

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

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

## MEMOIRE

Présenté par :

**BENDADA Abir**  
**ASSAS Mokhtaria**

En vue de l'obtention du

**Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie organique

### Thème

**Étude des propriétés thermique et spectroscopique des liquides ioniques perfluorés à base d'imidazolium, l'effet de l'anion**

Soutenu le 04/07/2019 devant le jury composé de :

Président	Houari BRAHIM	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Encadreur	Boumediene HADDAD	Professeur	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Examineur	Mansour DEBDAB	Professeur	Univ Ibn Khaldoun de Tiaret
Examineur	Asmaa MOSTEFAI	Professeure	Univ Dr Moulay Tahar de Saida

Année universitaire 2018/2019

# Remerciements

*Le présent travail a été effectué au laboratoire de PFE à l'université Dr. Moulay Tahar- de Saida.*

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

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

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

*On adresse nos plus vifs remerciements à Monsieur Mansour DEBDAB professeure à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret. Pour avoir accepté de lire et de juger ce manuscrit*

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

*On n'oubliera pas Mr. BOUMEDIENE Mostefa, doctorant à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, a vrai dire : un grand merci cher futur enseignant.*

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

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

*A.BENDADA*

*M.ASSAS*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes très chers parents*

*Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,  
Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de*

*Tous ceux que je leurs dois,*

*Et au grand amour que je leurs porte.*

*A mes très chères sœurs et mon frère*

*A mon mari M.Alali Djalal qui m'a soutenu  
et ma aidé jusqu'à l'obtention de mon diplôme*

*A toute la famille « Bendada, Mezian et Alali »*

*A toute mes amis et surtout mon binôme Assas Mokhtaría*

*A mes enseignants*

*A tout qui pensent et aiment*

*« ABIR »*



*BENDADA Abir*

---

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes très chers parents*

*Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,  
Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de*

*Tous ceux que je leurs dois,*

*Et au grand amour que je leurs porte.*

*A mes très chères sœurs et mon frère*

*A ma grand de mère « BH »*

*A la mémoire de ma grande mère*

*« Fatma »*

*A toute la famille « Assas, Teggat »*

*A toute mes amis surtout mon binôme Abir Bendada*

*A mes enseignants*

*A tout qui pensent et aiment*

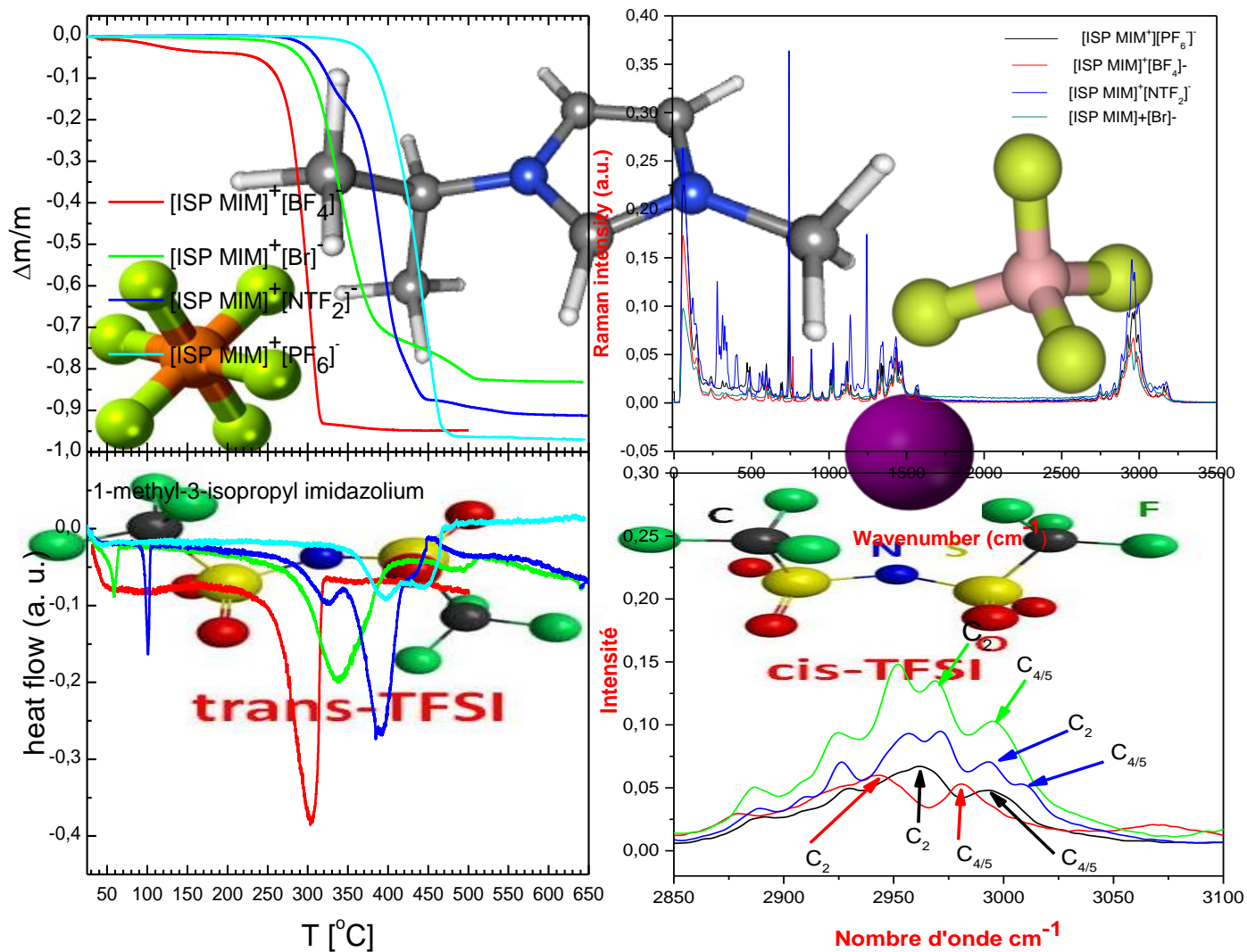
*« Mokhtar »*



*Mokhtar Assas*

---

# Schéma représentatif du travail



<b>Introduction générale</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>17</b>
<b>I. Étude bibliographique sur les liquides ioniques</b>	<b>17</b>
I.2.- Définition	18
I.3. -Nomenclature et acronymes de liquides ioniques	19
I.4. -Synthèse des liquides ioniques	20
I.4.1 -Réaction de quaternisation du noyau imidazole	20
I.4.2 -Réaction d'échange des anions	21
I.4.3- Purification et pureté des LIs	22
I.5.-Propriétés physico-chimiques et paramètres de solvant des LIs	22
I.5.1-Densité	22
I.5.2-Viscosité	23
I.5.3-Température de fusion	23
I.5.4-Stabilité thermique	23
I.5.5-Toxicité et dangerosité	24
I.5.6-Solubilité	24
I.5.6.1- Solubilité dans l'eau	24
I.5.6.2-Solubilité dans les solvants organiques	24
I.6-Propriétés électrochimiques des LIs	24
I.6.1-Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique	24
I.6.2-Stabilité chimique et acidité	25
I.6.3-Conductivité	25
I.6.4-Stabilité électrochimique	25
I.7.-Applications	26
I.8.-Conclusion	28
I. Références	29
<b>Chapitre II</b>	<b>34</b>
<b>II. L'art de la spectroscopie des liquides ioniques</b>	<b>35</b>
II. Références	40
<b>Chapitre III</b>	<b>41</b>
<b>III. Matériaux et techniques expérimentales</b>	
III.1.Introduction	42
III.2.Synthèse des liquides ioniques	43
III.2.1.Bromure de 1-(isopropyl)-3-méthylimidazolium [ISP(MIM) <sup>+</sup> ][Br] <sup>-</sup>	43
III.2.1.1 Mode opératoire	43
III.2.1.2.Réaction d'alkylation	44
III.3. Synthèse des liquides ioniques perfluorés (réactions d'échange d'anion)	44
III.3.1. Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM) <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	44
III.3.1.1. Mode opératoire	44
III.3.1.2. Réaction d'échange anionique	44
III.3.2.Tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM) <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	45
III.3.2.1.Mode opératoire	45
III.3.2.2. Réaction d'échange anionique	45
III.3.3.Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM) <sup>+</sup> ][NTF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	45
III.3.3.1.Mode opératoire	45
III.3.3.2. Réaction d'échange anionique	46
III.4.Purification	46
III.5.Techniques de caractérisation	46

III.6.Les résultats de RMN	47
III.7. Les mesures Spectroscopiques	49
III.7.1.La spectroscopie IR	49
III.7. La spectroscopie RAMAN	49
III.8.Mesures thermiques	50
III.8.1.Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)	50
III.8.2.La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	50
Références	52
<b>Chapitre IV</b>	<b>53</b>
<b>IV.I Étude de propriétés spectroscopiques et thermiques</b>	
IV. Introduction	54
IV.1.Résultats et discussion	54
IV. 1.1.Les mesures Spectroscopie FTIR/ATR	54
IV.2.Les spectres FTIR /ATR	55
IV.3.Résultats et discussion	62
IV.3.1.Les mesures Spectroscopie RAMAN	62
IV.3.1.1.Les spectres RAMAN	62
IV.4.Etude de mécanisme d'interaction cation-anion	71
IV.5.Confirmation des résultats expérimentale par DFT	72
IV.6.Cas du Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	73
IV.7.L'analyse thermique	75
IV.7.1.Introduction	75
IV.7.2.L'analyse thermique ATG/DTG	76
IV.8.L'analyse thermique DSC	78
IV.9.Relation structure propriétés thermiques (T <sub>g</sub> -T <sub>m</sub> -T <sub>d</sub> )	80
Références	81
Conclusion générale	88

## Liste des abréviations

**LI**s : Liquides ioniques.

**[IM]**: Imidazole.

**[MIM]**: 1-méthylimidazole.

**DFT**: Density Functional Theory.

**[EMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]**: L'hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium.

**[PMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]**: L'hexafluorophosphate de 1-propyl-3-méthylimidazolium.

**[BMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]**: L'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

**[BMIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]**: Tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

**[1-MPrIM<sup>+</sup>] [I<sup>-</sup>]**: L'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium.

**[1,2-MPrIM<sup>+</sup>] [I<sup>-</sup>]**: 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium.

**[ISP]** : Isopropyl.

**[ISP (MIM)<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]** : Bromure de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium.

**[ISP(MIM)<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]** : Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium.

**[ISP(MIM)<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]** : Tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium.

**[ISP(MIM)<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]** : Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium.

**MO** : Micro-onde.

**FTIR/ATR** : Fourier Transform Infrared /Attenuated Total Reflectance

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire.

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**ATD** : L'analyse thermique différentielle.

**RHF** : Restricted Hartree Fock



## Liste des tableaux

**Tableau (I.1) :** Exemple d' anions de LI.

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

**Tableau (III.1):** Caractéristique des précurseurs.

**Tableau(III.2):**Les résultats de RMN (H) des [ISP(MIM)<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] et [ISP(MIM)<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [ISP(MIM)<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [ISP(MIM)<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].

**Tableau (IV.1):** Fréquences vibrationnelles IR et tâches assignées des liquides ioniques dans la région 600-1000 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau(IV.2):** Fréquences vibrationnelles IR et tâches assignées des liquides ioniques dans la région 1000-1700cm<sup>-1</sup>.

**Tableau(IV.3) :** Fréquences vibrationnelles IR et tâches assignées des liquides ioniques dans la région 2800-3200 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau( IV.4) :** Fréquences vibrationnelles RAMAN et tâches assignées des liquides ioniques dans la région 0-1000 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau(IV.5) :** Fréquences vibrationnelles RAMAN et tâches assignées des liquides ioniques dans la région 1000-1700 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau(IV.6) :** Fréquences vibrationnelles RAMAN et tâches assignées des liquides ioniques dans la région 2700-3200 cm<sup>-1</sup>.

## Liste des figures

**Figure (I.1) :** Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations.

**Figure (III.1):** Différentes voies de synthèse des sels ioniques.

**Figure (III.2) :** Le montage à reflux pour la synthèse des liquides ioniques.

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

**Figure (IV.1) :** Spectre IR du bromure de 1-isopropyl -3- méthylimidazolium dans la région 600-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure(IV.2) :** Spectre IR du bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide de1-isopropyl 3-méthylimidazolium dans la région 600-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure(IV.3) :** Spectre IR du hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- methylimidazolium dans la région 600-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure(IV.4) :** Spectre IR du tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3- méthylimidazolium dans la région 600-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure( IV.13) :**Spectre RAMAN de bromure de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium dans la région 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure( IV.14) :**Spectre RAMAN de bis(tri fluoro methyl sulfonate)imide de1-isopropyl 3- methyl imidazolium dans la région 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure( IV.15) :**Spectre RAMAN de hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium dans la région 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure( IV.6) :**Spectre RAMAN de tetrafluoroborat de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium dans la région 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure (IV.25):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Bromure de 1-isopropyl 3-méthyl imidazolium  $[\text{ISP MIM}]^+[\text{Br}]^-$

**Figure(IV.26):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium  $[\text{ISP MIM}]^+[\text{BF}_4]^-$

**Figure(IV.27):**Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide de1-isopropyl 3- méthyl imidazolium  $[\text{MIM}]^+[\text{NTF}_2]^-$  de Trans géométrie.

**Figure(IV.28):**Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide de1-isopropyl 3- méthyl imidazolium  $[\text{Iso MIM}]^+[\text{NTF}_2]^-$  de Cis géométrie.

**Figure(IV.29):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] Symétrique.

**Figure (IV.30) :** Thermogramme du bromure de 1-isopropyl 3-méthyle imidazolium.

**Figure (IV.31) :** Thermogramme du tétrafluoroborat de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium.

**Figure (IV.32) :** Thermogramme du hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium.

**Figure(IV.33) :** Thermogramme du bis (trifluoromethylsulfonyl) imide de1-isopropyl 3-méthylimidazolium.

**Figure (IV.34) :**L'analyse thermique DSC des quatre liquides ioniques.

**Figure (IV.35):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> Asymétrique.

## Liste des schémas

### Chapitre II

**Schéma(II.1)** : L'interaction cation-anion dans le liquide ionique [BMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]

**Schéma(II.2)** :L'interaction cation-anion dans le liquide ionique [EMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]

**Schéma(II.3)**:Structure de chlorure de 1,3-diméthylimidazolium.

**Schéma (II.4)**: La position de l'anion proposé de (a) BF<sub>4</sub><sup>-</sup> autour de [BMIM<sup>+</sup>] et (b) I<sup>-</sup> autour de [BMIM<sup>+</sup>].

**Schéma(II.5)**: Structure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium.

**Schéma (II.6)**:Synthèse générale de [1-MPrIM<sup>+</sup>] [I<sup>-</sup>] et [1,2-DMPrIM<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>].

### Chapitre III

**Schéma (III.1)**:Protocole de synthèse de bromure de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]

**Schéma (III.2)**:Protocole de synthèse de Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]

**Schéma (III.3)**:Protocole de synthèse de Tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]

**Schéma (III.4)**:Protocole de synthèse de Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

### Chapitre IV

**Schéma (IV.1)** :La structure moléculaire de[ISPMIM]<sup>+</sup>[Br<sup>-</sup>]

**Schéma (IV.2)** :La structure moléculaire de [ISPMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]

**Schéma (IV.3)** :La structure moléculaire de [ISPMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]

**Schéma (IV.4)** :La structure moléculaire de[ISPMIM]<sup>+</sup>[NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'utilisation des solvants variés offre de nombreuses possibilités pour contrôler et influencer les réactions chimiques. Le solvant eau impose un certain nombre de limitations, notamment dans l'industrie chimique organique et organométallique. Ceci explique que les solvants non aqueux, et particulièrement les solvants organiques, sont encore, massivement utilisés dans les procédés chimiques.

Aujourd'hui, le contexte évolue. Les solvants organiques, très efficaces en termes de réactivité chimique, mais sont aussi inflammables, très volatils et toxiques (cancérigènes, mutagènes, etc.). De ce fait, l'industrie chimique est de plus en plus souvent montrée du doigt pour sa participation à la pollution environnementale et à l'effet de serre. C'est la raison pour laquelle de nouveaux solvants, possédant des propriétés attrayantes, sans les inconvénients des solvants organiques, ont été envisagés. Les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante et stables à l'air, en font partie. Dans ces milieux, de nombreux procédés industriels sont en cours de transposition. En effet, l'une des propriétés les plus intéressantes des liquides ioniques concerne leur tension de vapeur négligeable, ce qui permet une récupération aisée des produits finaux par distillation et sans dégradation. De ce fait, l'emploi des liquides ioniques contribue à la diminution des pollutions atmosphériques et des quantités d'effluents à gérer. C'est la raison pour laquelle ils appartiennent à la catégorie dite de la « chimie verte ».

Cette nouvelle classe de matériaux apparue au vingt et unième siècle, prometteurs dans des applications diverses. Leurs propriétés configurables et très prometteuses pour une chimie plus durable. Ces nouveaux solvants ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique internationale, néanmoins, très peu de laboratoires algériens travaillent sur ces nouveaux composés. Chimiquement, une simple variation des substituants du couple cation-anion des liquides ioniques peuvent avoir un impact drastique sur leurs propriétés macroscopiques, thermo-physiques, spectroscopiques diélectriques, vibrationnelles et électrochimiques.

L'objectif de cette étude dans un premier temps est de synthétiser des nouveaux liquides ioniques par une simple combinaison des espèces anioniques et cationiques peut aboutir aux propriétés recherchées telles qu'une très bonne stabilité thermique.

Pour y arriver, nous allons étudier quatre liquides ioniques à base de cations d'imidazolium mais différents selon le type d'anion utilisé. Nous avons donc opté pour ces quatre liquides ioniques :

- ✓ Bromure de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISPMIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup>,
- ✓ Tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,
- ✓ Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISPMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>,
- ✓ Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl3-méthylimidazolium [ISPMIM]<sup>+</sup>[NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Afin de déterminer les propriétés physico-chimiques ; thermiques, structurale et spectroscopiques vibrationnelle, nous avons utilisé différents dispositifs expérimentaux : une caractérisation spectroscopique par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P). Les structures chimiques des liquides ioniques obtenus ont été élucidées, dans une première approche, par RMN sur un spectromètre Bruker DRX 600. Les produits ont été analysés en solution dans des solvants deutérés. La mise en évidence des structures chimiques des composés fait appel aux études vibrationnelles par spectroscopies Infrarouge et Raman à température ambiante pour bien caractériser l'ordre structural, et de contrôler le type des interactions entre les cations et les anions, ainsi la compréhension de la relation qui existe entre les paramètres structuraux dans ces nouveaux matériaux.

À côté des caractérisations structurales évoquées ci-dessus, des analyses thermiques par DSC, ATG et DTG pour déterminer les températures de fusion, de transitions vitreuses et de décomposition,

Dans un second but, une combinaison de nos résultats expérimentaux avec un calcul théorique sera primordiale afin de vérifier la dépendance des phénomènes vibrationnels et structuraux au niveau de la structure électronique apparaissant dans ces composés.

Le manuscrit se divise en quatre chapitres comme suit :

Le (chapitre 1) est consacré à l'étude bibliographique sur les liquides ioniques on discutant leurs structures, synthèse, leurs propriétés physico-chimiques, et quelques applications.

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

Le troisième chapitre est composé de deux parties. La première partie porte sur la description des méthodes expérimentales : produits chimiques, synthèse des liquides ioniques à base d'imidazolium avec différents anions, puis la mise en évidence de leur structure par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P). La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés thermiques des liquides ioniques par différentes techniques de caractérisations calorimétriques : la DSC, l'ATG et la DTG, et une étude vibrationnelle par spectroscopies Infrarouge et Raman à une température ambiante.

Dans le quatrième chapitre, nous aborderons l'étude des propriétés spectroscopiques vibrationnelles et thermiques dans ces quatre liquides ioniques.

# **Chapitre I**

## **Étude bibliographique sur les liquides ioniques**



## I.1.INTRODUCTION

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants néotériques. Les propriétés physico-chimiques des LI telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur.[01]De plus, les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les LI sont souvent considérés comme des solvants modifiables.[02-03]

## I.2.Définition

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LI). Ainsi on peut trouver les appellations “sels fondus”, “sels liquides organiques” ou “liquides ioniques à température ambiante”, nous définissons les LI comme un sous-ensemble de celui des sels fondus ayant une température de fusion inférieure à 100°C dans les conditions normales de pression. Cette définition ne donne aucune information sur la composition moléculaire des LI. Le plus souvent, les LI sont constitués d’un cation organique et d’un anion organique ou inorganique. [03-04] Chaque combinaison d’un couple [cation-anion] amène à un nouveau produit avec de nouvelles propriétés et applications. En général les cations utilisés sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de systèmes aromatiques comme les alkyropyridiniums, les alkyloxyimidazoliums et l’imidazolium. (Figure 1) Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme le Fluor  $[F]^-$ , le Chlore  $[Cl]^-$ , l’Iode  $[I]^-$  et le Brome  $[Br]^-$ , ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme le tétrafluoroborate  $[BF_4]^-$  et le hexafluorophosphate  $[PF_6]^-$ . On trouve aussi des anions organiques surtout des anions fluorés et sulfoniques comme  $[CF_3CO_2]^-$ ,  $[CF_3SO_3]^-$ ,  $[C_4F_9SO_3]^-$ ,  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$  et  $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ . Signalons que tout un domaine de recherche a été récemment dédié pour développer des séries de cations et d’anions fonctionnalisés. Des cations portant des groupements différents d’amine d’alcool et d’ether [05-07], des anions portant des groupements de nitriles et d’hydroxyborates [08-09], ainsi que des cations [10-11] et des anions [12-13] chiraux ont également été synthétisés.

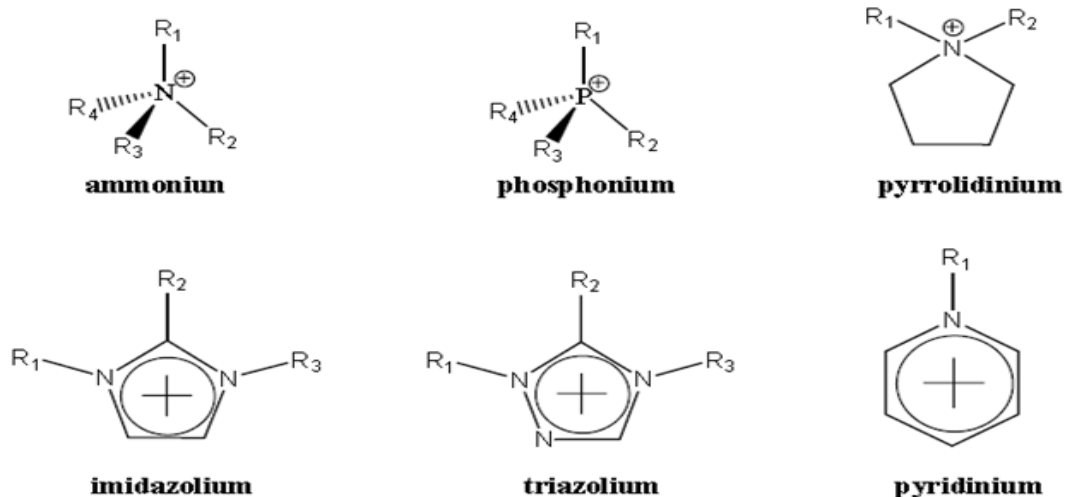


Figure (I.1) : Cations des LIs .

Anions inorganiques	<i>Anions organiques</i>
$F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $BF_4^-$ , $PF_6^-$ , $SbF_6^-$ , $AsF_6^-$ $NO_3^-$ , $ClO_4^-$ $Al_xCl_{(3x+1)}^-$ , $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$ $CuCl_2^-$ , $AuCl_4^-$ , $ZnCl_3^-$ , $SnCl_3^-$	$CH_3CO_2^-$ , $CH_3SO_4^-$ , $C_6H_5SO_3^- (=OTs)$ $CF_3CO_2^-$ , $C(CF_3SO_2)_3^-$ $CF_3SO_3^- (=OTf)$ $N(SO_2CF_3)_2^- (=NTf_2)$ $BR_4^-$ , $R_3BOH^-$

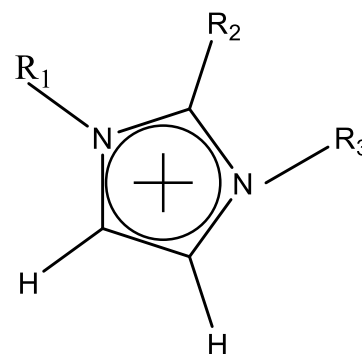
Tableau(I.1) : Exemple d' anions de LIs.

Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluoromethylsulfonate seront désignés par  $NTf_2$  et  $OTf$  respectivement

### I.3.Nomenclature et acronymes des LI

La dénomination des cations imidazolium ( $R_1R_2R_3IM$ ) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

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



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

## I.4.Synthèses

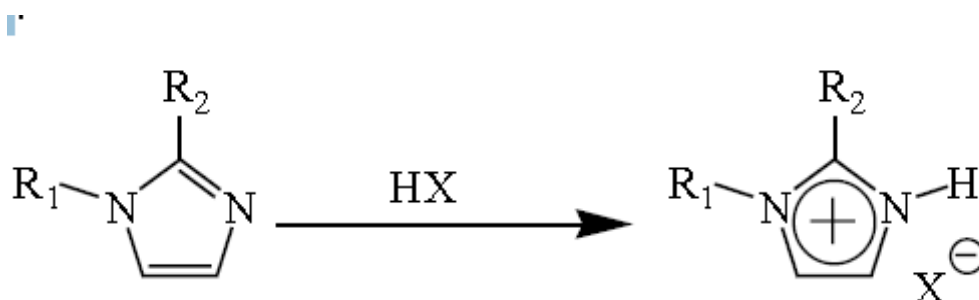
Comme de nombreuses associations de cations et d'anions sont possibles, nous avons restreint cette partie bibliographique à la préparation de LI dérivés d'imidazoliums.

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

- 1) la quaternisation du noyau imidazole
- 2) 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.

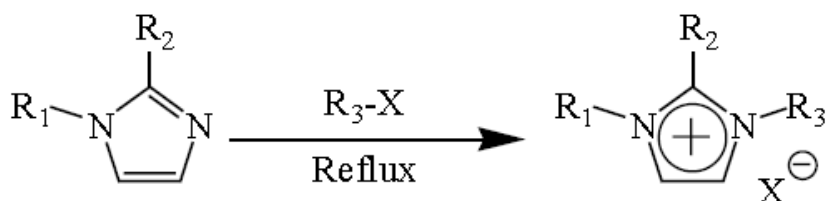


R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> = alkyl, H

X = Cl, NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>

La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [14 -15] Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais

nécessite souvent des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes, [16,18].



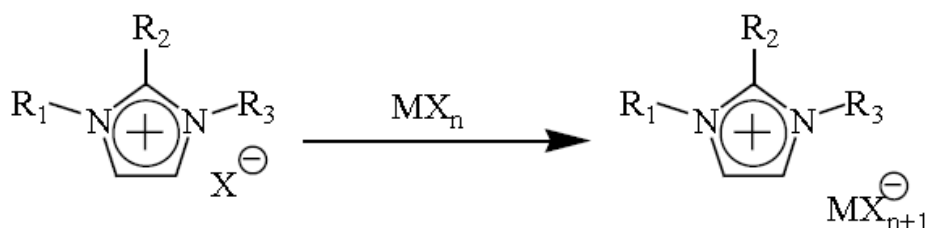
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl

X = Cl, Br, I, OTf ou OTs

#### 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<sub>n</sub> conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [14,20]



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl

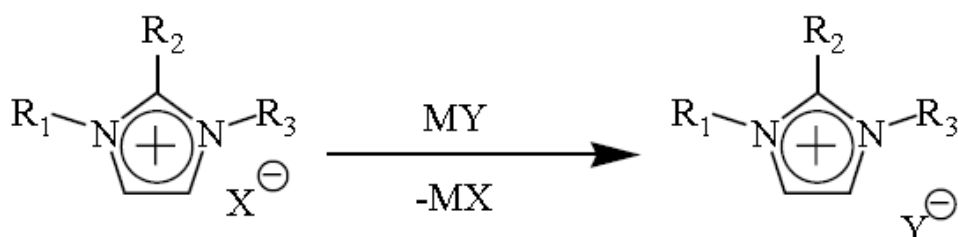
X = Cl, Br, I

M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn

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 : [14-15]



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> = alkyl

X = Cl, Br, I

MY = LiNTf<sub>2</sub>, NaOTf, NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>

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. Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de  $\text{PF}_6$  ou  $\text{BF}_4$  puissent présenter une légère coloration jaune.

### **I.4.3 Purification et pureté des LI**

La pureté des LI est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI [21-22] et la réactivité des systèmes catalytiques.[23-24]

Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères.[25] La purification par chromatographie est également délicate[26] Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ.[27] Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl-Fischer, par spectroscopie infrarouge, [28] par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse.[29] La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II).[30]

## **I.5. Propriétés physico-chimiques et paramètres de solvant des LI**

Les LIs 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 leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les LIs présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains LI sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de  $300^\circ\text{C}$ ) [31]. 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.

### **I.5.1-Densité**

Les LI sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et  $1.6 \text{ g.cm}^{-3}$  [32]. Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [33]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [34].

## I.5.2-Viscosité

Les LI présentent généralement des viscosités importantes, reste considérablement plus élevée que celle des solvants organiques Il a été démontré que la viscosité des LIs de type 1-alkyl-3-methyl imidazolium dépend de la longueur de chaîne des groupements alkyles, 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 [35]. Pour un même cation, la viscosité diminue dans l'ordre suivant :

$\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{TF}_2\text{N}^-$  En accord avec le fait que, la viscosité diminue quand la température augmente [36]

## I.5 .3-Température de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [37].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et al. [38], Visser et al. [39] et Chun et al.[40] ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle [41].

## I.5.4-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 [42-43] :



En revanche, des substituants alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition [44]. 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.5 .5-Toxicité et dangerosité**

La toxicité des LI est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques. [45-46]il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco-)toxique que la chaîne alkyle est longue. [47] Ainsi les LIs à base de l'anion  $\text{PF}_6$  n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LI étaient ininflammables. [48]

## **I.5.6-Solubilité**

Les LI possèdent un grand pouvoir solvatant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction.

### **I.5.6.1- Solubilité dans l'eau**

Les LI à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau. Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau, ont été suggérés par **Seddon et al.** Les sels de 1,3-Dialkylimidazolium avec des anions d'halogénure, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate sont en général complètement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluorométhylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyls du cation. [49].

### **I.5.6.2-Solubilité dans les solvants organiques**

De manière générale, plus un solvant organique est polaire, plus il dissout le liquide ionique. Les liquides ioniques sont donc miscibles dans les alcools à courte chaîne, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile. La nature de l'anion peut accentuer ou non la miscibilité du liquide ionique dans les solvants apolaires tels que les alcanes, le dioxane, le toluène ou l'éther [50].

## **I.6-Propriétés électrochimiques des LIs**

### **I.6.1-Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique**

Les LIs, composés uniquement d'ions, présentent des conductivités fortes ( $\sim 10$  mS/cm) et possèdent un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5-6 V [51]. Ces propriétés ont été exploitées dans le domaine des piles à combustibles [52] mais aussi en tant que milieu pour le dépôt électrolytique de métaux. Par exemple, le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LIs [53].

### I.6.2-Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions  $\text{AlCl}_4^-$  sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du  $\text{PF}_6^-$ , l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde  $\text{O}_2\text{PF}_2^-$  et d'acide fluorhydrique dans le milieu [53-54]. La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 ( $\text{pK}_a = 21-24$ ) [55-56] qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riches en électrons et génèrent des carbènes [57]. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 [58-59].

### I.6.3-Conductivité

La conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités, Les ions volumineux constituants des liquides ioniques réduisent la mobilité de l'ion, ce qui amène par suite à la diminution des conductivités. La conductivité des liquides ioniques est inversement proportionnelle à leur viscosité. L'augmentation de température augmente la conductivité et diminue la viscosité.

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 [60] 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 [61].

### I.6.4-Stabilité électrochimique :

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazoliums [62]. Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [63]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [64].

Cependant, **Bonhôte** en 1996 ainsi que **MacFarlane et al.** En 1998 [65,66] montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias[67]Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement :  $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-] : 4,1\text{V}$  et  $[\text{EMMIM}^+][\text{NTf}_2^-] : 4,7\text{V}$ .



## I.7.Applications

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries [68], et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées. Certains LI, ses anions présentant un spin magnétique prononcé, sont particulièrement utilisés en tant que liquides magnétiques. Les LIs interviennent :

1-dans les processus de séparation

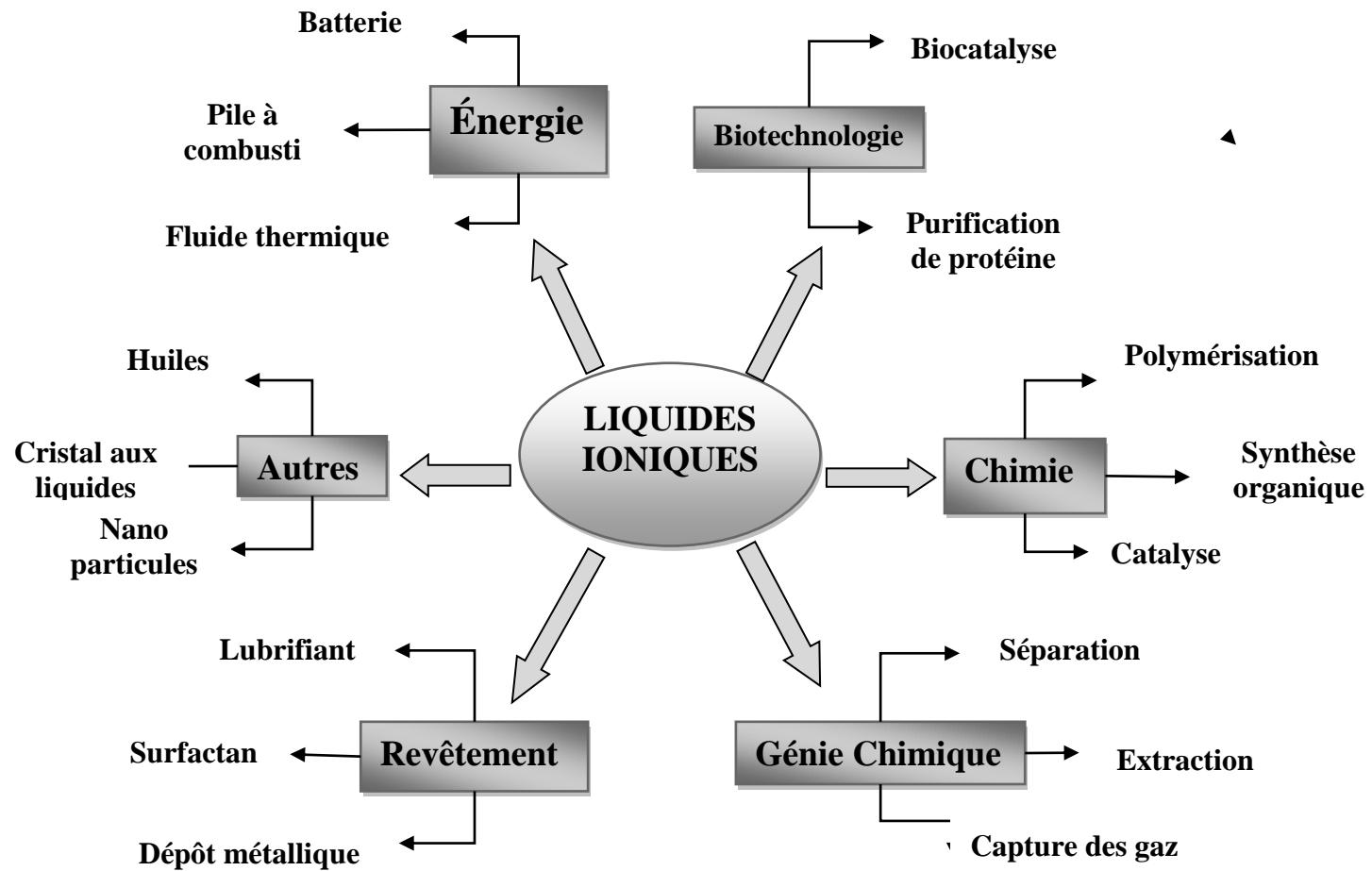
2- dans la synthèse des nano-objets comme les

Nano-fils d'argent

3- dans la polymérisation

4- dans la synthèse organique

5-en pharmacutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malariades plantes. [69]



## Conclusion

Cette étude bibliographique a souligné les avantages d'une nouvelle famille des solvants, plutôt des matériaux organiques appelé ; les sels fondus, ou bien généralement connus sous le nom des liquides ioniques (LIs). Leurs propriétés physico-chimiques, propriétés thermiques à savoir ; la transition vitreuse, la cristallisation, la décomposition, le vaste domaine liquide, l'inflammabilité et la très faible tension de vapeur en font des milieux propices pour leurs utilisations dans les procédés industriels et surtout le domaine de l'extraction liquide-liquide. Néanmoins, leurs applications requièrent une connaissance approfondie de l'origine au niveau moléculaire, de leurs propriétés macroscopiques et en particulier de leurs structures et dynamiques moléculaires.

- [01] Makitra, R. G. Reichardt(2005)., C., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH,( 2003), 630 p. Russian journal of general chemistry, 75(4), 664-664.
- [02] Wilkes, J. S. (2004). Properties of ionic liquid solvents for catalysis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 214(1), 11-17.
- [03] Wasserscheid, P.; Welton, T(2007). Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).
- [04] R. D. Rogers (2002); Nature 447, pp 917 - 918.
- [05] W. A. Herrmann, C. Koecher, L. J. Goossen, G. R. Artus (1996); J. Chem. Eur. J. 2, pp 1627 - 1636.
- [06] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. M. Ramos, C. A. M. Afonso (2002) Chem. Eur. J. 8, pp 3671 - 3677.
- [07] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed(2004). ; Inorg. Chem. 43, pp 3447 - 3452
- [08] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito (2007).; J. Phys. Chem. B 111, pp 4742 - 4749
- [09] C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, H. Vall'ee(2007). ; C. In PCT Int. Appl. IFP : France, 04, 935 pp 20.
- [10] W. Bao, Z. Wang, Y. Li(2003) ; J. Org. Chem. 68, pp 591 – 593.
- [11] C. Baudequin, D. Bregeon, J. Levillain, F. Guillen, J. C. Plaquevent, A. C. Gaumont (2005) ; Tetrahedron Asym 16, pp 3921 - 3945
- [12] K. Fukumoto, H. Ohno(2006) ; Chem. Comm. pp 3081 - 3083
- [13] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H., Ohno(2005) ; J. Am. Chem. Soc. 127, pp 2398 – 2399.
- [14] Wasserscheid, P.; Welton, T(2003). Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim,
- [15] Welton, T. (1999) Chem. Rev., 99, 2071-2083.
- [16] Deetlefs, M.; Seddon, K. R (2003), Green Chem., 5, 181-186.
- [17] Namboodiri, V. V.; Varma, R. S ( 2002), Tetrahedron Lett., 43, 5381-5383.
- [18] Leveque, J.-M.; Luche, J.-L.; Petrier, C.; Roux, R.; Bonrath, W(2002), Green Chem. 4, 357-360.
- [19] Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin Y.; Basset, J.-M.; Bouchu, D.; Fenet, B.(2005) New J. Chem, 2 9, 700–706.
- [20] Abbott,(1993) A. Chem. Soc. Rev., 22, 435-440.
- [21] Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M( 2001), J. Phys. Chem. B105, 4603-4610.
- [22] Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M(2000),.-J. Pure Appl. Chem. 72, 2275-2287.
- [23] Daguene, C.; Dyson, P( 2004),. J. Organometallics 23, 6080-6083.
- [24] Magna, L.; Chauvin, Y.; Niccolai, G. P.; Basset(2003), J.-M. Organometallics 22, 4418-4425.
- [25] Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P.

- N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren (2006), J. A. Nature 439, 831-834.
- [26] Stepnowski, P.; Nichthauser, J.; Mrozik, W.; Buszewski, B. Anal. Bioanal (2006), Chem. 385, 1483-1491.
- [27] Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. In Multiphase Homogeneous Catalysis; Wiley-VCH: Weinheim, (2005); Vol. 2, pp 413-431.
- [28] Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T (2001), Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 5192-5200.
- [29] Alfassi, Z. B.; Huie, R. E.; Milman, B. L.; Neta, P. In Anal. Bioanal (2003); Chem., Vol. 377, pp 159-164.
- [30] Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Luetzenkirchen, K (2003), Inorg. Chem. 42, 1726-1733.
- [31] Berthier, D.; Varenne, A.; Gareil, P.; Digne, M.; Lienemann, C.-P.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H (2004), Analyst 129, 1257-1261.
- [32] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R.; Wareing, R (2001), Green Chem. 3, 33-36.
- [33] Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, (2006), J. A. Nature 439, 831-834.e
- [34] 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.
- [35] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, et R. D. Rogers (2001),  
« Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation », Green chemistry, vol. 3, no 4, p. 156–164,
- [36] K. N. Marsh, J. A. Boxall, et R. Lichtenthaler, (2004). « Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review », Fluid Phase Equilibria, vol. 219, no 1, p. 93–98,
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] H.L.Ngo, K.LeCompte, L.Hargens, A.B.(2000), McEwen, Thermochem. Acta. 357-358, 97.
- [40] 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.

- [41] Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T., & Rogers, R. D. (2000). Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3596-3604.
- [42] Chun, S., Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2001). Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Analytical Chemistry*, 73(15), 3737-3741.
- [43] Pringle, J. M., Golding, J., Baranyai, K., Forsyth, C. M., Deacon, G. B., Scott, J. L., & MacFarlane, D. R. (2003). The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts. *New journal of chemistry*, 27(10), 1504-1510.
- [44] Zhao, H. (2006). Innovative applications of ionic liquids as “green” engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*, 193(12), 1660-1677.
- [45] Nikitenko, S. I., Berthon, C., & Moisy, P. (2007). Instability of actinide (IV) hexachloro complexes in room-temperature ionic liquid [BuMeIm] PF<sub>6</sub> due to hydrolysis of the hexafluorophosphate anion. *Comptes Rendus Chimie*, 10(10-11), 1122-1127.
- [46] 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.
- [47] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206.
- [48] Ranke, J., Müller, A., Bottin-Weber, U., Stock, F., Stolte, S., Arning, J., ... & Jastorff, B. (2007). Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity. *Ecotoxicology and environmental safety*, 67(3), 430-438.
- [49] Jastorff, B., Mölter, K., Behrend, P., Bottin-Weber, U., Filser, J., Heimers, A., ... & Stark, A. (2005). Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products. *Green chemistry*, 7(5), 362-372.
- [50] Smiglak, M., Metlen, A., & Rogers, R. D. (2007). The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials □ Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1182-1192.
- [51] GUEZZEN, B. (2014). Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn (II), Cd (II) & Hg (II) (Doctoral dissertation).
- [52] Messadi, A. (2013). Synthèse de ligands et liquides ioniques dérivés de molécules naturelles: Application à la complexation des cations métalliques-Application à l'extraction liquide-liquide de métaux (Doctoral dissertation, Reims).

- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] Zhao, Y., Long, J., Deng, F., Liu, X., Li, Z., Xia, C., & Peng, J. (2009). Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: study of acidity–activity relationship. *Catalysis Communications*, 10(5), 732-736.
- [58] 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<sub>a</sub> of imidazolium cations in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13), 4366-4374.
- [59] 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% AlCl<sub>3</sub>). *Journal of the American Chemical Society*, 111(14), 5075-5077.
- [60] 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.
- [61] Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18), 2101-2116.
- [62] Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., & Chauhan, S. M. S. (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 5(61), 1015-1060.
- [63] 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.

- [64] Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2004). Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compounds in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of ICl<sub>2</sub>. *The Journal of organic chemistry*, 69(18), 6059-6064.
- [65] Volkovich, V. A., Aleksandrov, D. E., Griffiths, T. R., Vasin, B. D., Khabibullin, T. K., & Maltsev, D. S. (2010). On the formation of uranium (V) species in alkali chloride melts. *Pure and Applied Chemistry*, 82(8), 1701-1717.
- [66] Matsumoto, H., & Yanagida, M. (2000). K. tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki. *Chem. Lett*, 8, 922.
- [67] Sun, J., Forsyth, M., & Macfarlane, D. R. (1998). Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(44), 8858-8864.
- [68] 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.
- [69] Belieres, J. P., Gervasio, D., & Angell, C. A. (2006). Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for > 100 C fuel cells. *Chemical Communications*, (46), 4799-4801.



# **Chapitre II**

## **L'art de la spectroscopie des liquides ioniques**

## II.1. Introduction

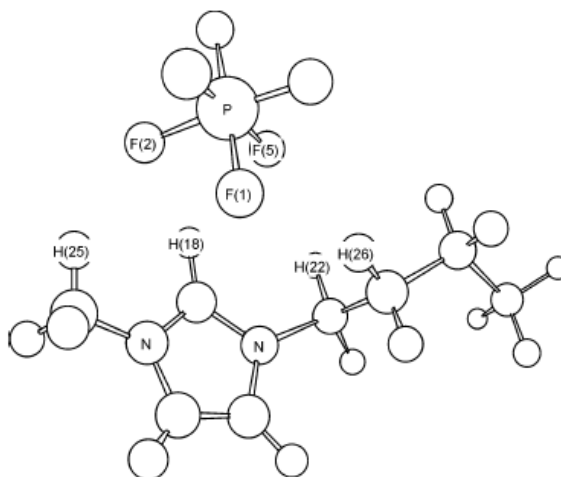
Dans ce chapitre nous présenterons un examen de la littérature spectroscopique des LIs synthétisés. Tout d'abord, nous étudierons l'évolution des propriétés spectroscopiques vibrationnelles en fonction des travaux pionniers déjà effectués par des chercheurs scientifiques de différents laboratoires mondiaux.

Les propriétés différentes des liquides ioniques tel que : macroscopiques, thermo-physiques, spectroscopiques diélectriques, vibrationnelles et électrochimiques des LIs sont modifiables par une simple variation des combinaisons anion/cation de ces LIs 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...) [1-4] mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LIs en fonction des besoins.

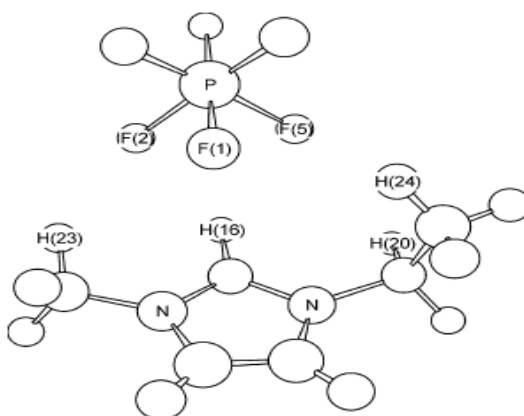
Plusieurs recherches ont été lancées dans le domaine de la spectroscopie des liquides ioniques pour amener des informations modernes sur les atouts de ses derniers en synthèse organique et le mécanisme d'interaction dans ces composés et les différentes interactions qui mise en jeu entre le couple cation-anion.

La spectroscopie vibrationnelle est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements des interactions existent dans les matériaux. En fait, elle permet d'observer tous les types des liaisons présentes dans les molécules. Cette technique inclue plusieurs méthodes différentes, les plus importantes sont le moyen infrarouge (IR), le proche infrarouge et la spectroscopie RAMAN, n'est pas faite juste pour l'assignement ou trouver une tel fonction, par contre, la compréhension de leur intérêt est très indispensable. Nous présenterons ci-après des travaux les plus importantes, d'autre part, des recherches similaires à notre présent travail.

Une des importantes analyses en spectroscopie vibrationnelle sur les LIs à été effectuée par Talatay et al [1].en 2004 Le but de leurs études est d'analyser le comportement vibrationnel d'un liquide ionique de 1-alkyle-3-méthyle imidazolium combiné avec l'anion d'hexafluorophosphate en changeant la longueur de la chaîne latérale alkyle de l'imidazolium. les liquides ioniques ont été analysés en utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT) et les méthodes RHF, indiquent des interactions de liaison hydrogène (hydrogène attaché avec C2) et l'interaction des trois atomes de fluor d'un anion  $\text{PF}_6^-$ , en plus l'effet d'allongement de la chaîne alkyl est un peu influencé sur les interaction entre  $\text{PF}_6^-$  et les atomes H comme dans le cas de  $[\text{EMIM}^+][\text{PF}_6^-]$  et  $[\text{PMIM}^+][\text{PF}_6^-]$  par contre l'allongement de chaîne latérale alkyle en butyle  $[\text{BMIM}^+][\text{PF}_6^-]$  a fort effet sur les interaction entre  $\text{PF}_6^-$  et les atomes d'hydrogènes des chaînes latérales alkyles. Les différentes positions trouvées par ces chercheurs sont présentées sur les Schéma II.1 et 2.



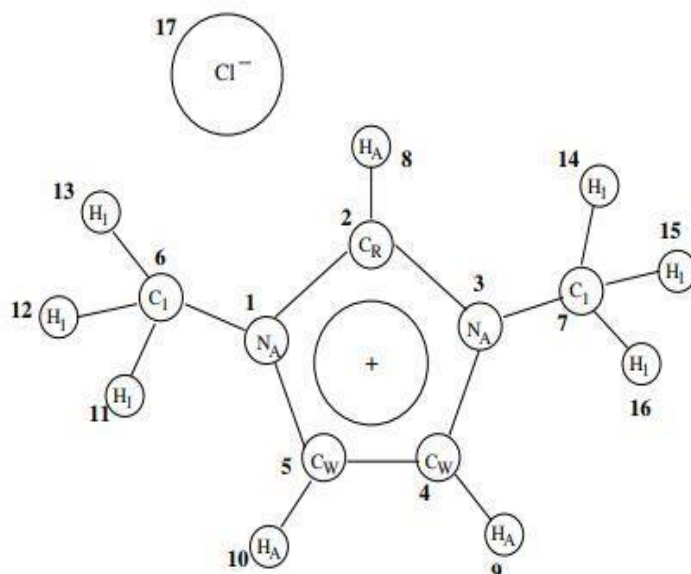
**Schéma II.1** : Type d'interaction cation-anion dans le liquide ionique [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.



**Schéma II.2** : Type d'interaction cation-anion dans le liquide ionique [EMIM]<sup>+</sup> [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

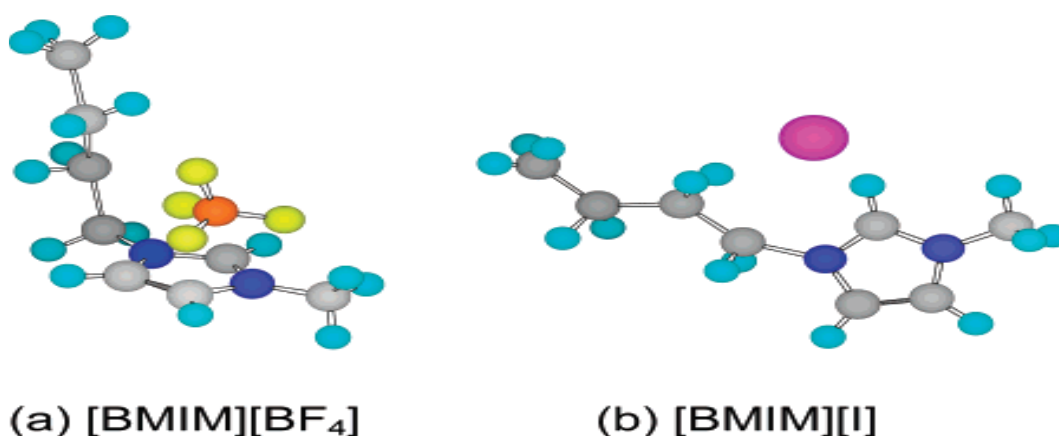
Ce travail a été publié dans le journal (physical chemistry) est considéré comme une base essentielle dans le monde spectroscopique.

Un autre résultat important concerne l'étude de type d'interaction dans ces liquides ioniques en fonction de la structure de l'anion synthétisé. En effet, l'équipe de bhargava et al. [2] ont montré que l'anion chlorure présente une forte interaction avec l'hydrogène C2 qui est considéré comme l'atome le plus acide dans cette formation de couple cation-anion, cette interaction fait intervenir une influence par des nuages électroniques du cycle imidazolium.



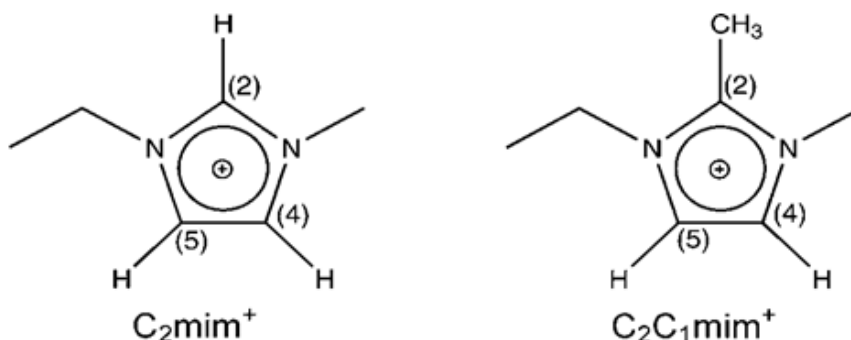
**Schéma(II.3):** : Structure de chlorure de 1,3-diméthylimidazolium avec la numérotation.

Dans une autre étude, et pour bien discuter l'effet de l'anion, un groupe sud coréen [3] a étudié les structures des liquides ioniques (iodure de 1-butyl-3 méthylimidazolium [BMIM<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>] et 1-butyl- 3-méthylimidazolium [BMIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]) à l'aide de (FTIR/ATR) et spectroscopie Raman. Les spectres infrarouges obtenus pour ce liquide ionique nommé [BMIM<sup>+</sup>] étaient très distincte entre [BMIM<sup>+</sup>] [I<sup>-</sup>] et [BMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], et leurs changements avec l'augmentation de la concentration d'eau. La différence remarquée pour les propriétés spectroscopiques, spécialement, le type d'interaction est influencé non seulement par la taille d'anion mais aussi par d'autre paramètre comme le rapport molaire de l'eau ajouté qui influencé directement sur le type d'interaction de liaison hydrogène entre les protons du cation d'imidazolium [BMIM<sup>+</sup>] et l'anion correspond selon sa taille et sa géométrie.



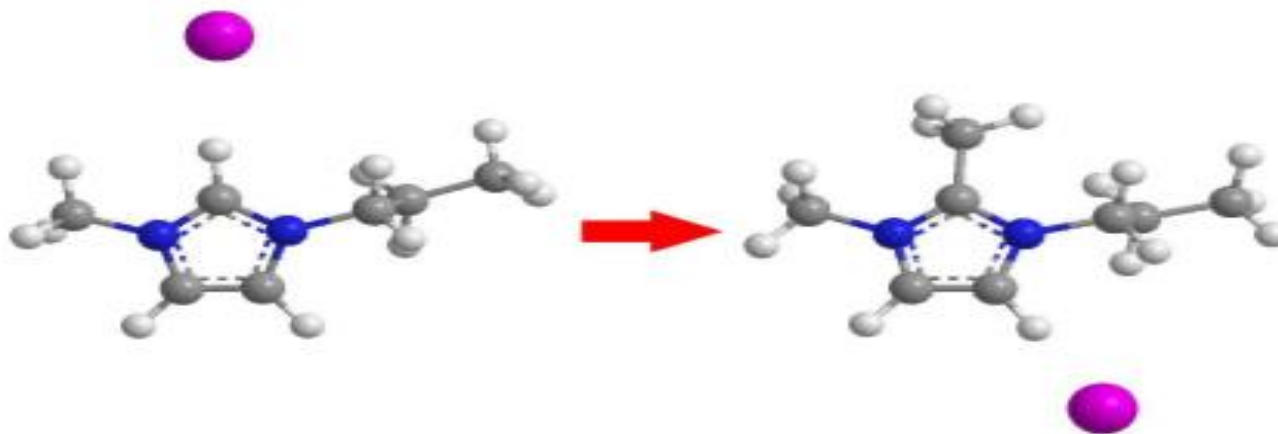
**Schéma (II. 4):**La position de l'anion proposé de (a) BF<sub>4</sub><sup>-</sup> autour de [BMIM<sup>+</sup>] et (b) I<sup>-</sup> autour de [BMIM<sup>+</sup>].

De nombreux auteurs ont développé cette approche spectroscopique, et les exemples sont étonnamment moins nombreux. Dans le même contexte, et dans un journal le plus reconnu dans le monde ; nommé (Angewandte Chemie). Fumino et al. [4] considèrent que la présence d'un groupement méthyle dans la position C2 affecte de manière significative ses propriétés vibrationnelle à cause de leur interaction avec le cation. La désactivation de la liaison C(2)H conduit à une augmentation significative du point de fusion de  $-3^{\circ}\text{C}$  pour le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide à  $20^{\circ}\text{C}$  pour 1-éthyl-2,3-diméthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide et la viscosité dynamique de 34 à 88 mPa.s. Ces résultats ont été validés par le calcul théorique (DFT).



**Schéma (II.5):** Structure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium et 1-éthyl-2,3-méthylimidazolium.

Ce comportement a déjà été reporté par Haddad [5]. En effet, dans un article publié dans (Journal of Molecular Structure), les auteurs ont synthétisé deux liquides ioniques, l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [1-MPrIM<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>] et l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [1,2-DMPrIM<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>] à partir des précurseurs 1-méthylimidazole [1-MIM] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-DMIM], Ces produits LI) ont été confirmés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et spectroscopie IR. Ils ont constaté par les méthodes spectroscopiques que le blocage de la position C2 par un groupe méthyle désactive le site d'interactions de liaison hydrogène à cette position. L'anion iodure interagit alors avec les atomes d'hydrogène en C4 et C5.



**Schéma (II.6):** La structure de [1-MPrIM<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>] et [1,2-DMPrIM<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>].

D'autres auteurs ont utilisé la spectroscopie vibrationnelle FTIR/RAMAN pour étudier le comportement conformationnel de groupe alkylique attachés au noyau imidazolium, par l'intervention de la dynamique moléculaire et des méthodes théoriques DFT pour bien visé la combinaison entre l'expérimentale et le calcul théorique. [6-10]. D'une façon générale, ces études ont montré qu'une simple variation de la structure cation-anion provoque une influence totale sur les propriétés vibrationnelles, traduisant ainsi une modification du mécanisme d'interaction.

Récemment, et dans le même contexte ; Boumediene et al. [11] ont étudié les propriétés thermiques et vibrationnelle des liquides ionique dicationiques fonctionnalisés avec quatre anions, Ils ont utilisé différentes techniques de caractérisations thermique et spectroscopiques ATG, DTG, FTIR et RAMAN pour bien comprendre l'effet de l'anion sur ces propriétés thermiques et vibrationnelles de ces DLIs. De cette façon et en terme moléculaire, ils ont identifié une stabilité thermique et des interactions fortes avec l'anion le plus fluoré nommé NTF<sub>2</sub>.

- [1]-Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dölle, A., & Carper, W. R. (2004). Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13177-13184.
- [2]-Bhargava, B. L., & Balasubramanian, S. (2006). Intermolecular structure and dynamics in an ionic liquid: A Car–Parrinello molecular dynamics simulation study of 1, 3-dimethylimidazolium chloride. *Chemical physics letters*, 417(4-6), 486-491.
- [3]-Jeon, Y., Sung, J., Seo, C., Lim, H., Cheong, H., Kang, M., ... & Kim, D. (2008). Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4735-4740.
- [4]-Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8731-8734.
- [5]-Haddad, B., Mokhtar, D., Gousseem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 582-590.
- [6]- Haddad, B., Mokhtar, D., Gousseem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium
- [7]- Haddad, B., Paolone, A., Draï, M., Boumediene, M., Villemin, D., Belarbi, E. H., & Abbas, O. (2019). Para-xylyl linked bis-imidazolium ionic liquids: A study of the conformers of the cation and of the anion-cation hydrogen bonding. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 175-184.
- [8]- 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.
- [9]-Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Taqiyeddine, M., Belarbi, E. H., Bresson, S., & Kiefer, J. (2017). Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 203-212
- [10]-Haddad, B., Kiefer, J., Brahim, H., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Palumbo, O. (2018). Effects of C (2) methylation on thermal behavior and interionic interactions in imidazolium-based ionic liquids with highly symmetric anions. *Applied Sciences*, 8(7), 1043.
- [11]-Boumediene, M., Haddad, B., Paolone, A., Draï, M., Villemin, D., Rahmouni, M., ... & Abbas, O. (2019). Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*.

# **Chapitre III**

## **Matériaux et Techniques expérimentaux**





## III.2. Synthèse des liquides ioniques

### III.2.1. Bromure de 1-(isopropyl)-3-méthylimidazolium [ISP (MIM)<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] :

#### III.2.1.1 Mode opératoire :

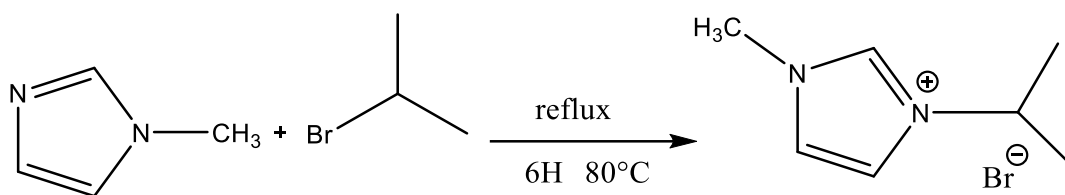
Dans un ballon mono col de 100 ml, on a introduit de 1-méthyl imidazole 1.8ml(0.02mole) on a ajouté du 2-bromo isopropyl 1.86ml(0.02mol).la solution a été chauffée à reflux sous la température de 80°C et soumise à une agitation magnétique pendant 6 heures dans l'étape suivante, on lave le produit obtenu avec de l'éther d'éthylque (3x20 ml) plusieurs fois afin d'éliminer tout excès de bromure de l'isopropyl, le produit a apparait sous forme d'un liquide visqueux. Ci-après un schéma de notre montage au sein du laboratoire de PFE (laboratoire de graduation pour les étudiants en fin d'étude) :



**Figure(III.2) :** Le montage à reflux pour la synthèse des liquides ioniques.

Il faut bien mentionner que les échanges anioniques et les spectres RMN pour les liquides ioniques perfluorés ont été effectués au Laboratoire LCMT à l'Université de Caen en France.

#### III.2.1.2. Réaction d'alkylation :



**Schéma (III.1):** Protocole de synthèse de bromure de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium  $[\text{ISP}(\text{MIM})^+][\text{Br}^-]$ .

### III.3. Synthèse des liquides ioniques perfluorés (réactions d'échange d'anion)

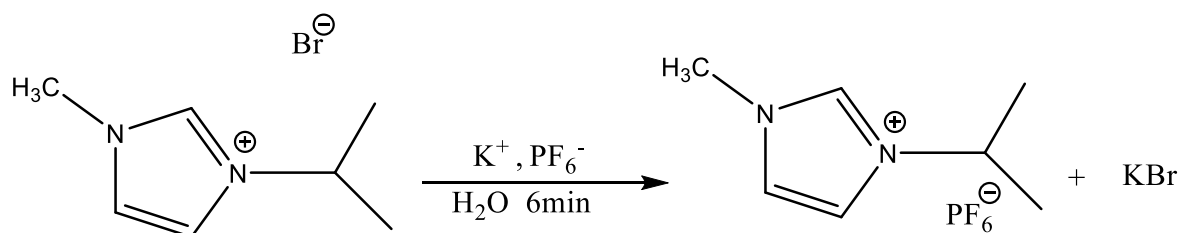
Les liquides ioniques ont été préparés par une réaction d'échange d'anions par métathèse à partir de LIs de bromure.

#### III.3.1. Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium $[\text{ISP}(\text{MIM})^+][\text{PF}_6]^-$

##### III.3.1.1. Mode opératoire :

Dans une fiole, le bromure de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium (2.9 g, 0.01 mol) est dissous dans (15) ml d'eau distillée. Dans une autre fiole, l'hexafluorophosphate de potassium (1.84 g 0.01 mol) est dissous dans (15) ml d'eau distillée, on mélange les deux solutions, après une décantation on obtient deux phases : la phase inférieure est le LI (hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium) et la phase supérieure c'est la phase aqueuse. Le LI est lavé avec l'eau distillée pour éliminer les sels en excès. Le liquide ionique est séparé à l'aide d'une seringue de la phase aqueuse après 30 secondes de centrifugation, on obtient un liquide d'aspect visqueux.

##### III.3.1.2. Réaction d'échange anionique :



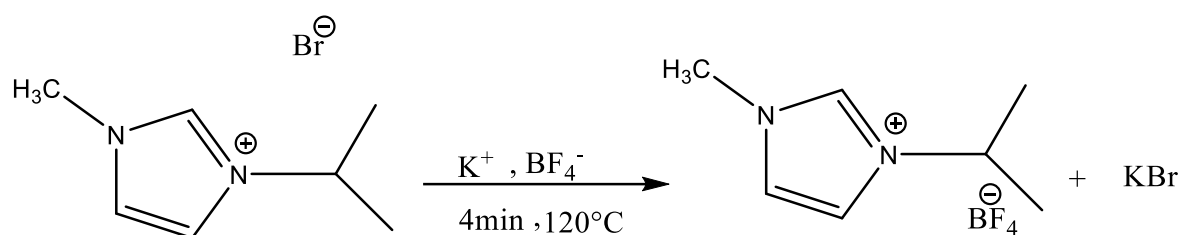
**Schéma (III.2):** Protocole de synthèse de Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium  $[\text{ISP}(\text{MIM})^+][\text{PF}_6]^-$ .

### III.3.2. Tétrahydroborate de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

#### III.3.2.1. Mode opératoire :

Un mélange de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium (2,9g, 0,01mol) et le tétrahydroborate (1,25g, 0,01mol) a été chauffé à 120 ° C pendant 4 min. Au cours de cette période, il a également été exposé aux micro-ondes. Dans l'étape suivante, le mélange réactionnel a été évaporé sous pression réduite. Ensuite, de l'éther d'éthyle (3 x 20 ml) a été utilisé pour laver le produit plusieurs fois, Ensuite, le produit a été séché sous vide pendant 8 h pour éliminer le solvant, ce qui a donné un produit d'une pureté suffisante.

#### III.3.2.2. Réaction d'échange anionique :



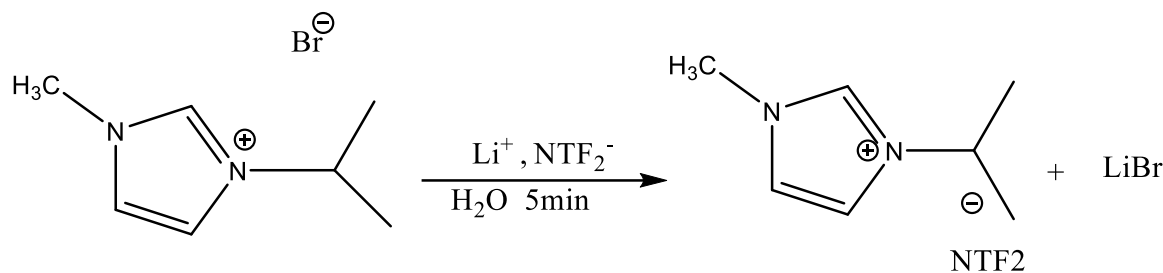
**Schéma (III.3):** Protocole de synthèse de Tétrahydroborate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

### III.3.3. Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup> :

#### III.3.3.1. Mode opératoire

Dans une fiole, le bromure de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium (2.9 g, 0.01 mol) est dissous dans (15) ml d'eau distillée. Dans une autre fiole, Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium (1.25 g 0.01 mol) est dissous dans (15) ml d'eau distillée, on mélange les deux solutions, après une décantation on obtient deux phases : la phase inférieure est le liquide ionique (Bis (trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium), et la phase supérieure est la phase aqueuse. Le liquide ionique est lavé avec l'eau distillée pour éliminer les sels en excès. Le liquide ionique est séparé à l'aide d'une seringue de la phase aqueuse après 30 secondes de centrifugation, on obtient un liquide d'aspect visqueux.

### III.3.3.2. Réaction d'échange anionique :



**Schéma (III.4):** Protocole de synthèse de Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium [ISP(MIM)<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

### III.4. Purification

Pour cette étape, les liquides ioniques ont été lavés plusieurs fois avec l'acétate d'éthyle. Une fois le solvant est évaporé, le sel est séché dans l'évaporateur rotatif.

**Tableau (III.1) :** caractéristique des précurseurs.

Produits	apparence	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>éb</sub>	ηmPa.s	d g/cm <sup>3</sup>
ISP	Liquide	-89	59	4,8à20°C	1,31
KBF <sub>4</sub>	Poudre	530	DP	DP	2,50
KPF <sub>6</sub>	poudre	575	DP	DP	2,75
LiNTF <sub>2</sub>	Solide	236	DP	DP	1,33
Ether diéthylique	Liquide	-16	34,6	0,283à0°C	0,71à20°C
L'acétate d'éthyl	Liquide	-83,6	77,1	0,421 à 25°C	0,92

**EP:** L'état physique.

**T<sub>f</sub>:** Température de fusion.

**T<sub>éb</sub>:** Température d'ébullition.

**η :** Viscosité, d: densité.

**R<sub>a</sub> :** Rendement.

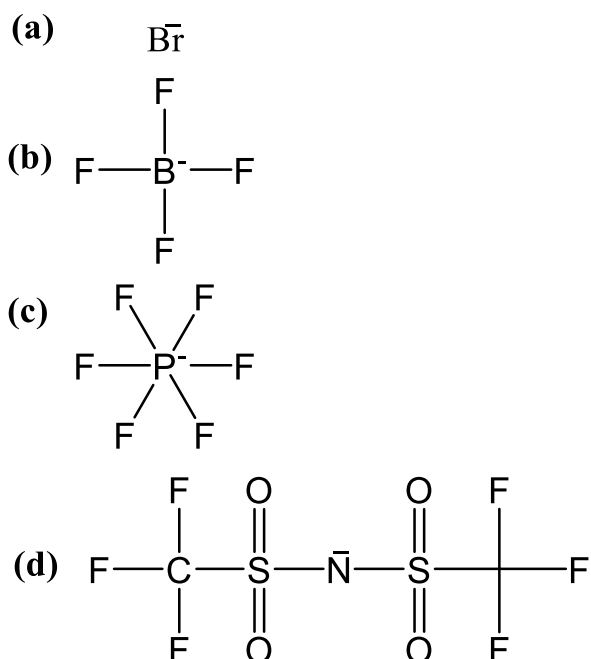
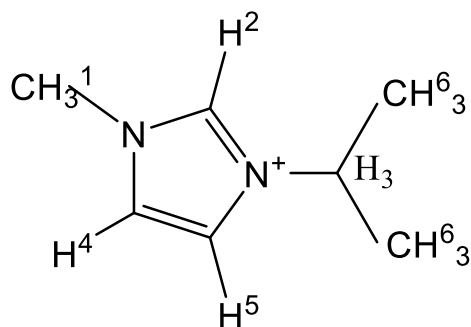
**P<sub>a</sub> :** Produit de départ.

**PD:** Pas disponible.

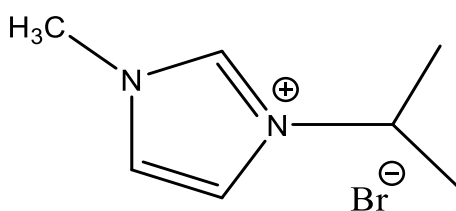
### III.5. Techniques de caractérisation :

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

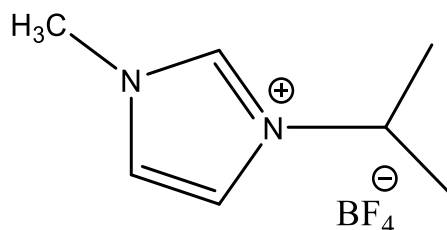
## III.6. Les résultats de RMN :



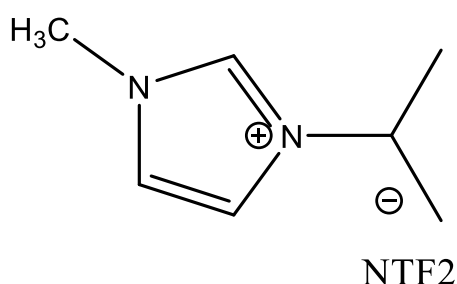
$[\text{ISP MIM}]^+ [\text{Br}^-]$ :  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 9.83 (s, 1H,  $\text{N}^+\text{CHN}$ ); 7.53 (d, 1H,  $\text{N}^+\text{CH}$ ); 7.50 (d, 1H,  $\text{NCH}=\text{}$ ); 4.67 (sep, 1H,  $\text{CH}(\text{CHMe}_2)$ ); 3.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 1.43 (d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 136.0 ( $\text{NCHN}$ ); 122.8 (CH), 121.5 (CH); 55.2 ( $\text{CHMe}_2$ ); 37.1 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 22.6 ( $\text{CH}_3$ ).



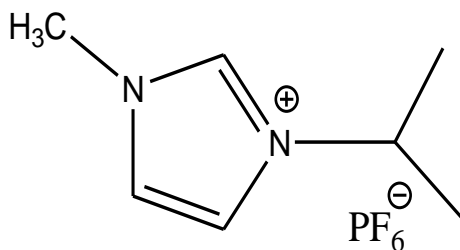
$[\text{ISP MIM}]^+ [\text{BF}_4^-]$ :  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO  $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  (ppm) : 9.75 (s, 1H,  $\text{N}^+\text{CHN}$ ); 7.88 (d, 1H,  $\text{N}^+\text{CH}$ ); 7.72 (d, 1H,  $\text{NCH}=\text{}$ ); 4.63 (sep, 1H,  $\text{CH}(\text{CHMe}_2)$ ); 3.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 1.47 (d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 136.0 ( $\text{NCHN}$ ), 122.8 (CH); 121.5 (CH); 55.2 ( $\text{CHMe}_2$ ); 37.1 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 22.6 ( $\text{CH}_3$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{F}}$  (ppm): -150.02 (s,  $\text{BF}_4$ ).



[ISP MIM]<sup>+</sup> [NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: <sup>1</sup>H-NMR: (DMSO d<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm): 9.47 (s, 1H, N<sup>+</sup>CHN), 7.65 (d, 1H, N<sup>+</sup>CH); 7.51 (d, 1H, NCH=); 4.19-4.10 (sep, 1H, CH(CHMe<sub>2</sub>)), 3.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 1.82-1.87 (d, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub> (ppm): 10.4 (NCHN), 11.6 (CH), 22.6 (CH), 49.9 (CHMe<sub>2</sub>), 120.8 (CH<sub>3</sub>N), 122.2 (CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ<sub>F</sub> ppm: -79.0 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N).



[ISP MIM]<sup>+</sup> [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> (ppm) : 9.20 (s, 1H, N<sup>+</sup>CHN); 7.73 (d, 1H, N<sup>+</sup>CH); 7.62 (d, 1H, NCH=); 4.42 (Sep, , 1H, CH(Me)<sub>2</sub>); 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N); 1.40 (d, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>C</sub> (ppm) 143.7 (NCHN), 123.0 (CH); 121.4 (CH); 51.9 (CH); 34.2 (N-CH<sub>3</sub>); 19.8 (CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) -142.05; <sup>19</sup>F-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) -71.40



Comme nous avons déjà mentionné dans l'introduction générale, Les structures chimiques des liquides ioniques obtenus ont été élucidées, dans une première approche, par RMN sur un spectromètre Bruker DRX 600. Les produits ont été analysés en solution dans des solvants deutérés.

En fait, les migrations des déplacements chimiques dans les spectres  $^1\text{H}$ -RMN sont des bons indicateurs des densités d'électrons de l'atome de l'hydrogène et de carbone dans le cation imidazolium. Toutes les données de RMN sont résumés dans le tableau (III.3.2).

Assignment	[ISP MIM] <sup>+</sup> [Br <sup>-</sup> ]	[ISPMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]
C(1)-H	3.70	3.75	3.72	3.56
C(2)-H	9.83	9.75	9.47	9.20
C(3)-H	4.67	4.63	4.10-4.19	4.42
C(4)-H	7.50	7.72	7.51	7.62
C(5)-H	7.53	7.88	7.65	7.73
C(6)-H	1.43	1.47	1.82-1.87	1.40

**Tableau(III.2):** Les résultats de RMN des [ISPMIM]<sup>+</sup> [Br<sup>-</sup>] et [ISPMIM]<sup>+</sup> [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [ISPMIM]<sup>+</sup> [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et [ISPMIM]<sup>+</sup> [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].

### III.7. Les mesures spectroscopiques

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

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

#### III.7.1.Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [1-2]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques par la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [3-4].

#### III.7.2.La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et le photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman[5].



### III.8.Mesures thermiques

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température avec le temps

#### III.8.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température et de temps l'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés, et permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques [6].

DTG permet d'accéder à la différence de température entre le creuset de l'échantillon et le creuset de référence (thermocouple). Ainsi, on observe les phénomènes endothermiques et exothermiques qui se produisent au sein de l'échantillon. de cette façon, il est possible de déterminer le point de fusion et le point de décomposition.

Ses domaines d'application incluent les thermoplastiques, les élastomères, les thermodurcissables, les métaux, les céramiques déshydratation, décomposition, pyrolyse, désorption, oxydation, adsorption, réaction, cinétique Polymères et résines, Produits alimentaires, Produits pharmaceutiques et biochimiques, Produits chimiques, Domaine de l'énergie – Produits pétrochimiques – Hydrates de gaz – Hydrogène – Charbon – Biomasse – Matériaux pour le solaire – Sables bitumineux, Matières premières minérales, Métaux et alliages; Céramiques et composites, Matériaux pour le nucléaire.

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 à 25 mg a été utilisée; la température de chauffage a été fixée à 10 ° C / min sous atmosphère d'hélium dynamique avec un flux de 60 ml / min (figure ci-après).

#### III.8.2.La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique largement employée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'ils sont chauffés [7-8] Elle permet de déterminer les transitions de phase :

La température de transition vitreuse ( $T_g$ )

les températures de fusion et de cristallisation

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.



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

- [1] Brugel, W. (1962). introduction to infrared spectroscopy.
- [2] Banwell, C. N., & McCash, E. M. (1994). Fundamentals of molecular spectroscopy (Vol. 851). New York: McGraw-Hill.
- [3] Painter, P. C., Coleman, M. M., & Koenig, J. L. (1982). Theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. Wiley.
- [4] Roeges, N. P., & Baas, J. M. A. (1994). A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures (p. 282ff). Chichester etc.: Wiley.
- [5] Bresson, S., El Marssi, M., & Khelifa, B. (2005). Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides. Chemistry and physics of lipids, 134(2), 119-129.
- [6] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse\\_thermogravim%C3%A9trique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique)
- [7] W. Hemminger et G. Höhne, Calorimetry: fundamentals and practice. Vch, 1984.
- [8] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, et F. J. Sempere (2001), « DSC kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. Methodological considerations », Polymer, vol. 42, no 12, p. 5343–5350,

# **Chapitre IV**

**L'étude de propriétés  
spectroscopiques et thermiques**

## IV .Introduction :

Comme nous avons déjà mentionné dans l'introduction générale, l'objectif de notre travail est l'étude de propriétés spectroscopiques et thermiques des quatre liquides ioniques en faisant varier la structure de l'anion.

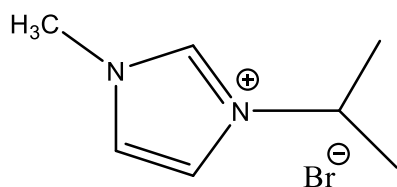
D'un point de vue structurel, la connaissance de la géométrie et des différents paramètres structuraux de nos liquides ioniques synthétisés est très importante au niveau de la maîtrise moléculaire, pour cela, une étude des propriétés vibrationnelles a été effectuée pour découvrir les fonctions qui existe dans chaque composé, l'intérêt de cette étude basé sur la détection des vibrations appliquées sur les liaisons chimiques. Après l'assignation des bandes spectrales caractérisant chaque IL, nous analysons en particulier les différentes modes d'interactions qui se produisent dans le liquide ionique à savoir le contact entre le cation et l'anion correspond [1], une étude comparative a été mise en évidence entre les interactions inter/intramoléculaires dans chaque structure du IL par la précision de certains modes vibrationnels.

### IV.1. Résultats et discussions

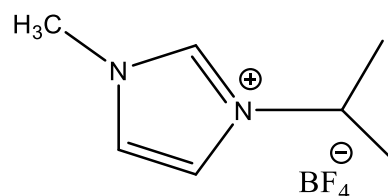
#### IV.1.1.Mesure spectroscopie IR

Nous avons souhaité confirmer par une étude FTIR/ATR infrarouge, la synthèse de ces liquides ioniques et nous discuterons dans cette partie, les principales caractéristiques des spectres infrarouge des liquides ioniques. Pour simplifier la lecture de cette partie, nous allons étudier quatre liquides ioniques à base de cations d'imidazolium mais différents selon le type d'anion utilisé. Nous avons donc opté pour ces quatre liquides ioniques :

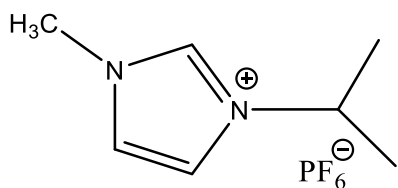
- ✓ Bromure de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [Br]<sup>-</sup>,
- ✓ Tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,
- ✓ Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>,
- ✓ Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM]<sup>+</sup>[NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.



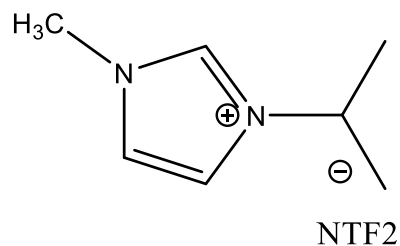
**Schéma(IV.1)** : Structure moléculaire de [ISP MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].



**Schéma (IV.2)** : Structure moléculaire de [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.



**Schéma(IV.3)** :la structure moléculaire de [ISPMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

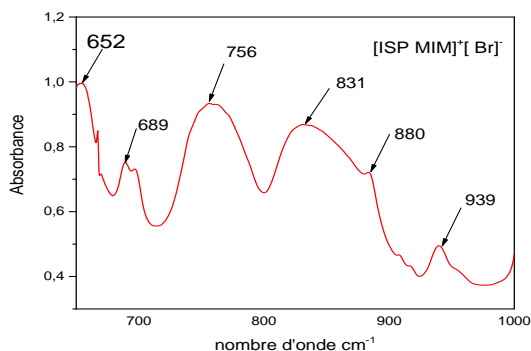


**Schéma(IV.4)** :la structure moléculaire de [ISP MIM]<sup>+</sup>[NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

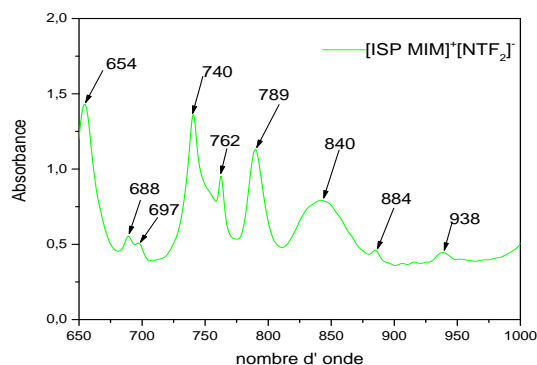
## IV.2.Les spectres IR

Les échantillons sont analysés sur un appareil spectromètre Perkin Elmer permettant de réaliser des mesures par réflexion en ATR dans une gamme spectrale de 4000 à 650  $\text{cm}^{-1}$  avec résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs de l'absorbance sont prises en unités arbitraires (u.a). Dans les Figures ci-après on présente les spectres IR pour les quatre LIs dans trois régions spectrales prioritaires 600-1000, 1000-1700, et 2800- 3200  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.

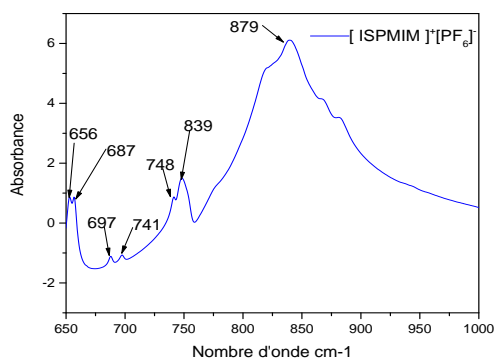
## Région 650-1000 :



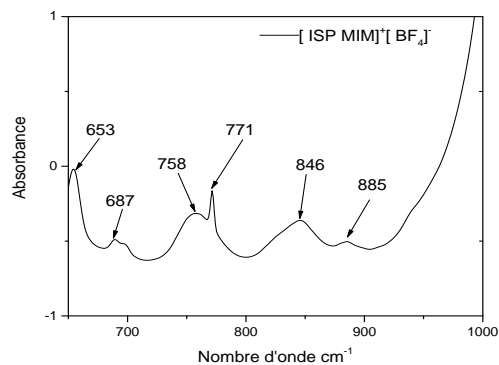
**Figure(IV.1) :** Spectre du bromure de 1-isopropyl -3- méthylimidazolium.



**Figure(IV.2) :** Spectre du bis (trifluorométhyl sulfonyl)imide de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium.



**Figure(IV.3) :** Spectre du hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthyl imidazolium.



**Figure(IV.4) :** Spectre du tétrafluoroborat de 1-isopropyl 3-méthyl imidazolium.

L'examen de ces spectres, spécialement dans cette région et par comparaison avec les résultats trouvés dans la littérature [1, 69], fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau IV.1 également leurs assignations à température ambiante.

**Tableau(IV.1):**Fréquences vibrationnelles et tâches assignées,( $\nu$  = Str = stretch;  $\delta$  =deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric)

[ISP MIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ]	[ISP MIM <sup>+</sup> ] [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM <sup>+</sup> ] [PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	[ISP MIM <sup>+</sup> ] [NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Attribution vibrationnelle	Réf
652	653	656	654	Ring op asym bend, SNS bend/ $\gamma$ N-Me, $\gamma$ N-Bu/Ring op bend, CH <sub>3</sub> (N) CN str/	[1][2][3][4]
689	687	687	688	$\nu$ N-Me, $\nu$ N-ISP	[5]
		697	697	$\nu$ N-Me, $\nu$ N-R	[2]
756	758			C(4,5)-H/H-C-C-H, BF <sub>4</sub> FBF sym str, isopropyl	[2] [11]
		741	740	Ring ip bend, CH <sub>3</sub> (N) CN bend, CF <sub>3</sub> sym bend, ring ip HCCH ,	[1][6][11]
		748		w(C-H)	[7]
			762	Ring HCCH <sub>asym</sub> , SNS sym str	[4][1]
	771			CCC str	[3]
			789	TransNTF <sub>2</sub> : $\delta$ s(CF <sub>3</sub> ) NC <sub>2</sub> (H)NCH bending	[4]
831				Ring HCCH asym ben	[3]
		839	840	$\nu$ PF <sub>6</sub>	[2]
	846			NC(H)N CH bend, CCH bend	[1][5]
880		□□□		Asym CH <sub>3</sub> (N),	[8] [11]
	885		□□□	vs C-C-C	[3]
939			938	$\gamma$ C4-H, $\gamma$ C5-H	[2]

Dans cette région, on observe une similarité dans la gamme spectrale sauf une petite différence dans quelques bandes ; d'autre part, les bandes qui apparaissent à 656,688 et 697 cm<sup>-1</sup> représentent la vibration de la liaison (N-CH<sub>3</sub>) du 1-méthylimidazolium.

Généralement, les bandes apparaissant dans cette région correspondent aux vibrations intermoléculaires et intramoléculaires pour les quatre anions Bromure [Br<sup>-</sup>], Tétrafluoroborate [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], Hexafluorophosphate [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], et Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

Les bandes qui apparaissent à 756,758 cm<sup>-1</sup> et qui existent dans les spectres des ILS [ISP MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>], [ISP MIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et qui n'existent pas dans les autres correspondent à la vibration de la liaison C(4,5) et la vibration symétrique de BF<sub>4</sub>.

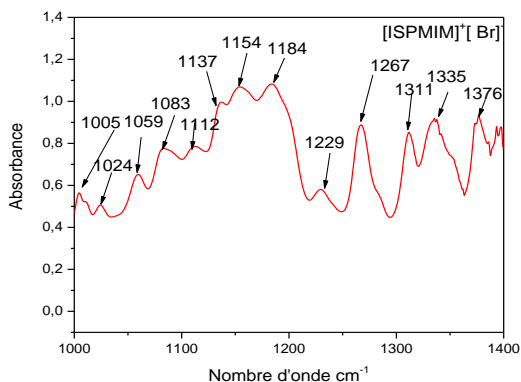
L'examen de la littérature spectroscopique montre que les bandes intenses à 740 et 789 cm<sup>-1</sup> sont dues à la déformation de trifluoro CF<sub>3</sub> dans le LI [ISP MIM<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

D'après les mêmes figures, on remarque aussi les bandes 771,884 et 885 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration de la liaison (C-C-C) de l'isopropyl.

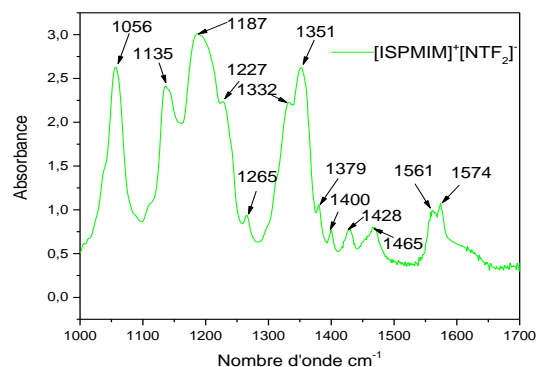
**Région 1000-1700 (cm<sup>-1</sup>) :**



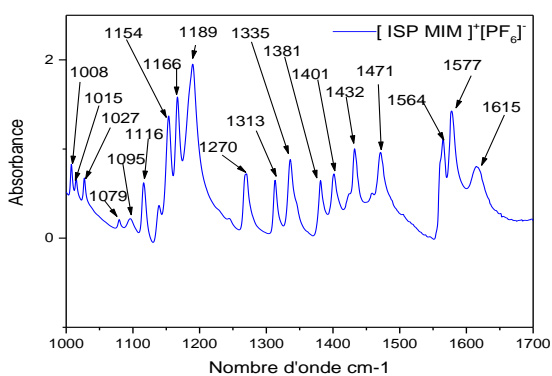
Les bandes apparaissant dans cette deuxième région sont dominées par la présence des interactions entre couple cation-anion avec des changements remarquables entre les quatre liquides ioniques:



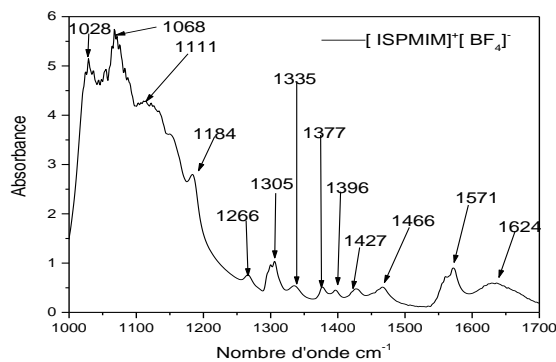
**Figure(IV.5)** : Spectre de bromure de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium.



**Figure(IV.6)** : Spectre de bis (tri fluoro methyl sulfonyl) imide de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



**Figure(IV.7)** : Spectre de hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



**Figure(IV.8)** : Spectre de tétrafluoroborat de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.

**Tableau(IV.2) :** Fréquences vibrationnelles et tâches assignées,( $\nu$  = Str = stretch;  $\delta$  =deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric)

[ISPMIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ]	[ISPMIM <sup>+</sup> ] [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM <sup>+</sup> ] [PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM <sup>+</sup> ] [NTE <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Attribution vibrationnelle	Réf
1005		1008		$\delta$ (CH)	[6]
		1015		$\nu$ N-Me	[2]
1024	1028	1027		$\nu$ (C-C) BF <sub>4</sub> asym str, ring ip sym str	[3][7]
1059			1056	CC str, NCH <sub>3</sub> twist, SNS asym str	[9]
	1068			$\nu$ BF, $\nu$ C=C	[2]
		1079		$\nu$ asym (chain CCC)	[10]
1083				$\nu$ CC, $\nu$ s R, $\delta$ CH	[6]
		1095		$\delta$ C-H	[2]
1112	1111			Ring asym str, CH <sub>3</sub> (N) bend, ring HCCH sym bend	[11]
		1116		ring asym str, CH <sub>3</sub> (N) bend, ring HCCH sym bend, r CH <sub>3</sub>	[2] [11]
1137			1135	SO <sub>2</sub> sym str/r CH <sub>3</sub>	[5][2]
1154				CCC str, CCC bend	[12]
		1166		N1-C2-H rock, and CH <sub>3</sub> (N)CNstr /CCstr	[13] [11]
1184	1184			Ring sym str and CH <sub>3</sub> (N) CN str,	[3] [11]
		□□□□	□□□□	Ring sym str and CH <sub>3</sub> (N) CN str, CF <sub>3</sub> asym str	[5] [11]
1129				CCC str	[12]
			□□□□	CF <sub>3</sub> sym str	[5]
1267	1266		1265	r CH (ring	[2]
		1270		$\delta$ (C-H),CH <sub>3</sub> (N) str/CC Str	[13]
	1305			ring asym str, CCCH bend, ring HCCH sym bend	[11]
1311		1313		ring asym str, CCCH bend, ring HCCH sym bend	[12]
1335	1335	1335	1332	SO <sub>2</sub> asym str, ring ip sym str, isopropyl chain str./CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CNStr	[4][5]
			1351	$\nu$ (R)/ Ring ip sym str and CH <sub>3</sub> (N) CN str	[5] [11]
1376	1377			$\nu$ (CH) $\nu$ sym (CH <sub>3</sub> ),CH <sub>3</sub> (N) CN str	[11]
		1381	1379	$\delta$ (CH) $\delta$ sym (CH <sub>3</sub> ), CH <sub>2</sub> (N),CH <sub>3</sub> (N) CN str CH <sub>3</sub> (N) CN str	[11]
	1396			Ring ip asym str,CH <sub>3</sub> (N) CN str	[3]
		1401	1400	CCC str, ring ip asym str	[12]
	1427	1432	1428	CH <sub>3</sub> (N) CN Str/ CH <sub>3</sub> (N)HCH sym bend	[11]
	1466		1465	(N)CH <sub>3</sub> HCSym bend,(N)CH <sub>3</sub> CNstr	[1]
		1471		$\delta$ as ,CH <sub>3</sub> (isoPrp)	[2]
		1564	1561	vas N1C2N3, r C2H	[2]
	1571	1577	1574	NC2(H)NCHbending/ $\nu$ (C4=C5)/Ring ip sym/asym str, et,CH <sub>3</sub> (N) CN str/	[1][4][5]
		1615			
	1624				

La première remarque c'est que dans cette région, on observe une richesse spectrale :

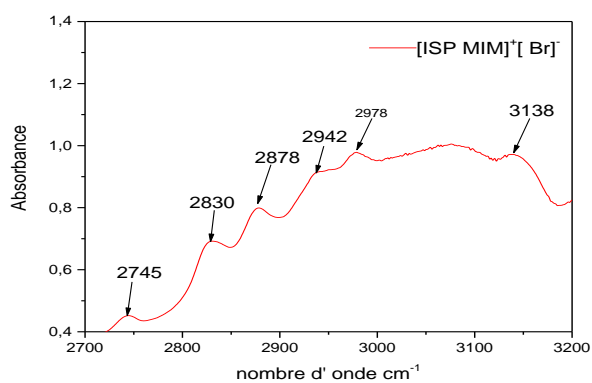
Les bandes qui apparaissent à 1005, 1008, 1083 et 1095  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la déformation de la liaison C-H aliphatique (le radicale isopropyle). D'autre part, les bandes qui apparaissent à 1028, 1067  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de  $\text{BF}_4$  et la vibration de la liaison C=C (C4, C5).

Les bandes qui apparaissent à 1056, 1135, 1332, 1187 et 1227  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration symétrique et asymétrique de la liaison SNS,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CF}_3$  respectivement dans le spectre de LI  $[\text{ISPMIM}]^+[\text{NTF}_2]^-$  selon sa géométrie Cis ou Trans.

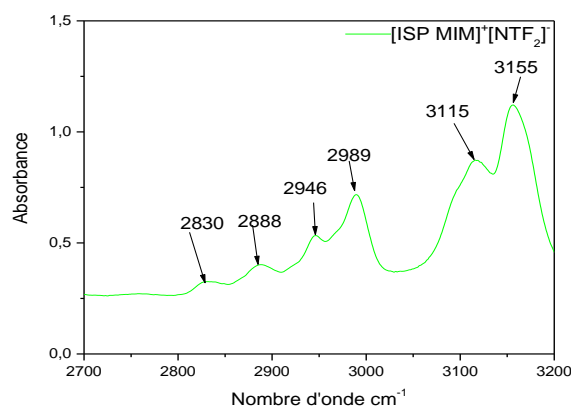
Les bandes qui apparaissent à 1166, 1184 et 1187  $\text{cm}^{-1}$  se trouvent dans les quatre spectres des ILS représentent la vibration de la liaison  $\text{CH}_3\text{-N}$

Les bandes qui apparaissent à 1111, 1112 et 1574  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent la déformation de la liaison  $\text{CH}_3(\text{N})$  et la vibration de la liaison  $\text{HCCH}$ .

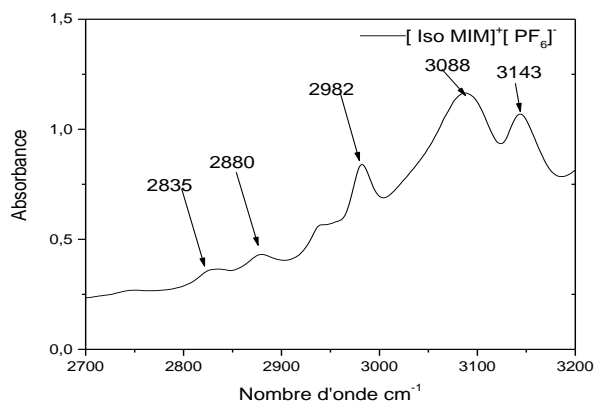
### Région 2700-3200 :



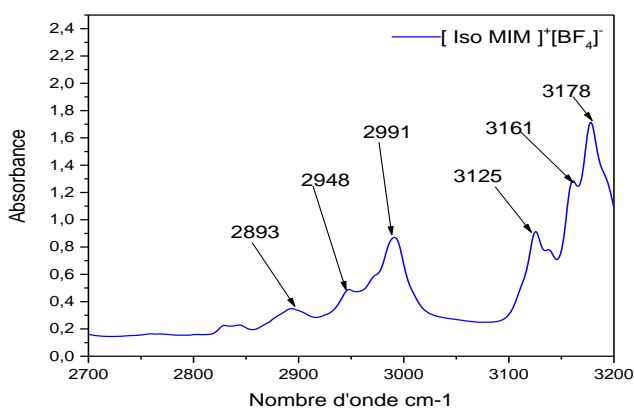
**Figure(IV.9) :** Spectre debromure de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium.



**Figure (IV.10) :** Spectre debis(tri fluoro methyl sulfonyl)imide de1-isopropyl 3- methyl imidazolium.



**Figure (IV.11) :** Spectre de hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



**Figure (IV.12) :** Spectre de tetrafluoroborate de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.

**Tableau(IV.3)** : Fréquences vibrationnelles et tâches assignées,( $\nu$  = Str = stretch;  $\delta$  =deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric)

[ISPMIM] <sup>+</sup> [Br <sup>-</sup> ]	[ISPMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	[ISPMIM] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Attribution vibrationnelle	Réf
2749				,CH <sub>3</sub> (sym),isopropyl	[52]
2830	2835		2830	,CH <sub>3</sub> (sym),isopropyl	[52]
2878	2880			,CH <sub>3</sub> (sym),isopropyl C-H	[11]
			2888	vsym,CH <sub>3</sub> /isopropyl C-H	[4]
		2893		vs ,CH <sub>3</sub> (isoPr)	[2]
2942				vs(CH3)/isopropylC-H	[2]
		2948	2946	vas ,CH <sub>3</sub> (isoPr)	[2]
2978	2982			,CH <sub>3</sub> (sym), isopropyl C-H	[11]
		2991	2989	,CH <sub>3</sub> (N)HCH asym Str	[9]
	3088			isoPropyl HCH asym str	[3]
			3115	$\nu$ C <sub>2</sub> H	[6]
		3125		Ring NC(H)NCH str	[1]
3138				H-C-C-H asymmetric stretch	[2]
	3143			ring NC(H)N CH st	[12]
			3155	vasC(4,5)-H	[4]
		3161		,CH <sub>3</sub> (N)HCH asym str	[12]
		3178		C(4 ,5)-H	[11]

Dans cette région, il existe deux sections importants, la première entre 2700-3000 cm<sup>-1</sup> appelée section des chaînes alkyles :

Dans cette même zone spectrale, nous observons les modes assignés aux modes de valence des liaisons C-H de la chaîne alkyle Isopropyl. Nous n'avons pas d'éléments de comparaison entre les quatre liquides ioniques dans cette zone spectrale. Comparativement à la zone spectrale 1000-1700 cm<sup>-1</sup>.

Dans la première région, les modes vibrationnels asymétriques de valence des liaisons CH<sub>3</sub> dominent : pics vers 2880,2888,2893,2942 et 2948 cm<sup>-1</sup> qui représentent les vibrations C-H de la chaîne isopropyl dans les spectres des quatre liquides ioniques bromure de 1-isopropyl-3-méthyl imidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl-3-Méthylimidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium[ISPMIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et tétrafluoroborat de 1-isopropyl-3-méthyl imidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

La deuxième section située entre 3000-3200 cm<sup>-1</sup> appelée section des interactions cation /anion :

La bande observé vers 3138 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de H-C-C-H de bromure de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].

Les bandes qui apparaissent à 3115,3155 et 3178 cm<sup>-1</sup> représentent la vibration symétrique et asymétrique de (C<sub>2</sub>)H et (C<sub>4</sub>,C<sub>5</sub>)H des liquides ioniques bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl 3-méthyl imidazolium et hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl Imidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] [10 , 40].

### IV.3. Résultats et discussions

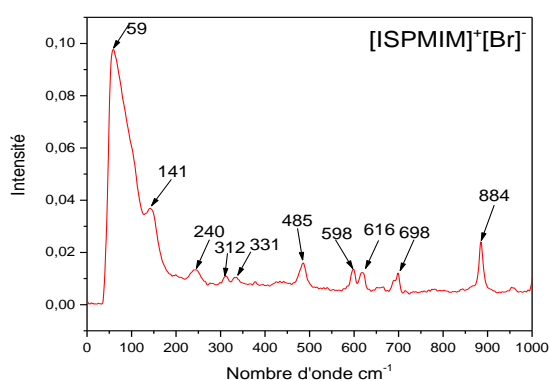
#### IV.3.1. Mesure spectroscopie Raman

##### IV.3.1.1. Les spectres Raman

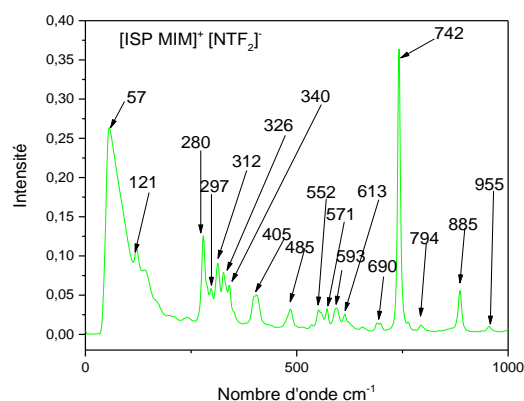
Sur les figures ci-après, on présente les spectres Raman pour les quatre LIs tétrafluoroborate de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], bis(trifluoromethylsulfonyl)imide de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], bromure de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] dans les régions spectrales 45-1000 cm<sup>-1</sup>, 1000-1700 cm<sup>-1</sup> et 2800- 3200 cm<sup>-1</sup>, et dans les tableau (IV.4.) les bandes Raman observées et leurs assignations pour les mêmes liquides ioniques à température ambiante.

À partir du tableau (IV.4), nous dénombrons plusieurs pics. Les spectres Raman sont très riches en modes surtout dans les deux première zones spectrale 45-1000 cm<sup>-1</sup>, 1000-1700 cm<sup>-1</sup>. Nous avons une zone spectrale plus étendue (2800-3500 cm<sup>-1</sup>), en fait, cette zone représente la pierre angulaire pour détecter les interactions qu'ils existent au niveau de nos liquides ioniques.

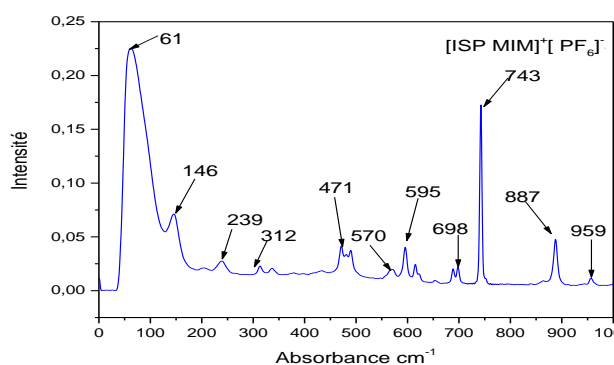
#### Région 0-1000 :



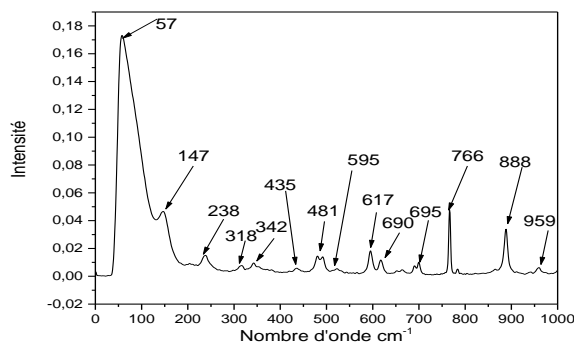
**Figure(IV.13)** : Spectre debromure de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



**Figure(IV.14)** : Spectre de bis(trifluoro methyl sulfonyl)imide de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



**Figure(IV.15)** : Hexafluorophosphate de 1-isopropyl -3- methyl imidazolium.



**Figure(IV.16)** : Tetrafluoroborate de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.

**Tableau( IV.4) :** Fréquences vibrationnelles et tâches assignées,(v=Str = stretch;  $\delta$  =deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric)

[ISPMIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup>	[ISPMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[ISPMIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[ISPMIM] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Attribution Vibrationnelle	Réf
59	57	61	57	Intermolecular vibration	[4]
			121	Intermolecular vibration	[4]
	147	146		Intermolecular vibration	[4]
240	238	239		terminal ,CH <sub>3</sub> twist, ,CH <sub>3</sub> (N) bend	[12]
			280	,CH <sub>3</sub> (N)	[11]
			297	,CH <sub>3</sub> (N)CH bend, Trans-NTF <sub>2</sub> : $\rho$ (CF <sub>3</sub> )	[4]
312		312	312	Trans-NTF <sub>2</sub> : $\rho$ (SO <sub>2</sub> ), $\rho$ (CF <sub>3</sub> )	[4]
331			326	CH <sub>3</sub> (N) CH bend, C2 asym SC str, C1 sym SC str	[5]
	342		340	Trans-NTF <sub>2</sub> : $\tau$ (SO <sub>2</sub> )	[4]
			405	Trans-NTF <sub>2</sub> : $\omega$ (SO <sub>2</sub> )	[4]
	435				[3]
485	481		485		[]
			552	Trans- NTF <sub>2</sub> $\delta$ s(SO <sub>2</sub> )	[4]
		570	571	TransNTF <sub>2</sub> : $\delta$ as(CF <sub>3</sub> )	[4]
598	595	595	593		[3]
616	617		613	C(2)-H/,CH <sub>3</sub> (N) CN Str	[11]
698	695	698		,(CH <sub>3</sub> N))	[14]
		743	742	Trans NTF <sub>2</sub> : $\delta$ s(CF <sub>3</sub> )	[4]
	766			$\gamma$ (CH)	[15]
884	888	887	885		[14]
	959	959	955		

Dans cette région, nous observons que les pics des quatre LIs sont similaires :

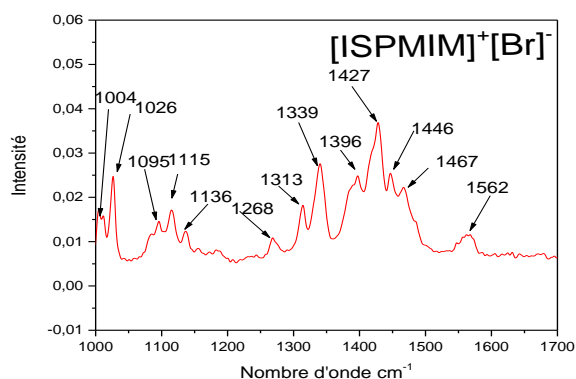
Les bandes 57 cm<sup>-1</sup> et 61 cm<sup>-1</sup> et 121 cm<sup>-1</sup> du 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium et de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium et hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium et tétrafluoroborate de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium proviennent principalement des vibrations intramoléculaires, ces interactions sont affectées par la présence des anions Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Les bandes 280 et 297 cm<sup>-1</sup> représente les vibrations de groupement CH<sub>3</sub>(N), CF<sub>3</sub> du bis ( trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium [Iso MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>], ce qui ne trouve pas dans les autres.

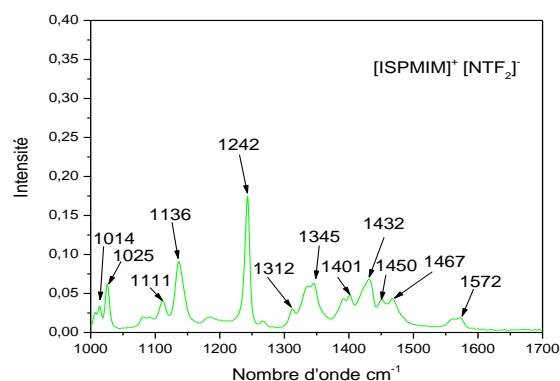
Les bandes 613, 616, et 617 cm<sup>-1</sup> correspondant aux C(2)-H de bromure 1-isopropyl-3-méthylimidazolium [ISP MIM]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl-3-

méthylimidazolium[ISP MIM<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et tétrafluoroborate de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium [Iso MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].

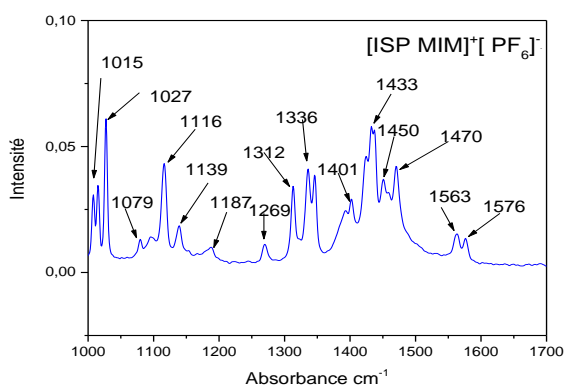
**Région 1000-1700 (cm<sup>-1</sup>) :**



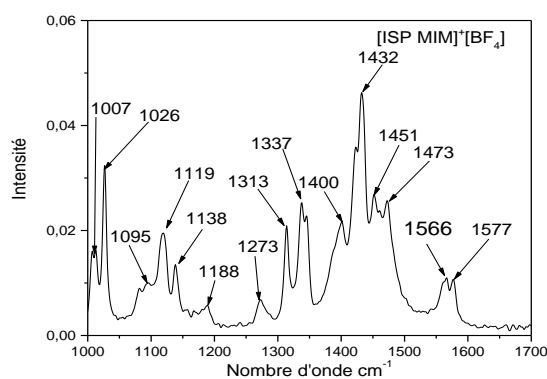
**Figure(IV.17) :** Spectre de bromure de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium.



**Figure (IV.18) :** Spectre de bis (trifluorométhyl sulfonyl) imide de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium.



**Figure(IV.19) :** Spectre d'hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3-méthylimidazolium.



**Figure (IV.20) :** Spectre de tétrafluoroborate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium.

**Tableau(IV.5) :** Fréquences vibrationnelles et tâches assignées, ( $\nu$  = Str = stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

[Iso MIM] <sup>+</sup> [Br] <sup>-</sup>	[Iso MIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[Iso MIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[Iso MIM] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Attribution Vibrationnelle	Réf
1004	1007	1015	1014	C-F sym str, ring ip sym str, and ,CH <sub>3</sub> (N)	[19] [5]
1026	1026	1027	1025	$\nu$ (C-C) / $\rho$ (C-H)	[19][1]
		1079		-Ring breathing - $\nu$ (CC)/CH <sub>3</sub> (N)CNStr	[13][4]
1115	1119	1116	1111	H-C4-C5-H scissor	[11]

1136	1138	1139	1136	-Trans NTF <sub>2</sub> vs(SO <sub>2</sub> )/vsym(chain CCC) -Trans-NTF <sub>2</sub> vs(SO <sub>2</sub> )/CC Str, Trans NTF <sub>2</sub> : vs(SO <sub>2</sub> )	[4]
			1242	Trans NTF <sub>2</sub> : vs(CF <sub>3</sub> )	[4]
1268		1269		CC Str	[11]
	1273			H-C4-C5-H rock	[13]
1313	1313	1312	1312	,CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[11]
1339	1337	1336		Trans NTF <sub>2</sub> : vas(SO <sub>2</sub> ), /,CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[4]
			1345	,CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[11]
1396				δs(,CH <sub>3</sub> )/vas((C(2)N(1) C(5))	[13]
	1400	1401	1401	Ring ip asym str, and ,CH <sub>3</sub> (N) CN str,	[5]
1427				Ring ip sym str, CC str, and (N) ,CH <sub>3</sub> CN str	[3]
	1438	1433	1432	Ring ip asym str, and ,CH <sub>3</sub> (N) CN str, butyl HCH sym bend	[]
1446				-νC-C, ν,CH <sub>3</sub> -N-CN	[7][13] [19]
	1451	1450	1450	νC-C, ν,CH <sub>3</sub> -N-CN	[4]
1467			1467		[]
	1473	1470			[]
1562	1566	1563		/,CH <sub>3</sub> (N)CN Str	[7]
	1577	1576	1572	Ring ip asym str, and (N) ,CH <sub>3</sub> CN str	[3]

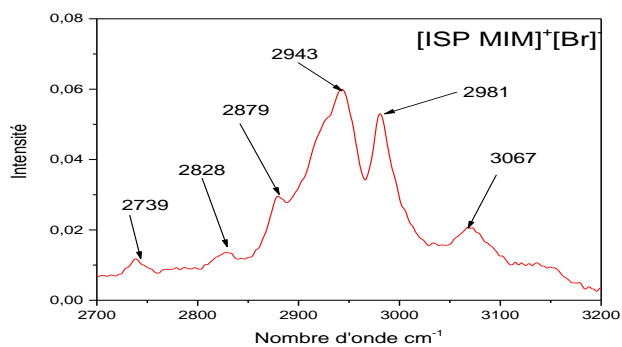
Dans cette région, On observe une richesse spectrale dans les quatre liquides ioniques.

Les bandes 1446 ,1450 et 1451cm<sup>-1</sup>représentent la vibration de la liaison C-C.

Les bandes 1026, 1027, 1111 , 1116 cm<sup>-1</sup> et 1562, 1566 cm<sup>-1</sup>correspondent aux CH<sub>3</sub>(N) de bromure 1-isopropyl-3-méthylimidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] et bis (trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl-3-méthylimidazolium[ISP MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]et tétrafluoroborat de 1-isopropyl 3- methyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] . La bande située vers 1396 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration asymétrique de C<sub>2</sub>N<sub>1</sub>C<sub>5</sub>, cette dernière se trouve que dans le LI bromure de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].



## Région 2700-3200 :



Figure(IV.21) : Spectre de bromure de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium.

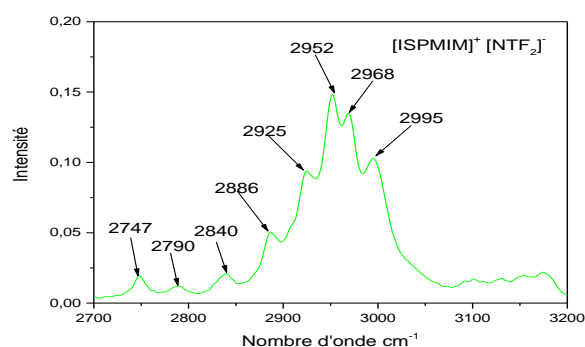
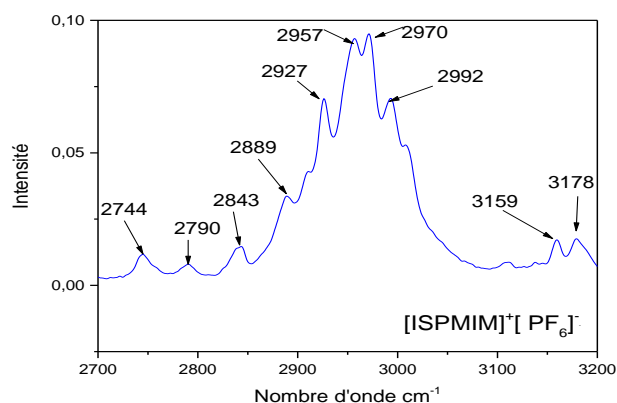
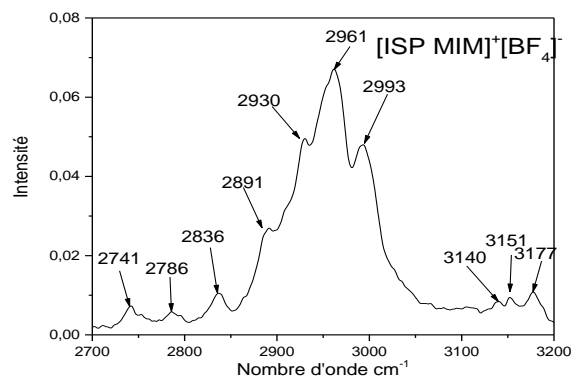


Figure (IV.22) : Spectre de bis (trifluorométhylsulfon) imide de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium.



Figure(IV.23) : Spectre de hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



Figure(IV.24) : Spectre tétrafluoroborate de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.

Tableau(IV.6) :Fréquences vibrationnelles et tâches assignées, ( $\nu$ =Str= stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking ;s = symmetric; as = antisymmetric)

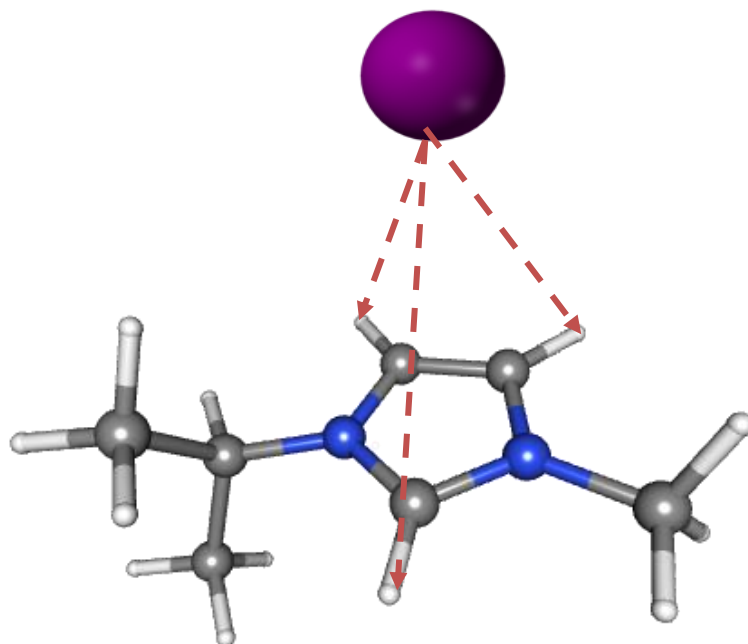
[ISP MIM] <sup>+</sup> [Br <sup>-</sup> ]	[ISP MIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[ISP MIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	[ISP MIM] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Attribution Vibrationnelle	Réf
2739	2741	2744	2747	vs (CH <sub>3</sub> )	[19]
	2786			vs (CH <sub>3</sub> )	[11]
		2790	2790	vs (CH <sub>3</sub> )	[11]
2826				vs (CH <sub>3</sub> )	[11]
	2836			isopropyl, CH <sub>3</sub>	[4]
		2843	2840	isopropyl C-H	[11]
		2889	2886	vsym, CH <sub>3</sub> /isopropyl C-H	[4]

2897				$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	[19]
2943				$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )/isopropyl C-H	[4]
			2952	$_{-s}$ (,CH <sub>3</sub> )/isopropyl C-H	[11]
	2961	2957		$_{-s}$ (,CH <sub>3</sub> )/isopropyl C-H	[11]
		2970	2968	$\nu_{asym}$ ,CH <sub>3</sub>	[4]
2981				$\nu_{as}$ (,CH <sub>3</sub> )	[18]
	2993	2992	2995	FR N-,CH <sub>3</sub>	[11]
3067				HCH sym str	[3]
	3140			$_{-C(2)-H}$	[11]
	3151			$_{-vasC-H-\nu C(2)-H}$	[4]
		3159		Ring ,CH <sub>3</sub> HCH asym str $_{-vasC(4,5)-H}$	[3][19]
	3177	3178		Ring HCCH asym str	[3]

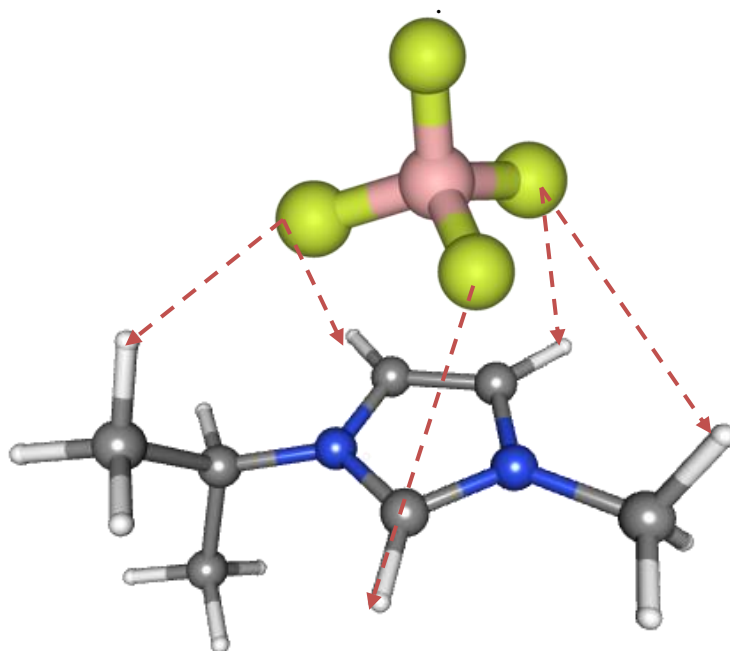
Dans cette partie, il existe deux région spectrales, la première entre 2700-3000 cm<sup>-1</sup> appelée section des chaines alkyles :

les bandes 2886 , 2889, 2943cm<sup>-1</sup> représentent aux vibration C-H de la chaîne alkyl dans les quatre liquides ionique : bromure 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] et bis (trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl-3- méthyle imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et tétrafluoroborat de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et les bandes 2968, 2970, 2981 cm<sup>-1</sup> représentent les vibrations de CH<sub>3</sub> dans les quatre LI, ce qui est encore une contribution de la chaîne propyle.

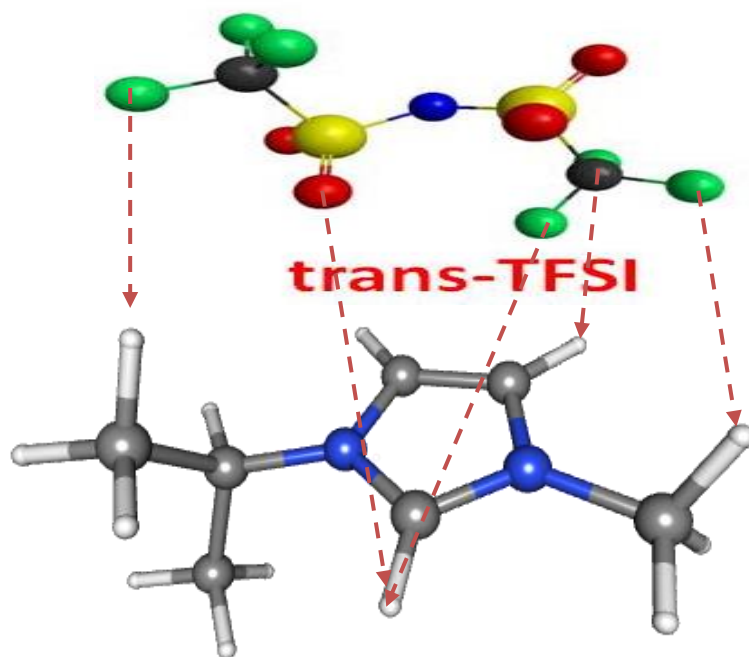
La deuxième section 3000-3200 cm<sup>-1</sup> appelée section des interactions cation-anion, Les bandes 3177, 3178 cm<sup>-1</sup> et les bandes 3140 et 3151 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration d'élongation symétrique de H-C-C-H et à la vibration C2(H) respectivement des [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [Iso MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].



**Figure (IV.25):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Bromure de 1-isopropyl-3-méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].



**Figure(IV.26):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Tétrfluoroborate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>].



**Figure(IV.27):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl-3-méthyl imidazolium [MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] de Trans géométrie.



**Figure(IV.28):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-isopropyl-3-méthyl imidazolium [Iso MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] de Cis géométrie.

#### IV.4. Etude de mécanisme d'interaction cation-anion :

Afin d'obtenir des informations plus précises sur l'interaction du couple cation-anion et pour mieux apercevoir une corrélation structurelle-spectroscopique dans nos résultats pour les quatre liquides ioniques, on a jugé utile de reporter une comparaison entre les détails vibrationnelles FTIR/Raman et les déplacements chimiques de RMN. Cette dernière étape est nécessaire et devient une excellente technique d'indication pour déterminer la force relative de la liaison hydrogène capable de créer le site d'interaction préféré [42].

Premièrement, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{ISP MIM}^+][\text{Br}^-]$  a montré un singulet à  $\delta = 9.83$  ppm correspondant au NC2HN aux protons du fragment imidazolium et un doublet à  $\delta = 7,53 / 7,50$  ppm pour les protons NC4HC5HN. Les résonances des protons iso ( $-\text{CH}(\text{CHMe}_2)-$ ) sont observées sous forme de septuplet à  $\delta = 4.67$  ppm. Par contre, la résonance des protons de méthyl ( $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ ) est observée sous forme de doublet à  $\delta = 1.43$  ppm qui sont magnétiquement équivalents. Le pic caractéristique du N-méthyle (N-CH<sub>3</sub>) est apparu à  $\delta = 3.70$  ppm.

Pour le  $[\text{ISP MIM}^+][\text{BF}_4^-]$ , le signal du proton imidazolium NC2HN est apparu sous la forme d'un singulet à  $\delta = 9.75$  ppm et à un doublet à  $\delta = 7,88 / 7,72$  ppm pour l'imidazolium protons NC4HC5HN. On peut également observer trois résonances à  $\delta = 4.63, 3.75, 1.47$  ppm pour les protons iso ( $-\text{CH}(\text{CHMe}_2)-$ ), le N-méthyle (CH<sub>3</sub>) et groupes ( $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ ).

Pour les deux autres liquides ioniques à base de  $[\text{ISP MIM}^+][\text{NTF}_2^-]$  et  $[\text{ISP MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ , les résultats RMN sont très claires et sont en relation avec le type et le caractère de chaque anion (voir la partie expérimentale).

Qualitativement, ces données spectrales de RMN  $^1\text{H}$  des quatre liquides ioniques sont acceptables. Ces valeurs sont en accord avec les données publiées pour liquides similaires [10-15].

Une inspection minutieuse montre que les protons NC2HN et NC4HC5HN attachés au noyau imidazolium sont les hydrogènes responsables dans les sites d'interactions. Cela montrait clairement que le bromure est proche du H - C (2) du cation pour former une liaison hydrogène spécifique, ce qui est beaucoup plus fort que celui de  $[\text{ISP MIM}^+][\text{BF}_4^-]$  le déplacement chimique de C2 - H augmentait significativement avec la basicité anionique [11]. Zhang et al. [33] ont étudié l'effet d'interaction cation - anion dans des liquides ioniques à base d'une série d'imidazolium associés aux anions différents ( $[\text{NTf}_2^-]$ ,  $[\text{PF}_6^-]$ ,  $[\text{ClO}_4^-]$ ,  $[\text{BF}_4^-]$ ,  $[\text{DCA}]^-$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{AC}]^-$  et  $[\text{Cl}]^-$ ). Ces auteurs, ont parvenu à la même conclusion.

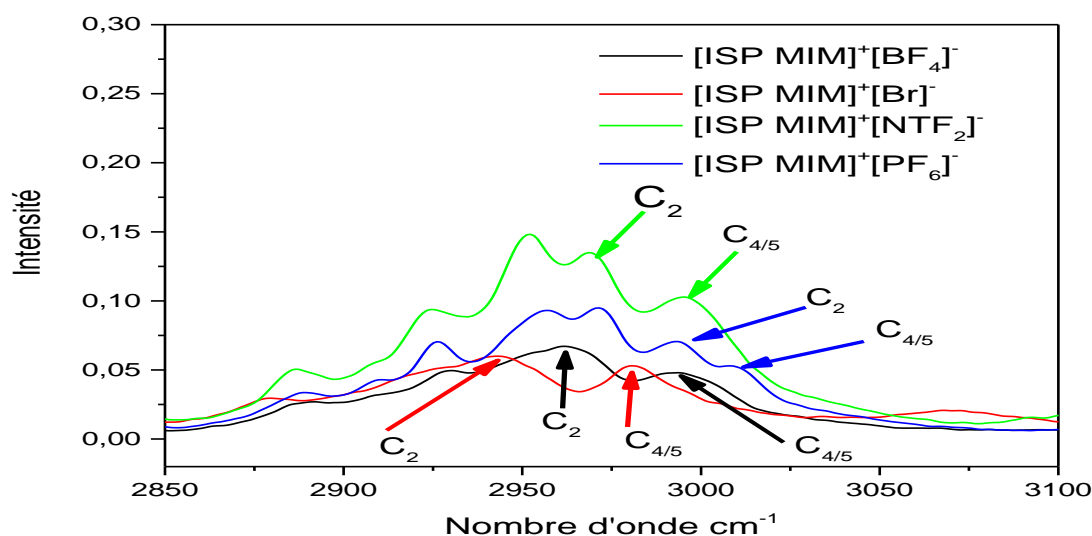
A priori, il est évident de dire que les trois protons H2, H4/H5 sont des hydrogènes responsables pour placé l'anion auteur de cation.

Cependant, l'idée que la quantité de transfert de charge entre l'anion et le cation augmente avec la taille de l'anion et sa basicité. Dans nos liquides ioniques, tous les déplacements chimiques expérimentaux sont déplacés vers des valeurs inférieures en ppm lors du passage du bromure,

tétrafluoroborate, bis (trifluorométhylsulfonyle) imide au hexafluorophosphate. Dans les détails RMN, les protons C (4/5) –H subissent à un décalage vers le haut dans le cas de l'anion tétrafluoroborate. Ce qui fait indiquer que ces atomes d'hydrogène C (4/5) –H participent également à la formation de liaison de l'hydrogène avec les anions.

#### IV.5. Confirmation des résultats expérimentaux par DFT

Dans la zone spectrale 2800-3500  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes expérimentales de IR/Raman observées sont attribuées aux modes d'étirement C<sub>2</sub>-H /C<sub>4</sub>-H et C<sub>5</sub>-H pour les quatre liquides ioniques.



Assignement (Raman)	[ISP MIM] <sup>+</sup> [Br <sup>-</sup> ]	[ISP MIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[ISP MIM] <sup>+</sup> [NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[ISP MIM] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]
C(2)-H	2945 ( $\text{cm}^{-1}$ )	2961	2968	2992
C(4/5)-H	2981 ( $\text{cm}^{-1}$ )	2993	2996	3010

L'observation de bandes caractérisant C<sub>2</sub>-H à 2945, 2961, 2968 et 2992  $\text{cm}^{-1}$ , si on remarque bien comme il faut, on constate que les intensités de ces bandes sont très élevées par rapport aux intensités des bandes C<sub>4/5</sub>-H.

Cette différence est due au type d'interaction et à la position de l'anion. Autrement dit, l'anion préfère de positionner en haut du cation est partagé les interactions avec C<sub>2</sub>, C<sub>4/5</sub> respectivement. Afin de donner une image assez claire, Par la suite nous allons présenter quelques résultats trouvés dans la littérature concernant l'étude des propriétés spectroscopiques de liquide ionique ; cas du hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- méthyle imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] par une méthode purement théorique, l'étude des interactions entre le couple cation-anion par une combinaison entre l'expérimental et la théorie à fait l'objet d'une publication récemment publiée.

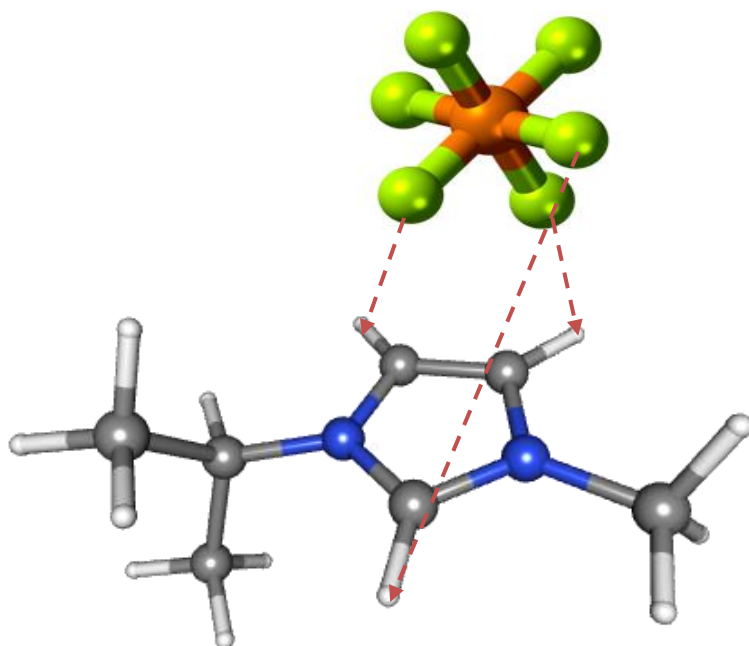
**IV.6. Cas du Hexafluorophosphate de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium [ISPMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] :**

Pour comprendre le type et le mécanisme d'interaction au niveau de ce liquide ionique, spécialement, l'orientation et la géométrie de anion [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] autour du cation [ISPMIM<sup>+</sup>], qui présente deux conformères à la fois symétrique et asymétrique de [ISPMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], des calculs théoriques ont été optimisés par DFT au niveau B3LYP et CAM-B3LYP / 6-311<sup>++</sup> G (d, p) séparément. D'autre part, pour bien visualiser ces interactions interioniques de [ISPMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], les deux conformères (Asym et Sym; Figure IV.13.) sont également optimisés à l'aide de CAMB3LYP / 6-311 ++ G (d,p) pour bien constaté l'ensemble structurelle (interaction/l'orientation/géométrie/position)

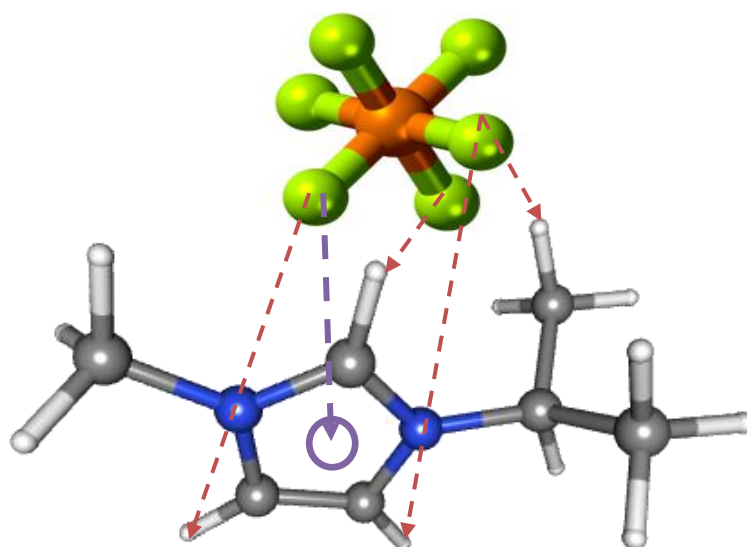
Il faut noter que ces calculs et l'ensemble des attributions ont été confirmés par un calcul DFT sont effectués par le Docteur Sumit Panja (un théoricien indien) qui collabore avec notre encadrant Pr B. Haddad.

Lors de l'optimisation de chaque conformère (Asym et Sym), une vérification détaillée a été effectuée pour avoir un vrai minimum global en chaque cas en analysant la fréquence en mode normal et l'inexistence des fréquences imaginaires.

Initialement, interaction cation-anion dans les deux conformères Sym et Asym de [ISPMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] est étudié en introduisant l'anion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> au Position C2 du cation. Le CAM-B3LYP fonctionnel avec la base 6-311 ++ g (d, p) réussi pour optimiser la configuration Sym et Asym de ce liquide ionique à la position déjà proposée (Figures ci-après). En fait, parmi les deux conformères possibles, la configuration la plus stable de [ISPMIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] est observée dans notre système Asymétrique examiné. Autrement dire, la géométrie la plus stable s'avère être un conformère Asym par rapport à Sym conformère, où l'anion se situe de préférence au sommet de cycle imidazolium via les interactions aliphatiques de liaison H des groupes méthyle et alkyle avec l'atome F de l'anion (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).



**Figure(IV.29):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau du Hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] Symétrique.



**Figure (IV.30):** Structure optimisée et type d'interaction au niveau de l'hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- méthylimidazolium [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] asymétrique.



## IV.7.L'analyse thermique

### IV.7.1.Introduction

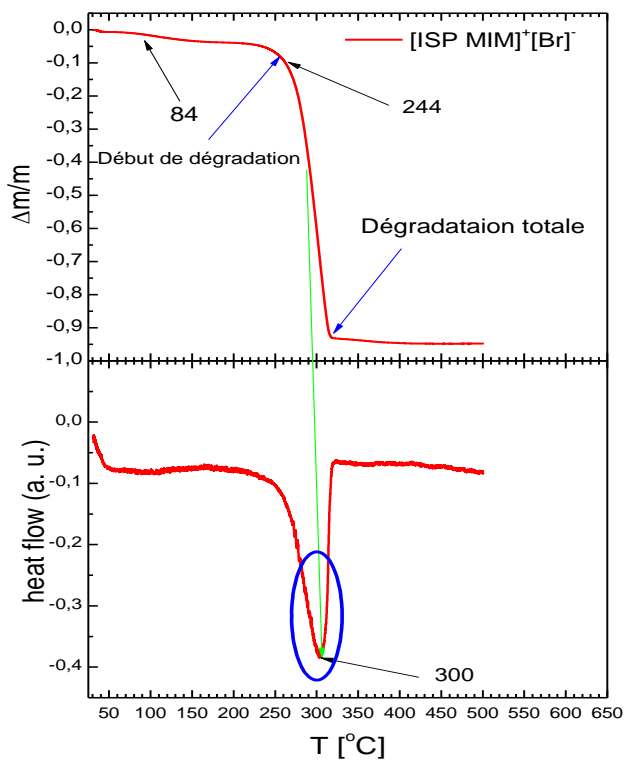
Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés thermiques des liquides ioniques dans la plage de température où les différentes transitions thermodynamiques des liquides ioniques ont lieu. L'intérêt de cette étude repose sur l'investigation de l'évolution de phénomènes de fusion et de dégradation par l'analyse thermique gravimétrique (ATG-DTG). En fait, cette analyse a été utilisée pour évaluer le degré d'hydratation et la stabilité thermique de liquides ioniques. D'autre part, cette analyse nous renseigne sur la stabilité thermique. Bien précisément, ces mesures thermiques (ATG-DTG) donnent des informations qualitatives et quantitatives concernant des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique.

Comme mentionné auparavant, un des objectifs de la modification de liquides ioniques à base de cation 1-méthyl-3-isopropylimidazolium est d'obtenir matériaux qui ont une stabilité thermique améliorée, qui est une caractéristique importante dans les applications technologiques. Pour ce raison et pour évaluer les propriétés thermiques de LIs, deux modes d'analyse thermique ont été utilisés, il s'agit de l'ATG et DTG.

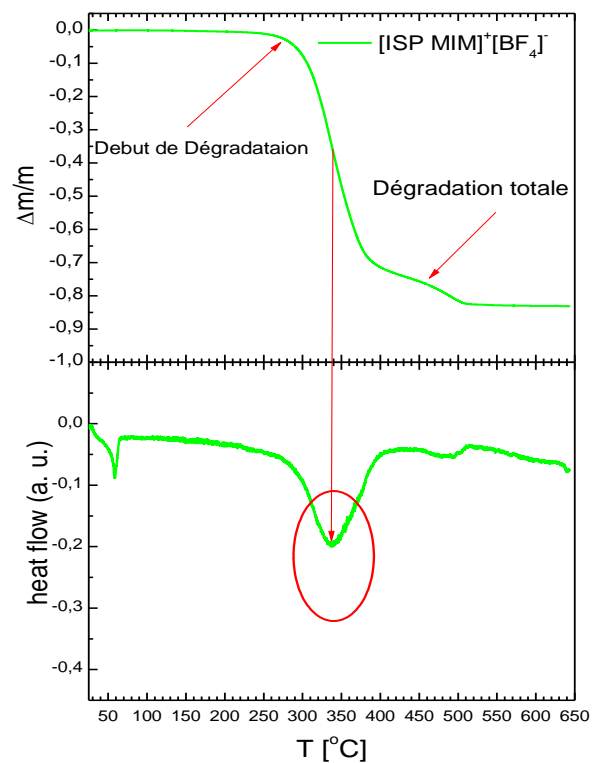
De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée. Cependant, on trouvera aussi des études en fonction du temps à température constante ou non. De nombreux domaines d'analyses sont ainsi couverts de façon non exhaustive, la calorimétrie, la thermogravimétrie ATG, L'Analyse Thermique Différentielle (ATD), sont des méthodes de caractérisations très utilisées dans le domaine des liquides ioniques pour étudier leurs propriétés thermiques.

L'objectif de cette partie est de faire une étude comparative entre ces quatre liquides ioniques pour voir l'influence des anions sur les propriétés thermiques.

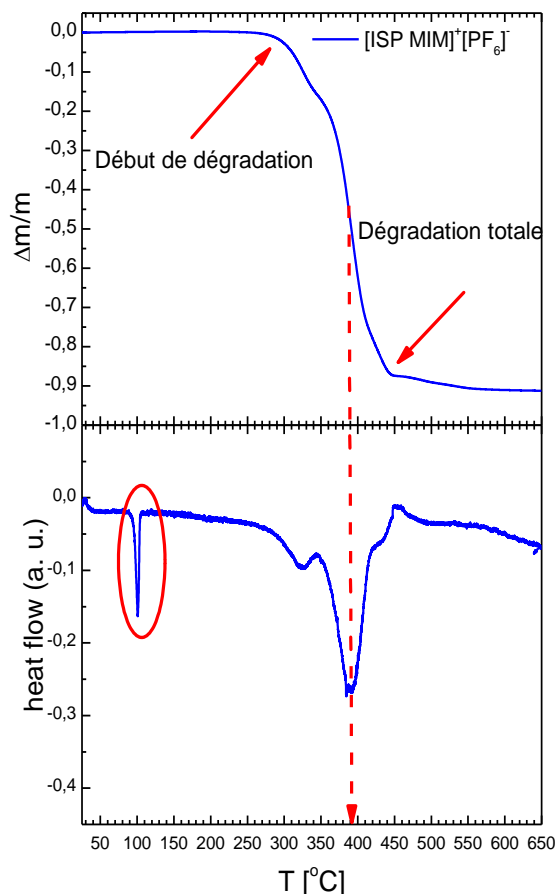
## IV.7.2.L'analyse thermique ATG/DTG



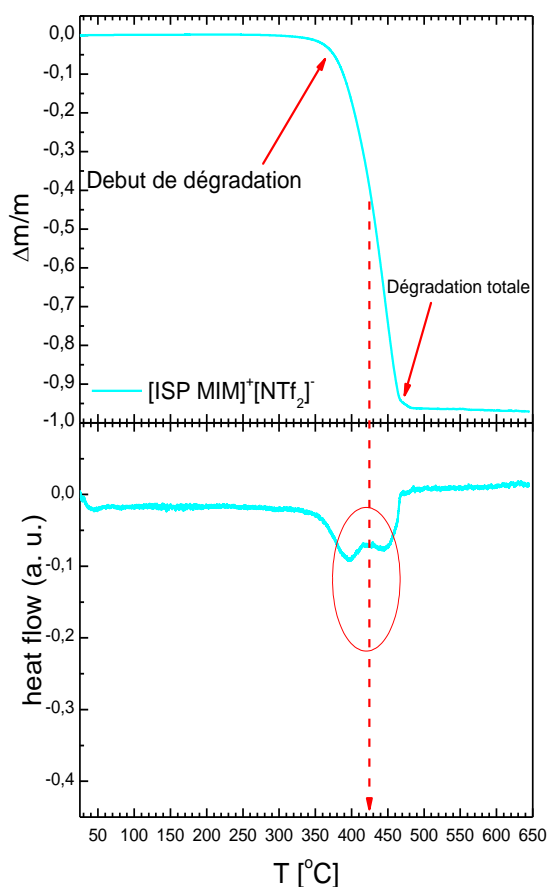
**Figure (IV.31) :** Spectre de Thermogramme du bromure de 1-isopropyl-3-méthyle imidazolim.



**Figure (IV.32) :** Spectre de Thermogramme du tétrafluoroborat de 1-isopropyl-3- methyl imidazolium.



**Figure (IV.33)** :Thermogramme du hexa fluorophosphate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium.



**Figure (IV. 34)** :Thermogramme du bis(trifluorométhyl sulfonyle)imide de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium.

Premièrement, ces figures affichent les thermo grammes ATG/DTG pour les quatre liquides ioniques tétrafluoroborate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium  $[\text{Iso MIM}^+][\text{BF}_4^-]$ , hexafluorophosphate de 1-isopropyl-3- méthyl imidazolium  $[\text{ISP MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ , bis(trifluorométhylsulfonyle)imide de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium  $[\text{ISP MIM}^+][\text{NTF}_2^-]$ , bromure de 1-isopropyl 3- méthyl imidazolium  $[\text{ISP MIM}^+][\text{Br}^-]$ .ces données permettent de mettre les particularités suivantes :

- Le thermogramme de la figure (IV.14) montre que le liquide ionique  $[\text{ISP MIM}^+][\text{Br}^-]$  est stable à une température inférieure à  $244^\circ\text{C}$  et a commencé de perdre la masse à partir de  $84^\circ\text{C}$  en deux étapes. Entre  $84$  et  $244^\circ\text{C}$  on observe une petite perte de masse après, le LI a perdu la totalité de sa masse rapidement dans une gamme de température entre  $200$  et  $300^\circ\text{C}$ .

D'autre coté, un pic endothermique a été observé à  $300^\circ\text{C}$  correspond à la dégradation complète de ce dernier.

- Pour le liquide ionique [ISP MIM<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] nous observons lors de la montée en température la présence de deux pics endothermiques le premier à 57°C est dû à la fusion de sel ionique. Et a commencé à perdre la masse à partir de 253°C. Un deuxième pic endothermique dont le maximum est à 338°C, correspond à la dégradation complète de ce dernier,
  - Même comportement thermique a été observé pour le LI [ISP MIM<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] c'est-à-dire un phénomène endothermique associé à la fusion vers 98°C, une perte de masse à partir de 270°C suivie par une dégradation complète vers 390°C.
  - Le thermogramme de la figure (IV.17) montre que le LI [ISP MIM<sup>+</sup>] [NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] est stable à une température inférieure à 335°C, et nous observons lors de la montée en température une petite perte de masse, ensuite une dégradation complète de ce dernier vers 442°C.
- D'une façon générale, tous nos liquides ioniques montrent des points de fusion et de décomposition dépendant de plusieurs critères tels que : la nature de l'anion, soit halogénure ou perfluoré [8-11]. D'autre part, la plupart de ces sels sont thermiquement stables jusqu'à 360°C.

#### IV.8.L'analyse thermique DSC

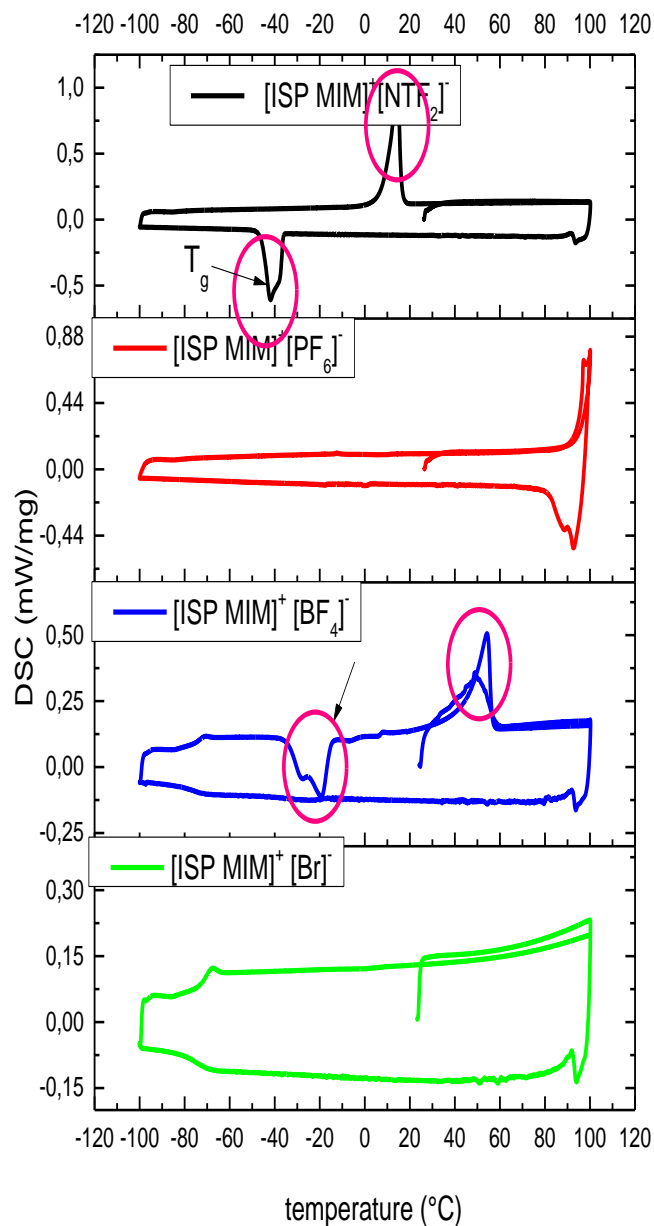
Nous avons souhaité par la suite étudier la transition vitreuse dans chaque liquide ionique. Pour cela, il est important d'identifier une gamme de température plus basse que la gamme déjà utilisée dans l'analyse ATG/DTG. Nous avons donc réalisé des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) pour identifier ces différents paramètres. Les résultats sont présentés sur les figures ci-après.

L'étude en DSC de nos quatre liquides ioniques, montre des pics endothermiques à des températures inférieures à 100°C dans le passage de chauffage, et des pics exothermiques ont été détectés durant le refroidissement. De même, la plupart des liquides ioniques synthétisés au cours de ce travail sont des sels liquides à température ambiante.

L'obtention d'une T<sub>g</sub> (caractérisé par un point d'inflexion) plutôt qu'un point de fusion (caractérisé par un pic). Comme reporté dans la littérature, généralement les propriétés d'un liquide ionique varient peu dans un certain domaine de température bien défini. On peut distinguer les états fondamentaux suivant:

- État vitreux : les liquides ioniques sont désordonnés (durs et fragiles, comportement analogue à celui des verres).
- État élastomère : ils présentent d'intéressantes propriétés d'élasticité (comportement analogue au caoutchouc).
- État semi-cristallin : sous certaines conditions de température les propriétés mécaniques sont améliorées par la présence de zones cristallines.

- État fondu : cet état correspond à la fusion des zones cristallines donc au retour à l'état désordonné des chaînes moléculaires.



**Figure (IV.35) :** L'analyse thermique DSC des quatre liquides ioniques.

Nous observons lors de la montée en température la présence de pic endothermiques dans le cas du  $[\text{ISP MIM}]^+[\text{NTF}_2]^-$  vers  $-40^\circ\text{C}$ . Ce pic est dû à la transition vitreuse de ce liquide ionique avant la fusion.

Un deuxième pic exothermique observé lors de refroidissement correspond à la recristallisation du  $[\text{ISP MIM}]^+[\text{NTF}_2]^-$ . pour les autres liquides ioniques, aucun pic n'a été détecté durant le chauffage ou le refroidissement sauf pour le cas du  $[\text{ISP MIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ .

Un pic endothermique dont le maximum est à  $-20^{\circ}\text{C}$  est observé. Il correspond à la transition vitreuse de phase solide-solide. Dans cette région, la transition vitreuse est directement liée à la partie cristalline du liquide ionique.

Plusieurs auteurs dans le domaine de analyses thermiques [13-15], ont observé un comportement similaire pour des liquides ioniques à base de 1-méthyl,3-alkyl imidazolium, et ont lié ces pics apparus dans les basses températures à des transitions solide-solide. Ces transitions apparaissent quand la température aux alentours de  $-50^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.9.Relation structures-propriétés thermiques ( $T_g$ - $T_m$ - $T_d$ )

À partir des mesures de ATG/DTG/DSC et en s'appuyant sur les travaux déjà publiés, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

$$T_d [\text{ISP MIM}^+][\text{Br}^-] < T_d [\text{ISP MIM}^+][\text{BF}_4^-] < T_d [\text{ISP MIM}^+][\text{PF}_6^-] < T_d [\text{ISP MIM}^+][\text{NTF}_2^-].$$

Les travaux menés par Boumediene et al. [70], 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.

[ISP MIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [ISP MIM<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Ces deux liquides ioniques présentent presque le même aspect, autrement dire une phase presque solide dans une température ambiante, pour cela, cette phase cristalline montre des transitions solide-solide et cristallisation durant l'analyse DSC.

Tous nos liquides ioniques ont la même structure du cation, elles diffèrent seulement l'anion. Les points des fusions observées sont différents, cette différence est due à l'influence de l'anion dans chaque couple cation-anion qui montre un effet significative sur l'élévation du point de fusion. Ceci pourrait être attribué au type d'interaction, par exemple, on trouve des points de fusion dans le cas de deux liquides ioniques [ISP MIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [ISP MIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], par contre aucun point de fusion n'a été remarqué dans les deux autres liquides ioniques [ISP MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] et [Iso MIM<sup>+</sup>][NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>].

Confirment, et vue de point structurelle, les interactions déjà mentionnées dans la partie FTIR/ATR et Raman, les mécanismes d'interaction dans ces deux liquides sont plus fortes, comparant avec les deux autres [ISP MIM<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [ISP MIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. En fait, l'augmentation des interactions de Van der Waals entraîne la diminution des interactions coulombiennes provoquant l'augmentation de la température de fusion.

Généralement, les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals.

Boumediene et al. ont montré des résultats similaires dans des liquides dicationiques fonctionnalisés couplés avec quatre mêmes anions [20].

- [1]-Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2007). Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Applied spectroscopy*, 61(12), 1306-1311.
- [2]-Katsyuba, S. A., Zvereva, E. E., Vidiš, A., & Dyson, P. J. (2007). Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(2), 352-370.
- [3]-Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of molecular liquids*, 124(1-3), 84-95.
- [4]-ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 582-590.
- Drai, M., Mostefai, A., Paolone, A., Haddad, B., Belarbi, E., Villemin, D., ... & Rahmouni, M. (2017). Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1, 2-dimethyl, 3-propyl imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Chemical Sciences*, 129(6), 707-719.
- [5]-Noack, K., Schulz, P. S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.
- [6]-Moschovi, A. M., Ntais, S., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2012). Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Vibrational Spectroscopy*, 63, 350-359.
- [7]- Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2016). Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids: effect of cation alkyl chain length. *Journal of Applied Spectroscopy*, 83(2), 165-171.
- [8] V.H. Paschoal, L.F.O. Faria, M.C.C. Ribeiro(2017), *Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids*, Chem. Rev. 117 7053-7112.
- [9]-Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2014). Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic **imidazolium** ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1065, 86-92.
- [10]-Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lassegues, J. C., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]). *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 39(7), 793-805.

- [11]- Haddad, B., Kiefer, J., Brahim, H., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Palumbo, O. (2018). Effects of C (2) methylation on thermal behavior and interionic interactions in imidazolium-based ionic liquids with highly symmetric anions. *Applied Sciences*, 8(7), 1043.
- [12]-Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dölle, A., & Carper, W. R. (2004). Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13177-13184.
- [13]- Haddad, B., Mokhtar, D., Gousse, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium
- [14]- Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lassegues, J. C., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]). *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 39(7), 793-805.
- [15]- Carter, D. A., & Pemberton, J. E. (1997). Raman spectroscopy and vibrational assignments of 1-and 2-methylimidazole. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(12), 939-946.
- [16]-T. Amirou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khalifa, S. Bresson, and C. Mathieu (2003)., *Phys. B, Condens. Matter.*,**325**, 46–56
- [17]- S. Bresson, D. Rousseau, S. Ghosh, M. E. Marssi, and V. Faivre, Eur2011).J(Lipid Sci. Technol., 113, N 8,992–1004
- [18]- El Hadri, M., Achahbar, A., El Khamkhami, J., Khelifa, B., Faivre, V., Cong, T. T., ... & Bresson, S. (2013). Raman spectroscopy investigation of mono-and diacyl-polyoxyethylene glycols. *Vibrational Spectroscopy*, 64, 78-88.
- [19]-Kadari, M., Belarbi, E., Moumene, T., Bresson, S., Haddad, B., Abbas, O., & Khelifa, B. (2017). Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 91-99.
- [20]- Haddad, B., Paolone, A., Draï, M., Boumediene, M., Villemin, D., Belarbi, E. H., & Abbas, O. (2019). Para-xylyl linked bis-imidazolium ionic liquids: A study of the conformers of the cation and of the anion-cation hydrogen bonding. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 175-184.
- [21]- 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.
- [22]- Shao, Y., Molnar, L. F., Jung, Y., Kussmann, J., Ochsenfeld, C., Brown, S. T., ... & Gill, P.M.W., and Head-Gordon, M., (2006). Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(27), 3172-3191.
- [23]- Hehre, W. J. (2003). A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations (Vol. 2). Irvine, CA: Wavefunction.



- [24]- Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.
- [25]- Vitucci, F.M., Trequattrini, F., Palumbo, O., Brubach, J.-B., Roy, P., Paolone, A. (2014) Infrared spectra of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide based ionic liquids: Experiments and DFT simulations. *Vibrational Spectroscopy*, 74, 81-87.
- [26]- Capitani, F., Trequattrini, F., Palumbo, O., Paolone, A., & Postorino, P. (2016). Phase transitions of PYR14-TFSI as a function of pressure and temperature: the competition between smaller volume and lower energy conformer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(11), 2921-2928.
- [27]- Vitucci, F. M., Trequattrini, F., Palumbo, O., Brubach, J. B., Roy, P., Navarra, M. A., ... & Paolone, A. (2014). Stabilization of different conformers of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion in ammonium-based ionic liquids at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(38), 8758-8764.
- [28]- Ibrahim, H., Koorbanally, N. A., Ramjugernath, D., Bala, M. D., & Nyamori, V. O. (2012). Synthesis and characterization of imidazolium salts bearing fluorinated anions. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(14), 2304-2309.
- [29]- Willans, C. E., Anderson, K. M., Paterson, M. J., Junk, P. C., Barbour, L. J., & Steed, J. W. (2009). Bis (N-heterocyclic carbene) Dipalladium Complexes: Synthesis, Solid-State Conformational Studies and Solution Behaviour. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009(19), 2835-2843.
- [30]- Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5963-5977.
- [31]- Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [32]- Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J., & Welton, T. (2013). Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(47), 20480-20495.
- [33]- Zhou, Z. B., Matsumoto, H., & Tatsumi, K. (2004). Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-alkyl (alkylether)-3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate. *Chemistry—A European Journal*, 10(24), 6581-6591.
- [34]- Fox, D. M., Awad, W. H., Gilman, J. W., Maupin, P. H., Hugh, C., & Trulove, P. C. (2003). Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts. *Green Chemistry*, 5(6), 724-727.
- [35]- Awad, W. H., Gilman, J. W., Nyden, M., Harris Jr, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J., ... & Fox, D. M. (2004). Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 409(1), 3-11.

- [36]- MacFarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N., & Forsyth, M. (1999). Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(20), 4164-4170.
- [37]- Dearden, J. C. (1991). The QSAR prediction of melting point, a property of environmental relevance. *Science of the total environment*, 109, 59-68.
- [38]- Abramowitz, R., & Yalkowsky, S. H. (1990). Melting point, boiling point, and symmetry. *Pharmaceutical research*, 7(9), 942-947.
- [39]- Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2003). Physicochemical Properties of Ionic Liquids: Melting Points and Phase Diagrams in. *Ionic Liquids in Synthesis* vol, 1, 57-72.
- [40]- Malek, K., Puc, A., Schroeder, G., Rybachenko, V. I., & Proniewicz, L. M. (2006). FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modeling of benzimidazolium salts. *Chemical physics*, 327(2-3), 439-451.
- [41]- Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2007). Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Applied spectroscopy*, 61(12), 1306-1311.
- [42]- Moschovi, A. M., Ntais, S., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2012). Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Vibrational Spectroscopy*, 63, 350-359.
- [43]- Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2014). Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1065, 86-92.
- [44]- Draï, M., Mostefai, A., Paolone, A., Haddad, B., Belarbi, E., Villemin, D. ...& Rahmouni, M. (2017). Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1, 2-dimethyl, 3-Propylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Chemical Sciences*, 129(6), 707-719.
- [45]- Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dölle, A., & Carper, W. R. (2004). Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13177-13184.
- [46]- Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Taqiyeddine, M., Belarbi, E. H., Bresson, S., & Kiefer, J. (2017). Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 203-212
- [47]- Güllüoğlu, M. T., Erdogdu, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N., & Yurdakul, Ş. (2011). DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 990(1), 14-20.

- [48]- Sudha, S., Karabacak, M., Kurt, M., Cinar, M., & Sundaraganesan, N. (2011). Molecular structure, vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 2-aminobenzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 84(1), 184-195.
- [49]- Cui, S., Wang, T., & Hu, X. (2014). Synthesis, characterization, and DFT studies of a new chiral ionic liquid from (S)-1-phenylethylamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 778-784.
- [50]- Erdogdu, Y., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, S., & Dereli, Ö. (2012). DFT simulations, FT-IR, FT-Raman, and FT-NMR spectra of 4-(4-chlorophenyl)-1H-imidazole molecules. *Optics and Spectroscopy*, 113(1), 23-32.
- [51]- Noack, K., Schulz, P. S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.
- [52]- Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of molecular liquids*, 124(1-3), 84-95.
- [53]- 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.
- [54]- Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2015). Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion. *Journal of Molecular Structure*, 1083, 179-186.
- [55]- Talebi, M., Patil, R. A., Sidisky, L. M., Berthod, A., & Armstrong, D. W. (2017). Branched chain dicationic ionic liquids for fatty acid methyl ester assessment by gas chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 1-11.
- [56]- Shirini, F., Khaligh, N. G., & Akbari-Dadamahaleh, S. (2012). Preparation, characterization and use of 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 365, 15-23.
- [57]- Katsyuba, S. A., Dyson, P. J., Vandyukova, E. E., Chernova, A. V., & Vidiš, A. (2004). Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate. *Helvetica Chimica Acta*, 87(10), 2556-2565.
- [58]- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- [59]- Kadari, M., Belarbi, E. H., Moumene, T., Bresson, S., Haddad, B., Abbas, O., & Khelifa, B. (2017). Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene

- bismethylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 91-99
- [60]- Moumene, T., Belarbi, E. H., Haddad, B., Villemin, D., Abbas, O., Khelifa, B., & Bresson, S. (2016). Vibrational spectroscopic study of imidazolium dicationic ionic liquids: effect of cation alkyl chain length. *Journal of Applied Spectroscopy*, 83(2), 165-171.
- [61]- Penna, T. C., Faria, L. F., Matos, J. R., & Ribeiro, M. C. (2013). Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids. *The Journal of chemical physics*, 138(10), 104503.
- [62]- Katsyuba, S. A., Dyson, P. J., Vandyukova, E. E., Chernova, A. V., & Vidiš, A. (2004). Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate. *Helvetica Chimica Acta*, 87(10), 2556-2565.
- [63]- Panja, S. K., Boumediene, H., Draï, M., Villemin, D., & Bresson, S. (2018). Probing effect of weak H-bonding on conformational change in ionic liquid: Experimental and DFT studies. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 727-732.
- [64]-Haddad, B., Kiefer, J., Brahim, H., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S...., & Palumbo, O. (2018). Effects of C (2) methylation on thermal behavior and interionic interactions in imidazolium-based ionic liquids with highly symmetric anions. *Applied Sciences*, 8(7), 1043.
- [65]- Sharma, S. K., Misra, A. K., & Sharma, B. (2005). Portable remote Raman system for monitoring hydrocarbon, gas hydrates and explosives in the environment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(10), 2404-2412.
- [66]- Steinert, R., Bettermann, H., & Kleinermanns, K. (1997). Identification of xylene isomers in high-pressure liquid chromatography eluates by Raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 51(11), 1644-1647.
- [67]- Haddad, B., Mokhtar, D., Gousse, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 582-590.
- [68]- Kausteklis, J., Aleksa, V., Iramain, M. A., & Brandán, S. A. (2018). Effect of cation-anion interactions on the structural and vibrational properties of 1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate ionic liquid. *Journal of Molecular Structure*, 1164, 563-576.
- [69]- Kausteklis, J., Aleksa, V., Iramain, M. A., & Brandán, S. A. (2019). DFT and vibrational spectroscopy study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 663-676.
- [70]-Boumediene, M., Haddad, B., Paolone, A., Draï, M., Villemin, D., Rahmouni, M., ... & Abbas, O. (2019). Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les liquides ioniques (LIs) sont une nouvelle classe de matériaux apparue au vingt et unième siècle, indispensables pour les nouvelles technologies de l'énergie: piles à combustible, batteries au lithium, fluides fonctionnels et cellules photovoltaïques organiques. Les propriétés des LIs sont configurables et très prometteuses pour une chimie plus durable. Ces nouveaux matériaux suscitent un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique internationale, néanmoins, très peu de laboratoires algériens travaillent sur ces LIs.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de quatre anions sur la stabilité thermique et les études de spectres vibrationnelles. Dans la première étape, quatre liquides ioniques (IL) contenant le bromure  $[Br^-]$ , le (bis (trifluorométhylsulfonyl) imide)  $[(CF_3SO_2)_2N]$ , le tétrafluoroborate  $[BF_4^-]$  et le (hexafluorophosphate)  $[PF_6^-]$  anions ont été synthétisés

Les structures de ces liquides ioniques ont été mises en évidence par des méthodes spectroscopiques usuelles : RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ , et  $^{31}P$ .

L'étude des propriétés thermiques (températures de transitions vitreuses, de fusions et de dégradations) par DSC, ATG et DTG, montre que  $[ISP\ MIM]^+ IL$  contenant  $[(CF_3SO_2)_2N]$  et  $[PF_6^-]$  sont plus stables que le Bromure  $[Br^-]$  et les (tétrafluoroborate)  $[BF_4^-] IL$ , et ils présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à 345 ° C. Ce résultat est particulièrement intéressant pour les applications de ces matériaux en tant qu'électrolytes électrochimiques.

Dans l'étape suivante, des études de spectroscopie vibrationnelle ont été menées par spectroscopie infrarouge (FTIR) et Raman (FT-Raman) sur les quatre LIs différents par leurs anions. Enfin, une analyse des interactions entre anions et cation est présentée.

Sachant que la maîtrise de mécanisme d'interaction dans nos liquides ioniques, spécialement, couple cation-anion est important, bien que la compréhension des facteurs et les propriétés (structure, leur taille, site d'attaque, la géométrie, transfert de charge et la nature de l'anion) jouent un rôle très importants et déterminant dans la formation des liaisons hydrogènes.

D'autre part, l'examen de ces résultats spectroscopiques montre que les protons  $NC_2HN$  et  $NC_4HC_5HN$  attachés au noyau imidazolium sont les hydrogènes responsables dans les sites d'interactions pour fixer la position de l'anion autour du cation.

Enfin, Il est à noter que, la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux ; s'avère essentielle pour la compréhension de la structure électronique en terme des densités électroniques, des géométries optimisées, des interactions intra et intermoléculaires.

## ملخص:

في السنوات الأخيرة ، تعرضت السوائل الأيونية لجهود بحثية متزايدة للنمو لخصائصها المهمة التي توحى بأنها مرشح محتمل للعديد من التطبيقات. لذلك ، فإن المعرفة حول التوليف ، والاستقرار الحراري ، وسلوك الأطياف الاهتزازية لهذه المركبات هي موضوع مهم للدراسة. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير أربعة أنيونات على الثبات الحراري ، ودراسات الأطياف الاهتزازية. في الخطوة الأولى ، أربعة سوائل أيونية (ILs) تحتوي على بروميد  $[Br^-]$  ، (ثنائي ثلاثي فليور سلفونيلميثيل الإيميد)  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$  ، (رباعي فليور البورات)  $[BF_4^-]$  و(سداسي فليور الفوسفات)  $[PF_6^-]$  تم توليف الأنيونات. تميزت ILs التي تم الحصول عليها من  $^{19}F$ -NMR ،  $^{13}C$ -NMR  $^1H$ -NMR و  $^{31}P$ -NMR الطيفي. أيضا ، تم تحديد خصائصها الحرارية ومقارنتها. أكد السلوك الحراري أن ILs  $[ISPMIM^+]$  المحتوية على  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$  و  $[PF_6^-]$  أكثر ثباتاً و  $[BF_4^-]$  ، تظهر جيدة الثبات الحراري حتى 345 درجة مئوية مما يجعلها مناسبة للتطبيق الحراري. في الخطوة التالية ، أجريت دراسات التحليل الطيفي الذبذبي بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ورامان (FT-Raman) على ILs الأربعة ، متباعدة بالنسبة لأنيوناتها. وأخيراً يتم تقديم دراسة للتفاعلات بين الأنيونات والكاتيون

**الكلمات المفتاحية :** السائل الأيوني ، رابطة الهيدروجين ، الحرارية ، FTIR ، رامان

## Résumé :

Au cours des dernières années, les liquides ioniques ont fait l'objet d'un effort de recherche en forte croissance pour leurs propriétés intéressantes et importantes, ce qui donne à penser qu'ils pourraient être de très bons candidats à de nombreuses applications. Par conséquent, la connaissance de la synthèse, la stabilité thermique et le comportement spectroscopique vibrationnelle de ces composés est un sujet d'étude important. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de quatre anions sur la stabilité thermique et propriétés spectroscopiques vibrationnelles. Dans la première étape, quatre liquides ioniques (LI) contenant le bromure  $[Br^-]$ , le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide)  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ , le tétrafluoroborate)  $[BF_4^-]$  et le bis (hexafluorophosphate)  $[PF_6^-]$  anions ont été synthétisés.

Les LI obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , RMN  $^{19}F$  et RMN  $^{31}P$ . De plus, leurs propriétés thermiques ont été déterminées et comparées. Ce dernier comportement thermique a confirmé que  $[ISPMIM^+]$  LI contenant  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$  et  $[PF_6^-]$  sont plus stables que le Bromure  $[Br^-]$  et les (tétrafluoroborate)  $[BF_4^-]$  ILs, et ils présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à 345 ° C, ce qui les rendent appropriés pour une application thermique. Dans l'étape suivante, des études de spectroscopie vibrationnelle ont été menées par spectroscopie infrarouge (FTIR) et Raman (FT-Raman) sur les quatre ILs, différant par leurs anions. Enfin, une analyse des interactions entre anions et cation est présentée.

**Mots-clés:** liquide ionique, liaison hydrogène, thermique, FTIR, Raman

## Abstract:

In recent years, ionic liquids have been subject of a strongly growing research effort for their interesting and important properties that suggest them to be potential candidate for many applications. Therefore, the knowledge about the synthesis, thermal stability, and vibrational spectra behaviour of these compounds is an important subject of study. The objective of this work is to investigate the effect of four anions on thermal stability, and vibrational spectra studies. In the first step, four ionic liquid(ILs)containing the bromide $[Br^-]$ , (bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide)  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ , (tetrafluoroborate)  $[BF_4^-]$  and bis (hexafluorophosphate)  $[PF_6^-]$  anions were synthesized.

The obtained ILs were characterized by  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR,  $^{19}F$ -NMR, and  $^{31}P$ -NMR spectroscopy. Also, their thermal properties were determined and compared. The thermal behavior confirmed that  $[ISPMIM^+]$  ILs containing  $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ and $[PF_6^-]$ are more stable than the dichloride  $[Cl^-]$ , and bis(tetrafluoroborate)  $[BF_4^-]$  ILs, and they show a good thermal stability up to 345°C which makes them suitable for thermal application. In the next step, vibrational spectroscopy studies were conducted by infrared (FTIR) and Raman (FT-Raman) spectroscopy on the four ILs, differing for their anions. Finally a computational investigation of the interactions between anions and cation is presented.

**Keywords :** ionic liquid, hydrogen bond, thermal, FTIR, Raman