes methyl et l'anion Cl.

Egalement, ils ont montré que le système devient un cluster, la quatrième interaction (CH3.....Cl) est annulée a cause de couplage des ions (IP).



Figure[IV.1.9]:Structure optimisée d'un ion paire(IP) pour [Et(OH)MIM]⁺[Cl]⁻ en phase gazeuse [25].

Par ailleurs, dans une publication au cours de révision, le système énergétique montre que l'atome de chlore est situé en haut de noyau imidazole (voir la figure ci-après).

1a: $\Delta E_{rel} = 0 \text{ kcalmol}^{-1}$ 1b: $\Delta E_{rel} = 10.09 \text{ kcalmol}^{-1}$ 1c: $\Delta E_{rel} = 15.28 \text{ kcalmol}^{-1}$ 1d: $\Delta E_{rel} = 11.98 \text{ kcalmol}^{-1}$

Figure[IV.I.10] (a-d): Structure optimisée de différentes paires d'ions (IP) pour [Et(OH)MIM][Cl] en phase gazeuse [26].

Pour aller plus loin et discuter les interactions entre le couple cation-anion, on peut conclure que pour [Et(OH)MIM]⁺[Cl]⁻ (AIL) dans un ion-paire (IP) il existe deux interactions de (LH) (R-OH----Cl⁻ et $\pi^+ \cdots \text{Cl}^-$), et pour (PIL) nous avons trouvé trois interactions de (LH) dans (IP) attribué à (N-H----Cl⁻, R-O-H----Cl⁻) et $\pi^+ \cdots \text{Cl}^-$ [27-30].

La formation d'un (IP) dimère cluster est favorisé par la présence des interactions de (LH) avec l'aide de deux interaction de (LH) (R-O-H----Cl⁻ ; C₂-H----Cl⁻ et $\pi^+ \cdots \text{Cl}^-$) pour (AIL) d'une part .

D'autre part le (IP) dimère cluster possède quatre (LH) (R-O-H----Cl⁻ ; N-H----Cl⁻ ; C₂-H----Cl⁻ et $\pi^+ \cdots \text{Cl}^-$).

Enfin, nous concluons que l'ion-paire dimère cluster plus stable que l'ion-paire et c'est parce que le nombre de liaison hydrogène supplémentaire qui formé dans le système (IP) dimère cluster[31].

Donc, comme conclusion de cette partie, à vraiment dire que la nécessité d'une combinaison entre les résultats expérimentaux et une méthodologie théorique détaillée s'est avérée très efficace pour combler les lacunes et pour trouver une meilleure méthodologie pour l'identification des paramètres clés qui maîtrisent les interactions au niveau de ces nouveaux composés.

Cette dernière étape consiste à la recherche des minimums énergétiques dans chaque géométrie de liquide ionique, par calcul d'énergie dans chaque configuration. Cette question par l'intermédiaire de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en utilisant la méthode (B3LYP/6-31G**).

Finalement, nous pourrons comparer les résultats théoriques et expérimentaux ; cette dernière analyse s'avère essentielle pour la compréhension de la structure électronique en terme des densités électroniques, des géométries optimisées, des interactions intra et intermoléculaires.

Partie II

Les analyses thermiques

IV.II.1. Introduction :

Les liquides ioniques sont des sels résultant de l'association d'un cation organique avec un anion organique ou inorganique. Le développement des liquides ioniques (IL) en tant qu'électrolytes et dans d'autres applications à l'échelle industrielle nécessite l'étude de leur stabilité thermique.

Par conséquent, il y a un grand nombre de combinaisons possibles de liquides ioniques, donc il y a un intérêt majeur à obtenir des règles pour sélectionner (IL) potentiellement intéressants. Parmi tous les liquides ioniques, notre étude est basée sur un liquide ionique à base d'imidazolium avec le groupement hydroxyle [$C_n(OH)Im$].

En raison de la pression de vapeur extrêmement faible de la plupart des (ILs), la limite supérieure de leur gamme de liquide est définie par leur température de décomposition T_d . Il est généralement mesuré par une analyse thermogravimétrique (ATG-DTG), où la masse d'un échantillon est enregistrée lors d'une augmentation de température, dans un environnement contrôlé (atmosphère, chaleur).

L'objectif de cette partie est de faire une étude comparative entre ces deux liquides ioniques pour voir l'effet d'un groupement méthyle attaché à l'atome de l'azote d'imidazole sur les propriétés thermiques. D'autre part, la démonstration qu'il y a des liaisons jouent un rôle très important où elles participent dans la stabilité chimique et la stabilité thermique avec des interactions intermoléculaires entre le cation et l'anion. Ce qu'on appelle relation structure-propriétés.

IV.2. La spectroscopie d'infrarouge sous l'effet de température :

Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés spectroscopiques pour notre liquide ionique protique dans la plage de température (20-90 °C) où on peut voir et corréliser entre les différentes transitions thermodynamiques dans ce liquide ionique et ces propriétés spectroscopiques.

Les mesures ont été effectuées dans la plage de température décrite précédemment. Les échantillons ont été bien séchés dans un dessiccateur rempli de l'oxyde de phosphore (P_2O_5) pendant trois jours (à l'Univ de Rome). La figure (III.I-3) montre le spectre IR de ce liquide ionique protique $[Et(OH)IM]^+[Cl]^-$ sous l'effet de variation de la température.

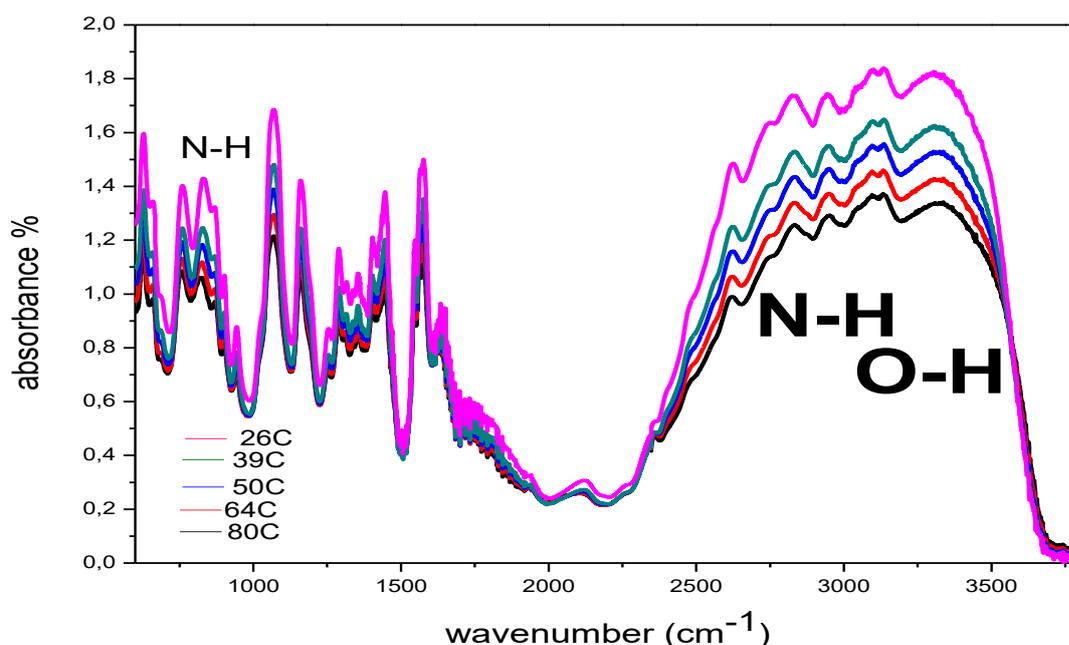


Figure (IV.II.1) : spectre IR d'un liquide ionique protique $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ sous l'effet de la température.

Dans cette gamme spectrale 600-3800 (cm^{-1}) on peut remarquer une forte intensité pour la plus petite valeur avec la prédominance de 6 modes 605, 620, 660, 1390, 1412 et 1431 (cm^{-1}), Suivant la littérature [5], ces bandes correspondent à l'existence de liaison hydrogène.

D'autre part, nous pouvons remarquer une différence très remarquable dans la gamme spectrale 2700-3800 (cm^{-1}), cette différence est due à la vibration d'une bande mixte de (N-H) et (O-H). Dans un autre côté, le spectre moins intense attribué à la plus grande température à cause de l'absence de liaisons hydrogène.

L'objectif de cette étude c'est la démonstration que il y a des liaisons jouent un rôle très important où elles participent dans la stabilité chimique et la stabilité thermique avec des interactions intermoléculaires entre le cation et l'anion.

IV.II.3. L'Analyse Thermogravimétrique ATG-DTG :

Premièrement, on commence par l'analyse thermique des précurseurs de départ,

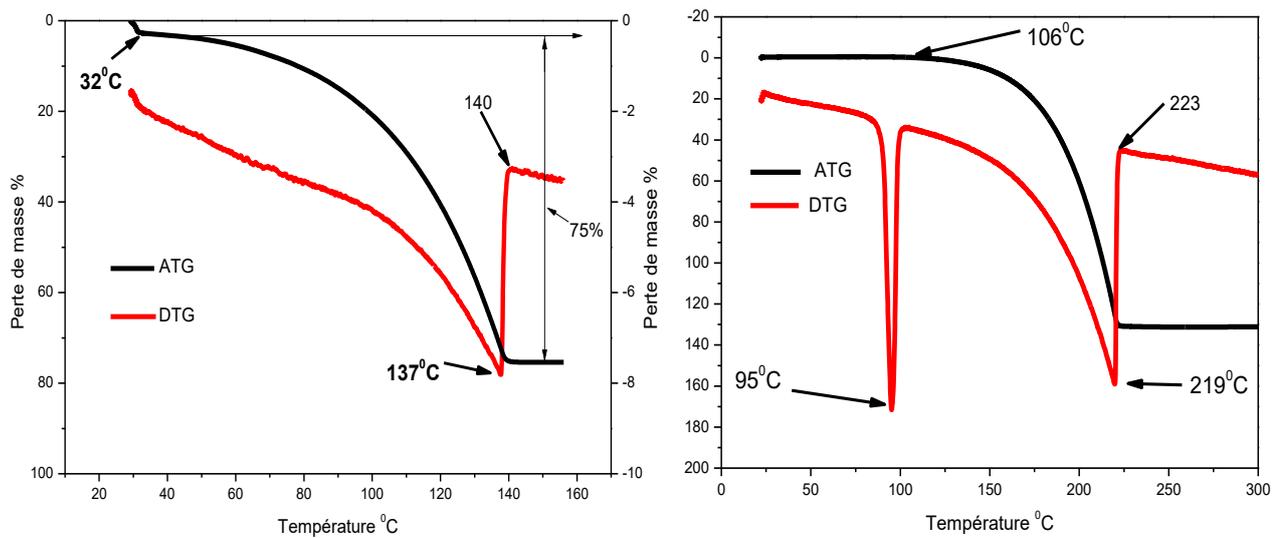


Figure (IV.II.2) : Courbe de ATG/DTG de [MIM] et [IM].

Pour le [IM], nous observons lors de la montée en température la présence de deux pics endothermiques. Le premier à de 95°C, est dû à la fusion de forme cristalline.

Un deuxième pic endothermique, dont le maximum est à 223°C, correspond à la dégradation complète de ce dernier. En terme de l'aspect, imidazole est un solide (cristaux) et 1-méthylimidazole sous trouve comme solution visqueux. Le thermogramme montre que l'imidazole plus stable thermiquement que le 1-méthylimidazole car l'imidazole a commencé de perde la masse à partir de 106°C par contre le 1-méthylimidazole la première perte de masse marquer de 3.3% par apport la masse initiale en 32°C.

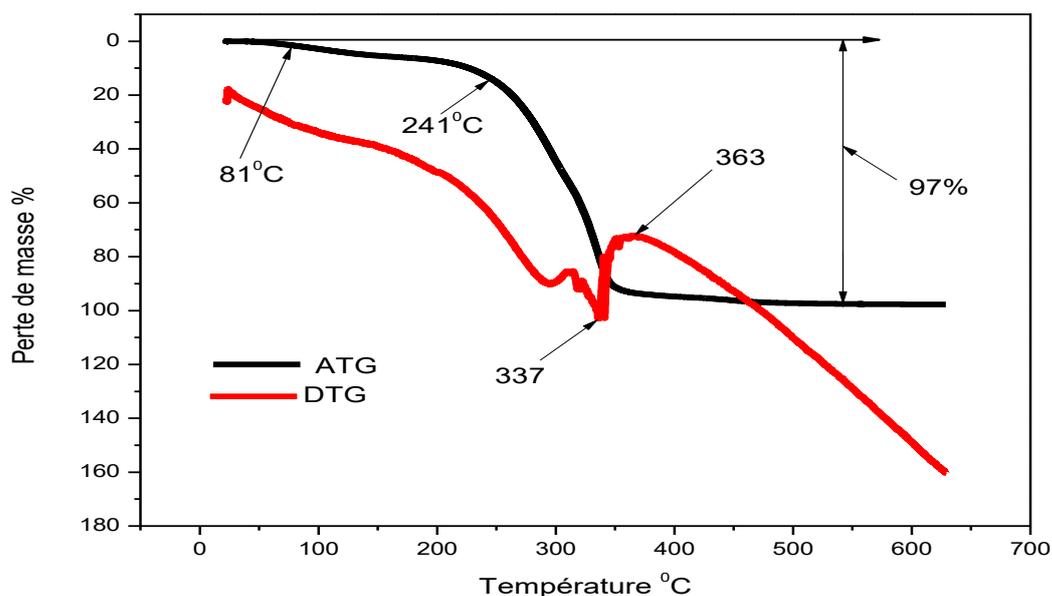


Figure (IV.II.3) : courbe ATG/DTG de liquide ionique protique [Et(OH)IM]⁺[Cl]⁻

Un pic endothermique dont le maximum est à 363°C est observé au chauffage. Il correspond à dégradation du $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$. Au dessous de cette température, une perte de masse est observée à 81 °C. Cette dernière reliée avec le dégagement de l'eau est due au caractère hygroscopique de ce liquide ionique.

Le thermogramme de la (Fig. IV.II. 4) montre que le liquide ionique $[\text{EtOHIM}]^+[\text{Cl}]^-$ est stable à une température inférieure à 240°C et a commencé à perdre la masse à partir de 81 °C en deux étapes. Entre 81 et 240 °C on observe une petite perte de masse de 12.84% après une seconde perte de masse très forte entre 200 et 300°C avec un taux de décomposition moyen.

La décomposition complète noter environ 363 °C avec un ordre de 97%.

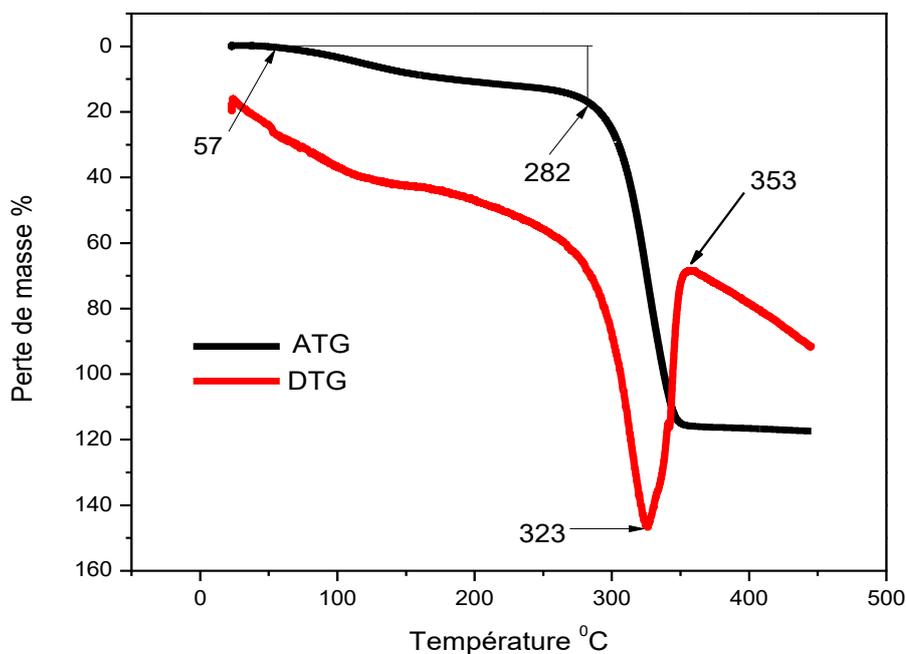


Figure (IV.II.4) : courbe ATG/DTG de liquide ionique aprotique $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$

Pour le $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$, la première perte survient entre 57 et 282°C (sous forme d'un changement dans la ligne de base). Ceci correspondrait à la dégradation des molécules d'eaux. La deuxième décomposition est plus importante apparaît sous forme d'un pic endothermique entre 323 et 353°C. Elle serait attribuée à la décomposition complète de ce liquide ionique.

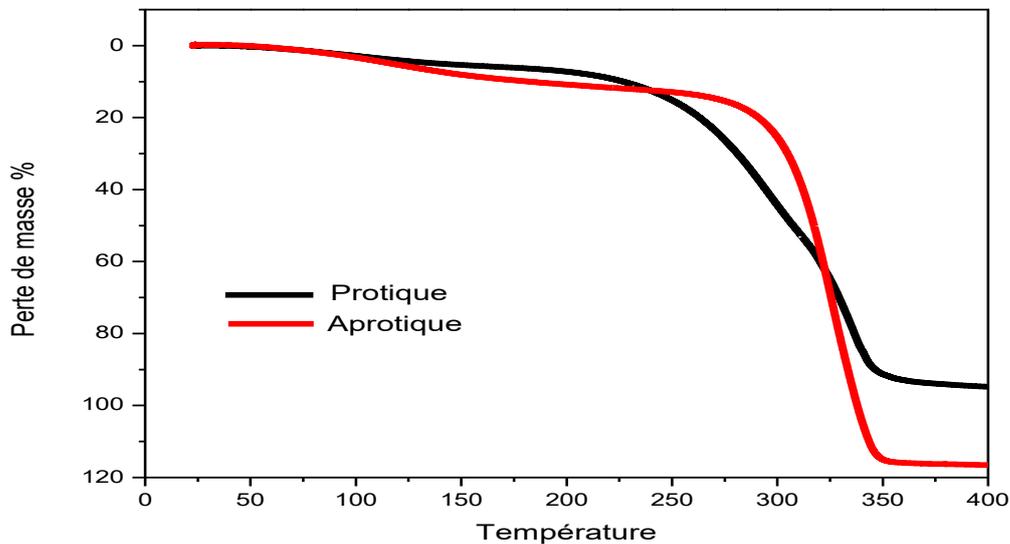


Figure (IV.II.5) : courbe ATG de deux liquides ioniques $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$ Protique et $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ Aprotique.

Finalement, Le thermogramme de la figure (IV.II.5) montre des pertes à plus hautes températures (240°C pour le $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$, et (280°C pour le $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ respectivement) qui correspondent aux points de décomposition complète des ces deux liquides ioniques. Ces pertes correspondraient à la dégradation thermique est en bon accord avec la littérature [32-34]. Mais, un point très important reste à discuter ou mérite une interprétation détaillée, on remarque que le liquide ionique aprotique est plus stable thermiquement par rapport le liquide ionique protique (PIL),

- Dans le $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$, est un solide cristallin dans lequel les interactions sont fortes à l'état solide, par contre, l'augmentation des interactions intermoléculaires entre le cation $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+$ et l'anion $[\text{Cl}]^-$, affaiblie le système, ce qui influer également sur sa dégradation.
- Le $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ constitué de cations avec un groupement de methyl en plus. Cela provoque la lente dégradation par rapport au $[\text{Et}(\text{OH})\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$
- À partir des mesures ces mesures et en s'appuyant sur les travaux des poininies dans le domaine thermiques des liqudes ioniques, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

$$T_d[\text{Et(OH)MIM}]^+[\text{Cl}]^- > T_d[\text{Et(OH)IM}]^+[\text{Cl}]^-$$

- Les travaux menés par Zvereva et al. [35], ont montré que les interactions électrostatiques au sein du liquide ionique sont différentes. Elles influent sur la structure du liquide ionique et, par conséquent, sur sa température de dégradation.
- Le système cluster effectué par Kiefer et al [36], montre que les interactions dans le $[\text{Et(OH)MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ égale à quatre interactions, par contre dans notre liquide ionique $[\text{Et(OH)IM}]^+[\text{Cl}]^-$, ces interactions sont nombreux est égale à cinq, due au nouvelle interaction N-H.....Cl, cette dernière reflète la structure de ce liquide ionique, plus le nombre des interaction est important, plus la température de dégradation est faible [36].
- $[\text{Et(OH)MIM}]^+[\text{Cl}]^-$, $[\text{Et(OH)IM}]^+[\text{Cl}]^-$ Ces deux liquides ioniques ont la même structure, elles diffèrent seulement par le groupe (méthyl) porté par l'azote de noyau. Il apparait que dans $[\text{Et(OH)MIM}]^+[\text{Cl}]^-$, la désactivation de cette position d'interaction augmente la stabilité thermique de ce dernier.
- D'autre part, l'augmentation des interactions de Van der Waals entraîne la diminution des interactions coulombiennes provoquant une diminution de la température de dégradation.

- [1] Ramasamy, R. (2015). Vibrational spectroscopic studies of imidazole. *Armenian Journal of Physics*, 8(1), 51-55.
- [2] Wang, Q., Liu, J., & Jiang, L. (2012). Extraction of 2-chloroethanol from aqueous solutions by trioctylamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1267-1271.
- [3] E. WYN-JONE. (1967) THE IR SPECTRA AND STRUCTURE OF XCH₂CH₂OH MOLECULES. *Journal of Molecular Structure*
- [4] chaker.Y. (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. 1113, 182-190.
- [5] Doroodian.A (2010) . Methylguanidinium Borohydride: An Ionic-Liquid-Based Hydrogen Storage Material. *eine zeitschrift der gesellschaft deutscher chemiker* 69451.
- [6] Bordoloi.A (2008). Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols. *Journal of Catalysis* 259 , 232–239.
- [7] V. H.Paschoal, L. F. O.Faria and M. C. C. Ribeiro, Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7053-7112.
- [8] S. K.Panja, N.Dwivedi, H.Noothalapati, S.Shigeto, A. K.Sikder, A. Saha, S. S.Sunkarie and S.Saha, Significance of weak interactions in imidazolium picrate ionic liquids: spectroscopic and theoretical studies for molecular level understanding. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 18167-18177.
- [9] A.Wulf, K.Fumino and R. Ludwig, Spectroscopic Evidence for an Enhanced Anion-Cation Interaction from Hydrogen Bonding in Pure Imidazolium Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 449-453;
- [10] P. A. Hunt, C. R. Ashworth and R. P. Matthews, Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1257-1288.
- [11] S. Tsuzuki, H. Tokuda and M. Mikami, Theoretical Analysis of the Hydrogen Bond of Imidazolium C2-H with Anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4780-4784.
- [12] Khalil, M. M., Mohamed, H. A., El-Medani, S. M., & Ramadan, R. M. (2003). New group 6 metal carbonyl derivatives of 2-(2'(-pyridyl) benzimidazole: synthesis and spectroscopic studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(6), 1341-1347.
- [13] K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczynska, D. H. Zaitsau, J. K. Lehman, S. P. Verevkin, M. Köckerling, R. Ludwig, The Influence of Hydrogen Bonding on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 14064-14075.

- [14] K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, Low-Frequency Vibrational Modes of Protic Molten Salts and Ionic Liquids: Detecting and Quantifying Hydrogen Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 6236-6240.
- [15] A. V. Iogansen, Direct Proportionality of the Hydrogen Bonding Energy and the Intensification of the Stretching N (XH) Vibration in Infrared Spectra. *Spectrochim. Acta*, Part A, 1999, **55**, 1585-1672.
- [16] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, et al. Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637-1641.
- [17] B. L. Bhargava and S. Balasubramanian, Intermolecular Structure and Dynamics in an Ionic Liquid: A Car-Parrinello Molecular Dynamics Simulation Study of 1,3-Dimethylimidazolium Chloride. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **417**, 486-491.
- [18] S. Tsuzuki, H. Tokuda and M. Mikami, Theoretical Analysis of The Hydrogen Bond of Imidazolium C2-H with Anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4780-4784.
- [19] B. Qiao, C. Krekeler, R. Berger, L. Delle Site and C. Holm, Effect of Anions on Static Orientational Correlations, Hydrogen Bonds and Dynamics in Ionic Liquids: A Simulational Study. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 1743-1751.
- [20] S. B. C. Lehmann, M. Roatsch, M. Schöppke and B. Kirchner, On the physical origin of the cation-anion intermediate bond in ionic liquids Part I. Placing a (weak) hydrogen bond between two charges. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7473-7486.
- [21] T. Koddermann, C. Wertz, A. Heintz and R. Ludwig, R. Ion-Pair Formation in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a Function of Temperature and Concentration. *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**, 1944-1949.
- [22] S. Vyas, C. Dreyer, J. Slingsby, D. Bicknese, J. M. Porter and C. M.; Maupin, Electronic Structure and Spectroscopic Analysis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ion-Pair. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 6873-6882.
- [23] V. Voroshylova, F. Teixeira, R. Costa, C. M. Pereira, M. Natali and D. S. Cordeiro, Interactions in the Ionic Liquid EmimFAP: A Coupled Experimental and Computational Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 2617-2628.
- [24] A. Turner, C. C. Pye and R. D. Singer, Use of ab Initio Calculations toward the Rational Design of Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2277-2288.
- [25] Gutowski, K. E., Broker, G. A., Willauer, H. D., Huddleston, J. G., Swatloski, R. P., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2003). Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for

recycle, metathesis, and separations. *Journal of the American Chemical Society*, 125(22), 6632-6633.

[26] A. H. Jalili, A. Mahdizadeh, M.Shokouhi, H. Sakhaeinia and V. Taghikhani, Solubility of CO₂ in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Ionic Liquids with Different Anions. *J. Chem. Thermodyn.*, 2010, **42**,787-791.

[27] S.Zhang, X.Qi, X.Ma andL.Lu, Deng, Y. Hydroxyl Ionic Liquids: The Differentiating Effect of Hydroxyl on Polarity due to Ionic Hydrogen Bonds between Hydroxyl and Anions. *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 3912-3920.

[28] J. Suna, S.Zhang, W.Cheng andJ.Ren, Hydroxyl-functionalized Ionic Liquid: A Novel Efficient Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ To Cyclic Carbonate. *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 3588-3591.

[29] N.Recham, L.Dupont, M.Courty, K.Djellab, D. Larcher, M.Armand andJ. -M. Tarascon, Ionothermal Synthesis of Tailor-Made LiFePO₄ Powders for Li-Ion Battery Applications. *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1096-1107.

[30] X.Yang, N.Yan, Z. F.Fei, R. M.Crespo-Quesada, G.Laurencyzy, L.Kiwi-Minsker, Y.Kou, Y. D.Li andP. J.Dyson, Biphasic Hydrogenation over PVP Stabilized Rh Nanoparticles in Hydroxyl Functionalized Ionic Liquids. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7444-7446.

[31] Y. Wu, T.Sasaki, K.Kazushi, T.Seo andK.Sakurai, Interactions between Spiropyrans and Room-Temperature Ionic Liquids: Photochromism and Solvatochromism. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 7530-7536.

[32] S.Zhang, Q.Zhang, B.Ye, X.Li, X.Zhang andY.Deng, Photochromism of Spiropyran in Ionic Liquids: Enhanced Fluorescence and Delayed Thermal Reversion. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6012-6019.

[33] S. G.Zhang, X. J.Qi, X. Y.Ma, L. J.Lu andY. Q. Deng, Hydroxyl Ionic Liquids: The Differentiating Effect of Hydroxyl on Polarity due to Ionic Hydrogen Bonds between Hydroxyl and Anions. *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 3912-3920.

[34] M. J. Frisch, et al. Gaussian 09, revision E.01; Gaussian, Inc.; Wallingford, CT, **2009**.

[35] E. E.Zvereva, S. A.Katsyuba andP. J. A Dyson, Simple Physical Model for the Simultaneous Rationalisation of Melting Points and Heat Capacities of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 13780-13787.

[36] J.Kiefer and C. C. Pye, Structure of the Room-Temperature Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate: Conformational Isomerism. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 6713-6720.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous rappelons que l'objectif visé par ce travail est la synthèse de nouveaux liquides ioniques protique correspondant à base de imidazolium. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons passé en revue la synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, qui présentent une nouvelle génération de solvants moins toxique, moins inflammable et moins polluante. Les liquides ioniques, sels liquides qui satisfont ces critères, sont envisagés comme alternatives des solvants organiques.

Dans le deuxième chapitre nous avons touché quelque recherche qui étudié presque le même sujet pour montrer l'importance et l'influence de liaison hydrogène sur la stabilité de la molécule.

D'autre part nous avons alloué un chapitre pour le travail expérimentale qui contient la synthèse de liquide ionique les mesure spectroscopique telle que l'infrarouge dans la gamme $600-4000\text{ cm}^{-1}$ et RMN de ^1H et ^{13}C . Sans oublié les analyses thermique ATG/DTG.

Dans le dernier chapitre on peut dire qu'il existe des différents sites d'interactions de liaison hydrogène (LH) entre le cation imidazolium et l'anion Cl^- . On utilise deux méthodes théorique molecular dynamic (MD) et « ab initio » on observe que pour $[\text{Et}(\text{OH})\text{MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ (AIL) dans un ion-paire (IP) il existe deux interactions de (LH) ($\text{R-OH}\cdots\text{Cl}^-$ et $\pi^+\cdots\text{Cl}^-$), et pour (PIL) nous avons trouvé trois interactions de (LH) dans (IP) attribue à ($\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$ $\text{R-O-H}\cdots\text{Cl}^-$) et $\pi^+\cdots\text{Cl}^-$.

La formation d'un (IP) dimère cluster est favorisé par la presence de l'interactions de (LH) avec l'aide de deux interaction de (LH) ($\text{R-O-H}\cdots\text{Cl}^-$; $\text{C}_2\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$ et $\pi^+\cdots\text{Cl}^-$) pour (AIL) d'une part.

D'autre part le (IP) dimère cluster possède quatre (LH) ($\text{R-O-H}\cdots\text{Cl}^-$; $\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$; $\text{C}_2\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$ et $\pi^+\cdots\text{Cl}^-$).

Enfin, nous concluons que l'ion-paire dimère cluster plus stable que l'ion-paire et c'est parce que le nombre de liaison hydrogène supplémentaire qui existe dans l' (IP) dimère cluster.