

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT

Présentée par **DRAI MOKHTAR**

Spécialité : *Chimie*
Option : *Spectroscopie des Matériaux*
Intitulé

*Étude expérimentale et théorique des propriétés
spectroscopiques de Liquides Ioniques*

Soutenue le 23 / 02 / 2021
Devant le jury composé de :

Président :	Mr BENGHALEM Abderezzak	Professeur à l'Université de Sidi belabbes
Examineurs :	Mme. DJELLOULI H. Mebarqa	Professeur à l'Université de Sidi belabbes
	Mr DEBDAB Mansour	Professeur à l'Université de Tiaret
	Mr. BRAHIM Houari	Maitre de Conférence A à l'Université de Saïda
Directeur de thèse :	Mr. HADDAD Boumediene	Professeur à l'Université de Saïda
Co-Directeur de thèse :	Mme. MIMANNE Goussem	Professeur à l'université de Sidi belabbes

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Je tiens à remercier Pr HADDAD BOUMEDIENE mon directeur de thèse, pour son soutien et sa vision pragmatique des problèmes, ses conseils et sa très grande disponibilité. En de nombreuses occasions, son recul et sa vision sont avérés essentiels pour trouver de nouvelles solutions et dégager des perspectives de recherche.

Une partie de mon travail – synthèses et caractérisations des produits - a été effectué au sein du laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (LCMT) de l'université de Caen (France), Où j'ai passé un séjour (par mes propres moyens) agréable et très bénéfique. A cette occasion je dois remercier le Professeur DIDIER VILLEMIN pour sa confiance, sa disponibilité et surtout pour l'expérience qu'il m'a transféré pendant ce stage.

Je tiens à remercier Pr BENGHALEM ABDEREZZAK d'avoir accepté d'être président du jury malgré un emploi du temps extrêmement chargé et le délai très court, ce dont je le suis infiniment reconnaissant.

Merci au Pr DJELLOULI H. MEBARKA Pour le grand honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Merci au Pr DEBDAB MANSOUR pour sa présence, sa lecture attentive de ma thèse ainsi que pour les remarques qu'il m'adressera lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

Merci au Dr HOUARI BRAHIM pour son acceptation de juger ce travail et pour ses conseils précieux au cours de la discussion de cette thèse.

Je remercie Pr GOUSSEM MIMANE, ma Co-directrice de thèse pour son soutien et les différentes aides que j'ai eu de sa part.

Je remercie Pr ANNALISA PAOLONE pour les mesures thermiques de nos produits synthétisés et surtout l'apport qualitatif qu'elle nous a fait concernant les calculs théoriques par DFT.

Je remercie les membres du Laboratoire de synthèse et de catalyse LSCT à l'université de Tiaret à leurs tête Pr BELARBI EL-HABIB de m'avoir accepté dans son laboratoire, et le jeune docteur CHAKER YACINE pour m'avoir accompagné au début du travail de cette thèse.

Merci également à tous mes amis qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et à tous ceux qui m'ont souhaité bonne chance.

Et un très grand merci à toute ma famille, pour leur patience, soutien et leurs encouragements durant cette grande expérience de ma vie et sans qui rien n'aurait été possible.

M.DRAI

Table des matières

Remerciements	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	v
Abréviations et acronymes.....	xi
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1.	
Bibliographie des liquides ioniques	
1.1. Définition	6
1.2. Historique	6
1.3. Structure.....	7
1.4. Nomenclature.....	9
1.5. Synthèse	11
1.6. purification et pureté des ILs.....	13
1.7. Propriétés physico – chimiques des liquides ioniques.....	14
1.7. 1. Le point de fusion	14
1.7. 2. Stabilité thermique	15
1.7. 3. Densité	16
1.7. 4. Viscosité	17
1.7. 5. Conductivité.....	18
1.7. 6. Solubilité dans les autres solvants	19
1.7. 6.1. Solubilité dans l'eau	19
1.7. 6.2. Solubilité dans les solvants organiques	20
1.7. 7. Stabilité chimique	21
1.7. 8. Toxicité et biodégradabilité.....	22
2. Références	23
CHAPITRE 2.	
Etude vibrationnelle spectroscopique des liquides ioniques	
2.1. Introduction	27
2.2. L'analyse des propriétés spectroscopiques.....	27
2.2.1. Examen de la littérature.....	27

3. Références.....	39
CHAPITRE 3.	
Partie expérimentale.	
3.1. Introduction	41
3.2. Synthèses des liquides ioniques halogénures.....	41
3.3. Synthèse des liquides ioniques perfluorés	43
3.4. L'examen des résultats spectroscopiques RMN.....	44
3.4.1. Spectre du proton ^1H du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$	44
3.4.2. Spectre du carbone ^{13}C du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$	48
3.4.3. Spectre du proton ^1H du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	52
3.4.4. Spectre du carbone ^{13}C du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	52
3.4.5. Spectre du fluor ^{19}F du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	53
3.5. Techniques de caractérisations.....	59
3.5.1. Analyse thermique.....	59
3.5.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	59
3.5.3. La teneur en eau.....	59
3.5.4. Mesures FTIR/ATR et FT-RAMAN	60
4. Références.....	61
CHAPITRE 4.	
Résultats et discussions	
4.1. Caractérisation thermiques	
4.1.1. Introduction	62
4.1.2. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et Calorimétrie	64
4.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Différentielle (ATD).....	68
4.1.4. L'effet du cation.....	69
➤ Effet de la méthylation.....	69
➤ Effet de la chaîne latérale.....	72
4.1.5. L'effet de l'anion.....	74
5. Conclusion.....	80
6. Références.....	82
4.2. Caractérisation structurelle	
4.2.1. Introduction.....	85
4.2.2. Etude structurelle par spectroscopie RMN des interactions cation-anion	85
5. Conclusion.....	94

6. Références.....	95
4.3. Caractérisation spectroscopiques vibrationnelles	
4.3.1. Introduction.....	98
4.3.2. FTIR / ATR des précurseurs de départ.....	99
4.3.3. FT-Raman des précurseurs de départ.....	103
4.3.4. FTIR / ATR des liquides ioniques halogénures.....	107
4.3.5. FTIR/ATR des liquides ioniques halogénures à base d'isopropyl.....	112
4.3.6. FTIR / ATR des liquides ioniques perfluorés.....	118
4.3.7. FTIR / ATR des liquides ioniques perfluorés à base d'isopropyl.....	122
4.3.8. FT-Raman des liquides ioniques halogénures.....	127
4.3.9. FT-Raman des liquides ioniques halogénures à base d'isopropyle	129
4.3.10. FT-Raman des liquides ioniques perfluorés.....	134
4.3.11. FT-Raman des liquides ioniques perfluorés à base d'isopropyle.....	138
5. Conclusion	143
6. Références.....	144
4.4. L'approche Théorique	
4.4.1. Introduction.....	148
4.4.2. Analyse MESP.....	162
4.4.3. Analyse topologique par théorie quantique des atomes dans les molécules (AIM)	164
4.4.4. Analyse vibrationnelle.....	167
4.4.5. Corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques.....	172
5. Conclusion.....	174
6. Références.....	176
Conclusion générale.....	180

ANNEXE

Résumé (anglais-arabe)

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la température de décomposition.....	16
Tableau 1.2. Viscosité de quelques liquides ioniques.....	18
Tableau 1.3. L'effet de la nature de l'anion et du cation sur la conductivité des liquides ioniques	19
Tableau 1.4. Solubilité des ILs dans l'eau.....	20
Tableau 1.5. Solubilité des solvants organiques dans les Ils.....	21
Tableau 1.6. Solubilité de BMIMPF ₆ dans les hydrocarbures à 30°C.....	21
Tableau 2.1. Fréquences vibratoires de certains anions fluorés couramment utilisés dans les liquides ioniques.....	28
Tableau 3.1. RMN de ¹ H et ¹³ C des composés [C ₃ mim ⁺][I ⁻] et [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans CDCl ₃	51
Tableau 3.2. RMN ¹ H et ¹³ C des composés [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻] et [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans CDCl ₃	53
Tableau 4.1. Propriétés thermiques des liquides ioniques étudiés.....	80
Tableau 4.2.1. RMN de ¹ H et ¹³ C des composés [C ₃ mim ⁺][I ⁻] et [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans CDCl ₃	87
Tableau 4.2.2. RMN ¹ H et ¹³ C des composés [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻] et [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans CDCl ₃	87
Tableau 4.3.1. Bandes FT-IR/ATR et FT-RAMAN observées et affectation pour les ILs ; [1-mim], [1,2-Dmim] à température ambiante.....	103
Tableau 4.3.2. Bandes FT-IR/ATR observées et affectées pour les ILs; [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] et [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] à température ambiante.....	118
Tableau 4.3.3. Bandes FT-IR/ATR observées et affectées pour les ILs ; [C ₃ mim ⁺], [C ₃ Dmim ⁺], [iC ₃ mim ⁺], [iC ₃ Dmim ⁺] avec l'anion [NTf ₂ ⁻] à température ambiante.....	126
Tableau 4.3.4. Bandes FT-RAMAN observées et affectées pour les ILs ; ([C ₃ mim ⁺], [C ₃ Dmim ⁺])[I ⁻] ([iC ₃ mim ⁺], [iC ₃ Dmim ⁺])[Br ⁻] à température ambiante.....	133
Tableau 4.3.5. Bandes FT-RAMAN observées et affectées pour les ILs ; [C ₃ mim ⁺], [C ₃ Dmim ⁺], [iC ₃ mim ⁺], [iC ₃ Dmim ⁺] avec l'anion [NTf ₂ ⁻] à température ambiante.....	141

Tableau 4.4.1. Nombres d'onde théorique et expérimentale (en cm^{-1}) des précurseurs de l'imidazole et leur affectation vibrationnelle.....	149
Tableau 4.4.2. Nombre d'ondes théorique et expérimentale (en cm^{-1}) des ILs iodures protonés et méthylés et leur affectation vibrationnelle.....	150
Tableau 4.4.3. Énergie optimisée par calcul DFT (en Hartree), l'énergie relative et de liaison des paires d'ions étudiées (en Kcal / mol).....	160
Tableau 4.4.4. Paramètres topologiques de la structure la plus stable des paires d'ions étudiées.....	166
Tableau 4.4.5. Les bandes de vibrations IR-Raman observées et calculées par DFT ainsi que leur attributions pour la paire d'ions méthylé $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$	168
Tableau 4.4.6. Les bandes de vibrations IR-Raman observées et calculées par DFT ainsi que leurs attributions pour l'IL protonée $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTF}_2^-]$	168
Tableau 4.4.7. Les bandes de vibrations IR-Raman observées et calculées par DFT ainsi que leur attributions pour la paire d'ions méthylé $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$	169
Tableau 4.4.8. Les bandes de vibrations IR/Raman observées et calculées par DFT ainsi que leur attributions pour la paire d'ions méthylé $[\text{iC}_3\text{Dmim}][\text{NTf}_2]$	170

Liste des figures

Figure 1.1. Structure du sel d'hepta dichloro aluminate	6
Figure 1.2. Représentation schématique des générations des liquides ioniques.....	8
Figure 1.3. Abréviations de 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.....	9
Figure 1.4. Exemples d'abréviations pour différents types de 1,3-disubstitué imidazolium de Bromure	10
Figure 1.5. Abréviations de liquides ioniques à base de 1,2,3-tri substitués imidazolium.....	10
Figure 1.6. Structures et abréviations représentatives des bromures de pyridinium et de quinolinium N-substitués.....	11
Figure 1.7. Les différentes voies de synthèse des ILs.....	12
Figure 1.8. Diagramme de phase pour les liquides ioniques de $[BF_4^-]$ de 1-(C_nH_{2n+1})-3-méthylimidazolium et les cristaux liquides montrant les transitions de fusion (carré fermé), de verre (carré ouvert) et de compensation (cercle) mesurées par DSC.....	15
Figure 1.9. Densité de $[C_nMIM][BF_4]$ ($n = 2- 10$) en fonction de la température.....	17
Figure 1.10. Densités de $[PC_6C_6C_6C_{14}]$ RTIL avec les anions: (a) NTf_2^- , (b) $[Co(NCSe)_4]$, (c) bis-dicarbollylcobalt (III) (CoCB), (d) $[Co(NCS)_4]$, (e) dithiomaleonitrile (dtmn), (f) le méthylxanthate (xan) et (g) le dicyanamide $[N(CN)_2^-]$	17
Figure 2.1. Spectres IR (haut) et Raman (bas) de IL $[C_2C_1im][NTf_2^-]$. Les modes normaux et les attributions de $[NTf_2^-]$ sont indiqués par des flèches.....	28
Figure 2.2. Spectres Raman de $[C_4C_1IM] Br$ et $[C_6C_1IM] Br$ en phase liquide à température ambiante et le spectre Raman de $[C_2C_1IM] Cl$ à $T = 360 K$	32
Figure 2.3. Spectres IR et Raman de $[C_4C_1C_1IM][NTf_2^-]$ et $[C_4C_1IM][NTf_2^-]$ à température ambiante.....	34
Figure 2.4. Caractéristiques IR et bandes Raman de (A) 1-allyl-3-méthylimidazolium dicyanamide, (B) 1-benzyl-3-méthylimidazolium dicyanamide, (C) 1-(3-cyanopropyl)-3-méthylimidazolium Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de et (D) tétrafluoroborate de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium à température ambiante	35
Figure 2.5. Spectres expérimentaux du Raman (en haut) et spectres ATR-IR (en bas) de $C_2MIM X$ ($X = Cl, Br, I$ et BF_4) dans la gamme spectrale de $450-1700 cm^{-1}$	38
Figure 3.1. Schéma de synthèse des deux liquides ioniques $[C_3mim^+][I^-]$ et $[C_3Dmim^+][I^-]$...	42
Figure 3.2. Schéma de synthèse des deux liquides ioniques $[iC_3mim^+][Br^-]$ et $[iC_3Dmim^+][Br^-]$	42

Figure 3.3. Schéma de synthèse des liquides ioniques perfluorés à base de $[\text{NTf}_2^-]$	43
Figure 3.4. Noms, acronymes et structures des liquides ioniques ramifiés perfluorés.....	44
Figure 3.5. Spectre de ^1H -RMN (400 MHz) $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$	46
Figure 3.6. Spectre de ^1H -RMN (400 MHz) $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$	47
Figure 3.7. Spectre de ^{13}C -RMN,(100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$	49
Figure 3.8. Spectre de ^{13}C -RMN,(100.6 MHz) $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$	50
Figure 3.9. Spectre de ^1H -RMN (400 MHz) de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	54
Figure 3.10. Spectre de ^1H -RMN (400 MHz) de $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	55
Figure 3.11. Spectre de ^{19}F -NMR (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ (c) et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	56
Figure 3.12. ^{13}C -NMR (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	57
Figure 3.13. ^{13}C -NMR (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	58
Figure 4.1.1. Montage des mesures thermique (DSC) par NETZSCH DSC 204 F1.....	65
Figure 4.1.2. Thermogrammes de DSC pour les ILs $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$	66
Figure 4.1.3. Thermogrammes de DSC pour ILs $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	67
Figure 4.1.4. Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG.....	68
Figure 4.1.5. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$	70
Figure 4.1.6. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$	71
Figure 4.1.7. Mécanisme de décomposition SN_1 d'un IL proposé par Awad et al	72
Figure 4.1.8. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	73
Figure 4.1.9. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$...	75
Figure 4.1.10. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	76
Figure 4.1.11. Schéma représentatif de sites d'interaction pour deux IIs protonés et méthylés.....	77
Figure 4.1.12. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	78
Figure 4.1.13. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$	79

Figure 4.2.1. Représentation schématique générale des ILs :1-méthyl-3-isopropyl imidazolium [iC ₃ mim ⁺][X ⁻], 1,2-diméthyl-3-isopropylimidazolium [iC ₃ Dmim ⁺][X ⁻] [Où R = H ou CH ₃ , X= [I ⁻] ou [NTf ₂ ⁻], Y= [Br ⁻].....	86
Figure 4.2.2. Représentation schématique de l'orientation de l'anion iodure [I ⁻] envers les cations: [C ₃ mim ⁺] et [C ₃ Dmim ⁺].....	88
Figure 4.2.3. Comparaison des spectres ¹ H-RMN expérimentaux des deux ILs protonés [C ₃ mim ⁺][I ⁻]. [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻].....	89
Figure 4.2.4. Comparaison des spectres ¹ H-RMN expérimentaux des deux ILs méthylés [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻].....	91
Figure 4.3.1. Spectres FT-IR /ATR de [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme :600-1000 cm ⁻¹	100
Figure 4.3.2. Spectres FT-IR/ATR de [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme :1000-1700 cm ⁻¹	100
Figure 4.3.3. Structure des précurseurs non ioniques de départ.....	101
Figure 4.3.4. Spectres FT-IR/ATR de [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme: 2700-3300 cm ⁻¹	102
Figure 4.3.5. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme :0-600 cm ⁻¹	104
Figure 4.3.6. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme: 600-1000 cm ⁻¹	105
Figure 4.3.7. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme : 1000-1600 cm ⁻¹ ...	106
Figure 4.3.8. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme : 2800-3200 cm ⁻¹ ...	107
Figure 4.3.9. Structure du l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C ₃ mim ⁺][I ⁻], l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻].....	108
Figure 4.3.10. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][I ⁻],[C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm ⁻¹	109
Figure 4.3.11. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-17000 cm ⁻¹	110
Figure 4.3.12. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 2700-3300 cm ⁻¹	111
Figure 4.3.13. Structure et type d'interaction de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C ₃ mim ⁺], et 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] avec l'anion iodure.....	112
Figure 4.3.14. Spectres FT-IR/ATR de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 500-1000 cm ⁻¹	113
Figure 4.3.15. Spectres FT-IR/ATR de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1500 cm ⁻¹	114
Figure 4.3.16. Spectres FT-IR/ATR de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 1500-1700 cm ⁻¹	115

Figure 4.3.17. Spectres FT-IR/ATR de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 2700-3200 cm ⁻¹	116
Figure 4.3.18. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm ⁻¹	119
Figure 4.3.19. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1700 cm ⁻¹	120
Figure 4.3.20. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 2700-3300 cm ⁻¹	120
Figure 4.3.21. Structure/numérotation d'un IL à base de 1-méthyl-3-alkylimidazolium.....	121
Figure 4.3.22. Structure et type d'interaction de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C ₃ mim ⁺], et 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] avec l'anion [NTf ₂ ⁻].....	122
Figure 4.3.23. Spectres FT-IR /ATR de [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻],[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 500-1000 cm ⁻¹	123
Figure 4.3.24. Spectres FT-IR/ATR de [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1700 cm ⁻¹	124
Figure 4.3.25. Spectres FT-IR/ATR de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻],[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 2800-3200 cm ⁻¹	125
Figure 4.3.26. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 0-600 cm ⁻¹	127
Figure 4.3.27. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm ⁻¹	128
Figure 4.3.28. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1700 cm ⁻¹	128
Figure 4.3.29. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][I ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][I ⁻] dans la gamme spectrale: 2800-3200 cm ⁻¹	129
Figure 4.3.30. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 0-500 cm ⁻¹	130
Figure 4.3.31. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 500-1000 cm ⁻¹	130
Figure 4.3.32. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1600 cm ⁻¹	131
Figure 4.3.33. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻] dans la gamme spectrale: 2700-3200 cm ⁻¹	131

Figure 4.3.34. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 0-600 cm ⁻¹	134
Figure 4.3.35. Structures des conformères de l'anion [NTf ₂ ⁻].....	135
Figure 4.3.36. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale:600-1000 cm ⁻¹	136
Figure 4.3.37. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1700 cm ⁻¹	136
Figure 4.3.38. Spectres FT-Raman de [C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻], [C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 2800-3200 cm ⁻¹	137
Figure 4.3.39. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻],[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 0-600 cm ⁻¹	138
Figure 4.3.40. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻],[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm ⁻¹	139
Figure 4.3.41. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻],[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1600 cm ⁻¹	142
Figure 4.3.42. Spectres FT-Raman de [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻],[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻] dans la gamme spectrale: 2800-3200 cm ⁻¹	142
Figure 4.4.1. Vue schématique des trois conformères du 1-méthyl, 3-propylimidazolium, avec la différence d'énergie relative avec le conformère A.....	152
Figure 4.4.2. Vue schématique des trois conformères du 1,2-diméthyl3-propylimidazolium, avec la différence d'énergie relative avec le conformère A. Les boules bleues, noires et gris clair représentent respectivement les atomes N, C et H.....	153
Figure 4.4.3. Spectre Raman expérimental du 1-méthyl-3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide et intensité Raman calculée des trois conformères du 1-méthyl-3-propylimidazolium et des deux conformères de [NTf ₂ ⁻]. Un facteur d'échelle 1,04 est pris en compte pour les fréquences [NTf ₂ ⁻].....	154
Figure 4.4.4. Spectre Raman expérimental du 1,2-diméthyl, 3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide et intensité Raman calculée des trois conformères du 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium et des deux conformères de [NTf ₂ ⁻]. Un facteur d'échelle 1,04 est pris en compte pour les fréquences [NTf ₂ ⁻].....	154
Figure 4.4.5. Surfaces d'énergie potentielle (a) de [iC ₃ mim ⁺] en fonction des angles de torsion pour le C ₁ -N ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₈ et (b) de [iC ₃ Dmim ⁺] en fonction des angles de torsion pour le C ₁ -N ₉ -C ₁₀ -C ₁₇	157

Figure 4.4.6. Structure optimisée calculée par DFT et numérotation atomique pour les cations (a) [iC ₃ mim ⁺] et [C ₃ Dmim ⁺], (b) anions avec [iC ₃ mim ⁺] cation et (c) anions avec le cation [iC ₃ Dmim ⁺].	158
Figure 4.4.7. Géométries de l'état fondamental optimisé DFT de (a) [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], (a') [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻], (d) [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻] et (d') [iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻].	161
Figure 4.4.8. ESPs calculés de (a) [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], (a') [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻], (d) [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻] et (d') [iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻].	163
Figure 4.4.9. Analyse AIM des structures les plus stables du point de vue énergétique des paires d'ions (a) [iC ₃ mim ⁺][Br ⁻], (a') [iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻], (d) [iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻] et (d') [iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻].	165
Figure 4.4.10. Spectres IR théoriques et expérimentaux des ILs ([iC ₃ mim ⁺] et [iC ₃ Dmim ⁺])[NTf ₂ ⁻].	171
Figure 4.4.11. spectres Raman théoriques et expérimentaux des ILs ([iC ₃ mim ⁺] et [iC ₃ Dmim ⁺])[NTf ₂ ⁻].	171
Figures 4.4.12. Spectres IR théoriques et expérimentaux des ILs ([iC ₃ mim ⁺] et [iC ₃ Dmim ⁺])[Br ⁻].	173
Figures 4.4.13. Spectres Raman théoriques et expérimentaux des ILs ([iC ₃ mim ⁺] et [iC ₃ Dmim ⁺])[Br ⁻].	173

Abréviations et Acronymes

Unités

éq: équivalents; **g**: gramme; **ml**: millilitre; **mns** : minutes; **hrs**: heures; $^{\circ}\text{C}$: degré Celsius; **mmol**: millimole; **nm**: nanomètre; **pm**: picomètre; **ppm**: partie par million; **cP**: centipoise; **v**: volt; **S/cm**: siemens par centimètre;

Techniques

T_m : Point de fusion; **T_d** : Température de décomposition; **RMN**: Résonance Magnétique Nucléaire; **FTIR/ATR**: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier / Réflectance totale atténuée; **ATG**: Analyse thermogravimétrique; **DM**: Dynamique moléculaire; **DSC**: Calorimétrie différentielle à balayage; **ATD**: Analyse thermogravimétrique différentielle; **MO**: Micro-ondes; **DRX** : Diffraction des rayons X; **DFT**: La théorie de la fonctionnelle de la densité; δ : déplacement chimique; **s**: singulet; **d**: doublet; **m**: multiplet; **IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry ; **UV-vis**: ultraviolet-visible; **IR**: infrarouge; **Sym**: symétrique; **Asym**: asymétrique; **MESP**: potentiels électrostatiques moléculaires; **ESP**: potentiels électrostatiques; **AIM**: atomes dans les molécules; **BCP**: le points critique de liaison; **VW**: très faible; **W**: faible; **M**: moyen; **S**: fort; **Sh**: épaupe; **ss** :symétrique; **as** : antisymétrique.

Produits chimiques

ILs: Liquides Ioniques; **Im**: Imidazole; **MIm**:1-Méthylimidazole; **PF₆⁻**: Anion Hexafluorophosphate; **BF₄⁻**: Anion Tétrafluoroborate; **NTf₂⁻**: Anion Bis (Trifluorométhylsulfonyl) imide; **Me**: Méthyle; **DMSO**: Diméthylsulfoxyde; **CDCl₃**: Chloroforme deutéré; **COV**: Composés Organiques Volatils; **RTIL**: Liquide ionique à température ambiante; **[bmim][PF₆]**, **[BmI][PF₆]**, **[BMIM][PF₆]**, **[BuMIM][PF₆]**, **[C₄-MIM][PF₆]**: Abréviations de 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; **EIM**: 1-éthylimidazole; **[PIM⁺]**: 1-propylimidazole; **[C₄-MIM][PF₆]**: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; **[MIM]**, **[C₁IM]**: méthylimidazolium; **[MMIM⁺]**: diméthylimidazole; **Py**: pyridinium; **Qu**: quinolinium; **[BMIM⁺][BF₄⁻]**: 1-butyl-3-methylimidazolium Tétrafluoroborate; **[EMIM⁺]**: 1-ethyl-3-methylimidazolium; **[EMIM,Cl]**: chlorure d'ethylmethylimidazole; **THF**: Tétrahydrofurane; **HF**: Acide fluorhydrique; **[HMIM⁺]**: 1-hexyl-3-methylimidazolium;

Introduction générale

Introduction générale

Un des challenges de la chimie organique moderne est de réaliser des synthèses écocompatibles en respectant les principes de la chimie "verte", en limitant ainsi l'utilisation de solvants et de réactifs toxiques, en minimisant ou en éliminant la formation de déchets et en utilisant au maximum des précurseurs renouvelables ou naturels et peu coûteux. Dans ce contexte, le remplacement des solvants organiques classiques par cette nouvelle famille des liquides ioniques semble une solution prometteuse.

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

D'autre part, notre spécialité de doctorat s'intitule : « Spectroscopie des Matériaux », cette thématique représente la pierre angulaire de notre travail de recherche, c'est-à-dire, la compréhension de la relation entre la structure d'un matériau et ses propriétés est un paramètre prépondérant pour cibler une application précise. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les activités de notre thèse de recherche.

Pour cette raison, les objectifs de notre recherche sont principalement les liquides ioniques, cette nouvelle classe de matériaux apparue au vingt et unième siècle, prometteurs pour les nouvelles technologies de l'énergie (l'ingénierie des fluides fonctionnels, piles à combustible, batteries au lithium et cellules photovoltaïques organiques). Leurs propriétés configurables et très prometteuses pour une chimie plus durable. L'un des grands avantages est que leurs propriétés physico-chimiques sont exceptionnelles et modulables, en effet, en modifiant la nature chimique de la combinaison [cation-anion] par une description de la structuration à l'échelle moléculaire d'un point de vue expérimentale avec une bonne confrontation avec les optimisations théoriques, elles peuvent être finement ajustées en fonction de leur structure.

Notre travail de recherche est basé sur la compréhension de la relation entre la structure des liquides ioniques et leurs propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques vibrationnelles en modulant le nombre et la nature de l'anion ; eg iodure [I⁻], bromure [Br⁻] et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻] d'un côté, d'autre côté, l'effet du cation est mise en jeux par une méthylation -(CH₃)- en position C₍₂₎ parallèlement d'une iso/propylation en position N₃. La connaissance et la maîtrise de ces changements structurels sur les propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques vibrationnelles sont des paramètres prépondérants pour cibler une application précise.

Le 1-méthylimidazole et le 1,2-diméthylimidazole sont des composés aromatiques hétérocycliques de formule chimique CH₃C₃H₃N₂ et CH₃CH₃C₃H₂N₂, respectivement connus comme des précurseurs, ces deux sels incolores sont utilisés comme solvants spéciaux et des bases dans la synthèse de liquides ioniques. De plus, ils sont largement utilisés comme des inhibiteurs de corrosion et comme réactifs de déprotonation dans les réactions catalytiques.

Par une réaction typiquement d'alkylation, le mélange réactionnel de ces deux précurseurs avec des halogénures d'alkyle permet un transfert du groupe alkyle vers le cycle imidazolium et conduit à un liquide ionique d'halogénure d'imidazolium. D'un point de vue structurel, la grande variété de combinaisons possibles de cations et d'anions conduit à des composés ioniques avec une large gamme de propriétés physico-chimiques.

À cet égard, les interactions interioniques entre les cations et les anions sont connues pour régir les propriétés moléculaires et macroscopiques des liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium. En particulier, la position C₍₂₎ joue un rôle crucial à cet égard, car la répartition des charges dans le cycle aromatique conduit à une polarisation accrue et donc à un caractère légèrement acide de la liaison C₍₂₎-H. Par conséquent, le proton C₍₂₎ est le donneur de liaison hydrogène favorable. La plupart des études à ce jour se sont concentrées sur les interactions interioniques des liquides ioniques, dans lesquelles le cation 1,3-dialkylimidazolium est combiné avec des anions non symétriques, présentant des groupements plutôt bien définis pour l'établissement de liaisons hydrogène. Par exemple, les ILs à base de cations dialkylimidazolium combiné à l'anion iodure [I⁻] offrent une excellente efficacité et une bonne stabilité dans les cellules solaires à colorants. Ils ont également été largement étudiés comme électrolytes en raison de leur stabilité thermique et électrochimique exceptionnelle. D'autre part, les liquides ioniques couplés avec l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide [NTf₂⁻] représentent une nouvelle génération d'ILs; ils ont des propriétés particulières qui les rendent très attrayants, telles que leur conductivité ionique

élevée, leurs points de fusion bas et leur faible viscosité par rapport aux autres ILs. Pour ces raisons, ils devraient avoir plusieurs possibilités d'application dans le domaine des batteries au lithium. Récemment, de nombreuses études se sont penchées sur les propriétés spectroscopiques des liquides ioniques. En général, le but de ces travaux est d'élucider la relation entre les structures des ILs et leurs propriétés physico-chimiques; c'est-à-dire qu'une meilleure interprétation globale des propriétés spectroscopiques peut être obtenue si les investigations physico-chimiques sont corrélées avec les études structurales.

Dans ce cadre, le remplacement de l'hydrogène par un groupe méthyle en position C₍₂₎ dans le cycle imidazolium conduit à une variation très significative des propriétés macroscopiques, cette méthylation de la position C₍₂₎ des liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium perturbe l'interaction de liaison hydrogène prédominante entre le cation et l'anion, entraînant des changements inattendus des propriétés physico-chimiques, donc la compréhension d'une relation entre les changements structuraux (méthylation, iso/propylation, effet de l'anion) et les propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques vibrationnelles (ie, point de fusion, dégradation, mode d'interaction, conductivité, etc.) sont essentielles pour concevoir des ILs avec des propriétés souhaitables. D'une manière plus précise et afin de simplifier l'exécution de notre travail de recherche, notre méthodologie est comme suit:

- 1^{ère} étape : La synthèse des liquides ioniques à partir de deux précurseurs non-ionique; 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim].

La validation des résultats se fera par l'utilisation des techniques spectroscopiques expérimentales telles que: La spectroscopie RMN (¹H. ¹³C. ¹⁹F), la spectroscopie infrarouge ATR/FTIR pour valider et confirmer réellement la synthèse des liquides ioniques obtenus. Ces techniques s'avèrent nécessaire pour la grande pureté de ces nouveaux composés.

- 2^{ème} étape: Étude des propriétés thermiques: Une étude des propriétés thermiques, en particulier, transition vitreuse, fusion et la dégradation de ces liquides ioniques par une analyse thermique par ATG-DTG-DSC afin de tester la stabilité thermique de nos ILs, ces données seront nécessaires pour le dimensionnement thermique.
- 3^{ème} étape: Étude des propriétés structurales, spectroscopiques vibrationnelles: Cette étape consiste à étudier les propriétés spectroscopiques des liquides ioniques déjà synthétisés par des méthodes purement vibrationnelles, tel que FTIR/ATR et la techniques du Raman. Ces deux techniques vont permettre de mieux comprendre les mécanismes et types d'interaction cation-anion à l'intérieur de ces composés. La connaissance de ce type d'interactions à échelle moléculaires de nos liquides

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

➤ 4^{ème} étape : Investigation théoriques des propriétés étudiées: puisqu'il s'agit de contrôler de manière bien précise les différents paramètres inclus dans la relation entre une structure d'un liquide ionique et ses propriétés citées (thermiques, structurales et spectroscopiques vibrationnelles), un nombre important d'études théoriques a été réalisé pour mieux prédire et comprendre la relation entre les structures, les propriétés et surtout les types d'interactions moléculaires dans ces nouveaux matériaux. Pour ce faire, la nécessité d'une combinaison entre les résultats expérimentaux et une méthodologie théorique détaillée s'est avéré très efficace pour combler ces lacunes et pour trouver une meilleure méthodologie pour l'identification des paramètres clés qui maîtrisent les interactions au niveau de ces matériaux. Cette dernière étape consiste à la recherche des minimums énergétiques dans chaque géométrie de liquide ionique, par calcul d'énergie dans chaque configuration. Nous aborderons cette question par l'intermédiaire de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Finalement, nous pourrons comparer les résultats théoriques et expérimentaux; cette dernière analyse s'avère essentielle pour la compréhension de la structure électronique en termes de densités électroniques, de géométries optimisées, d'interactions intra et intermoléculaires. Le travail s'appuiera sur l'expérience et les travaux du Laboratoire Matériaux pour l'Energie du Consiglio Nazionale delle Ricerche (LMEC-NdR), près de l'Université de Rome en Italie qui sont des spécialistes dans ce domaine. Notamment, Pr Annalisa Paolone qui a fait l'honneur de participer à notre travail de recherche.

La thèse est constituée de quatre chapitres: nous présentons tout d'abord une analyse bibliographique détaillée sur les liquides ioniques, on discutant leurs modes de synthèse, leurs différentes propriétés ainsi que leurs champs d'applications.

Dans le deuxième chapitre et afin de mieux comprendre les différentes propriétés spectroscopiques vibrationnelles, nous allons présenter quelques travaux effectués par les pionniers spectroscopistes, en se basant sur la famille de 1-méthyl-3-alkylimidazolium qui ont une relation directe avec notre travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la méthodologie de synthèse de nos liquides ioniques, suivie par des interprétations spectroscopiques relatives qui montrent la pureté de synthèse.

Le dernier chapitre est dédié à l'étude des propriétés thermiques, structurales, spectroscopiques vibrationnelles et théorique.

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

Chapitre 1

1.1. Définition

On peut définir les liquides ioniques de plusieurs façons selon la littérature mais la définition la plus commune est que ce sont des sels fondus à température ambiante, en fait, ils ont un point de fusion inférieur à 100°C. Ils sont caractérisés par une tension de vapeur très faible qui les rendent non volatiles, et une stabilité thermique très élevée. Ils sont des bons solvants pour différents types de solutés (organiques et inorganiques). Toutes ses caractéristiques font des liquides ioniques les composés stratégiques de la chimie verte [1].

1.2. Historique

Au milieu du 19^{ème} siècle, en préparant le toluène à partir du benzène et le monochlorométhane (réaction d'alkylation en présence d'acide de Lewis AlCl_3) qui donne le premier liquide ionique [2]. On l'appelait «l'huile rouge», sa structure n'est connue qu'après l'apparition de la RMN par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri et qui correspond au complexe intermédiaire de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'hepta dichloro aluminate [3] (voir **Figure 1.1.**).

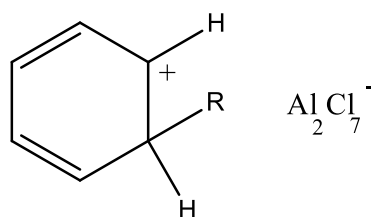


Figure 1.1. Structure du sel d'hepta dichloro aluminate.

C'est pendant la première guerre mondiale en 1914 et en cherchant de nouveaux explosifs que l'on assiste à la découverte du premier IL, le nitrate d'éthylammonium, par le chimiste Walden [4]. Ce n'est que deux décennies plus tard que le premier brevet sur des ILs de type ammonium paraît et revendique l'utilisation de ces sels comme un bon solvant de la cellulose nécessaire pour mener de nombreuses réactions (éthérifications, estérifications, etc...). La littérature décrit dans les années 1940 que l'utilisation d'halogénures d'alkylpyridinium mélangés avec du chlorure d'aluminium ou du bromure d'aluminium s'avère nécessaire pour le dépôt par électrolytique de l'aluminium [6]. En 1982 Wilkes et Hussey [5] ont développés des cations plus stables tels que les chloroaluminates de dialkylimidazolium. C'étaient les premiers modèles de liquide ionique d'un aspect liquide à

température ambiante (RTIL). A partir des années 90, les liquides ioniques font l'objet de nombreuses recherches dans les domaines académiques et industriels [7]. Une nouvelle génération de ILs a vu le jour avec le remplacement des anions chloroaluminates, très sensibles à l'humidité, par des anions souvent perfluorés. En 1992, les deux chercheurs Wilkes et Zaworotko ont synthétisés un IL de type imidazolium stable à l'air [8]. la gamme des ILs a été élargie en faisant varier la nature de l'anion: hexafluorophosphate (PF_6^-), éthanoate (CH_3CO_2^-), sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), bis(trifluorométhyl)sulfonylimide (NTf_2^-), etc...

Les sels de phosphonium et de pyrrolidinium ont été cités dans la littérature qu'ultérieurement [9]. Maintenant, les liquides ioniques sont utilisés dans plusieurs spécialités telles que; la synthèse organique [10], la catalyse [11], l'analyse [12], l'électrochimie [13], l'ingénierie [14], les procédés pour les matériaux [15], et la biologie [16]. L'examen approfondi de la littérature des ILs, montre clairement que les liquides ioniques à base d'imidazolium prennent le dessus sur le reste des autres familles des liquides ioniques étudiés.

1.3. Structure

Les forces électrostatiques sont les principales forces qui régissent les liaisons entre les différentes entités chimiques dans les liquides ioniques [17]. Comme cité dans les paragraphes précédents, les liquides ioniques sont des composés formés par des ions qui se lient par des forces coulombiennes, mais leurs structures ne dépendent pas seulement de ses forces, elles sont affectées par d'autres paramètres à savoir la taille des ions, la distribution de charge sur ses ions, les forces de Van-Der-Waals essentiellement présentes entre les chaînes alkyles non chargées et les liaisons Hydrogène [18]. D'autre part la structure du cation et de l'anion ainsi que la nature des forces qui les relient, affectent énormément les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques comme, la viscosité et la stabilité thermique [19]. Cela donne la possibilité de synthétiser des liquides ioniques sur mesure, en choisissant le cation et l'anion de façon à lui conférer les propriétés requises pour une application concrète [20]. Selon leurs structures, les liquides ioniques sont regroupés en trois familles: les liquides ioniques de première génération, de deuxième génération et les liquides ioniques à tâche spécifique ou de troisième génération [21] comme montre la **Figure 1.2.**

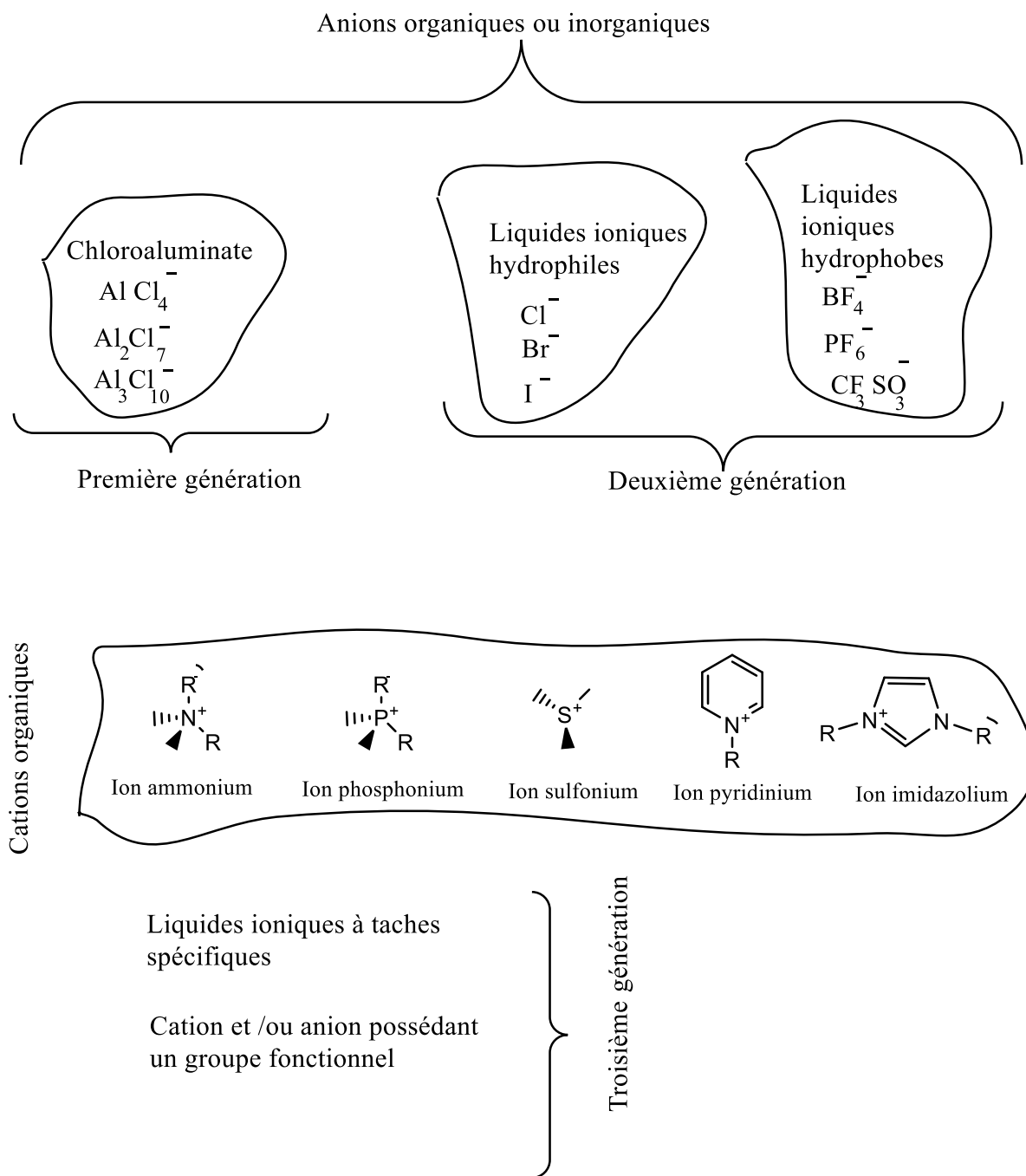
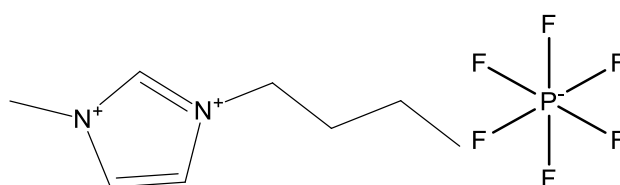


Figure 1.2. Représentation schématique des générations des liquides ioniques.

1.4. Nomenclature

Avec le nombre croissant des articles sur les liquides ioniques déjà publiés, une nomenclature pratique est requise. Bien que la plupart des liquides ioniques puissent tout simplement être identifiés en nommant les constituants cationiques et anioniques selon la nomenclature IUPAC [22], une approche de type abréviation serait utile. Malheureusement, à l'heure actuelle, les abréviations sont incohérentes. Les complications majeures proviennent du cation, puisque plusieurs abréviations ont été introduites. Comme le montre la **Figure 1.2**, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium a été identifié par plusieurs abréviations [23].



[bmim][PF₆], [BMI][PF₆], [BMIM][PF₆], [BuMIM][PF₆], [C₄-MIM][PF₆].

Figure 1.3. Abréviations de 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

Pour les abréviations en lettres, certaines complications surviennent lorsque d'autres imidazoles substitués et des groupes alkyles ou aralkyles sont utilisés. Pour identifier les liquides ioniques dérivés du 1-éthylimidazole et 1-propylimidazole, l'EIM et le PIM ont été utilisés respectivement. Malheureusement, ce n'est pas général et ne prend pas en compte le cas où un substituant ramifié est une partie de l'imidazole de départ. En outre, dans le cas du 1-pentylimidazole, l'abréviation sera la même chose que pour le 1-propylimidazole. L'abréviation la plus utilisée pour 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate est [C₄-MIM][PF₆], où C₄ représente le butyle et MIM représente le méthylimidazole. C'est le seul moyen très pratique pour nommer les liquides ioniques, et cela a été utilisé dans un certain nombre de cas [24]. Les liquides ioniques dérivés du 1-méthylimidazole sont les systèmes les plus largement utilisés, et cette partie dans les liquides ioniques a été abrégée en MIM. Cette abréviation peut être utilisée à la place de C₁IM. En suivant les mêmes principes, cette approche peut être utilisée pour abrégé des liquides ioniques plus compliqués comme le montre la **Figure 1.4**, lorsque des substituants ramifiés sont utilisés sur le cation imidazolium.

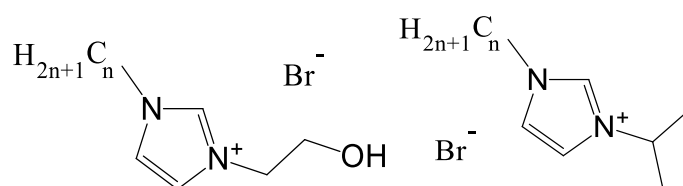
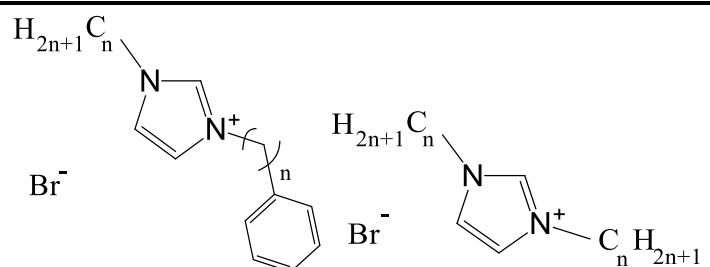


Figure 1.4. Exemples d'abrégations pour différents types de ILs: 1,3-disubstitué bromures d'imidazolium.

Les cations symétriques d'imidazolium peuvent être abrégés de la même manière. Il y a un nombre limité de travaux effectués sur des liquides ioniques qui ont un substituant en position 2 sur le cycle imidazolium (voir **Figure 1.5**). La pratique consiste à mettre la première lettre du substituant devant le MIM, quand $n = 1$. Par exemple, lorsque R et n sont des groupes méthyle, l'abréviation est MMIM.

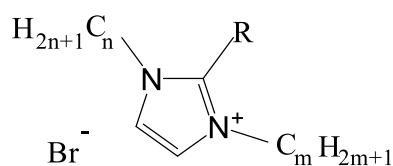


Figure 1.5. Abrégation de liquides ioniques à base de 1,2,3-tri substitués imidazolium.

Pour les liquides ioniques de types N-alkylpyridinium et N-alkylquinolinium, une approche similaire peut être utilisée (**Figure 1.6**). Les symboles Py et Qu représentent les groupements hétérocycliques, choisis par leurs premières lettres, et C_n représente le groupement alkyle.

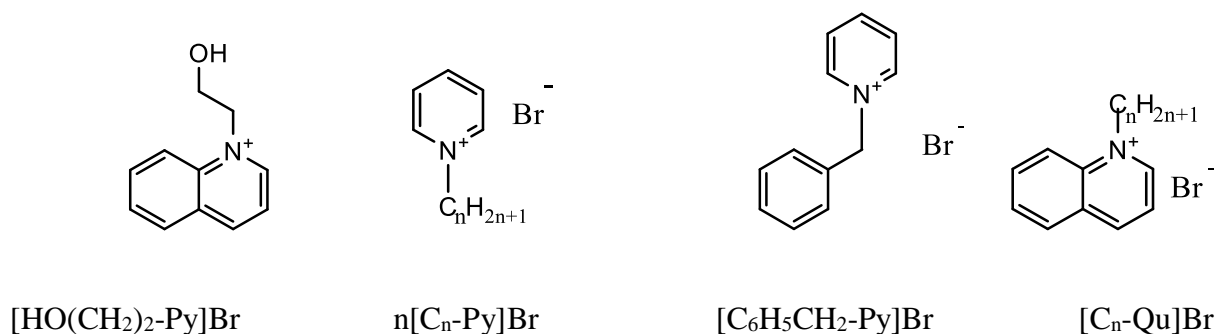


Figure 1.6. Structures et abréviations représentatives des bromures de pyridinium et de quinolinium N-substitués.

1.5. Synthèse

En général, il existe différentes méthodes pour synthétiser les liquides ioniques, et le choix de la bonne méthode dépend du type du liquide ionique visé. Plus précisément, étant donné que la plupart des cations formant les ILs sont généralement disponibles sous forme de sels d'halogénure, l'anion désiré et la disponibilité du composé précurseur sont dans la plupart du temps décisifs pour le choix de la méthode de synthèse appropriée. La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée par deux voies (**Figure 1.7**):

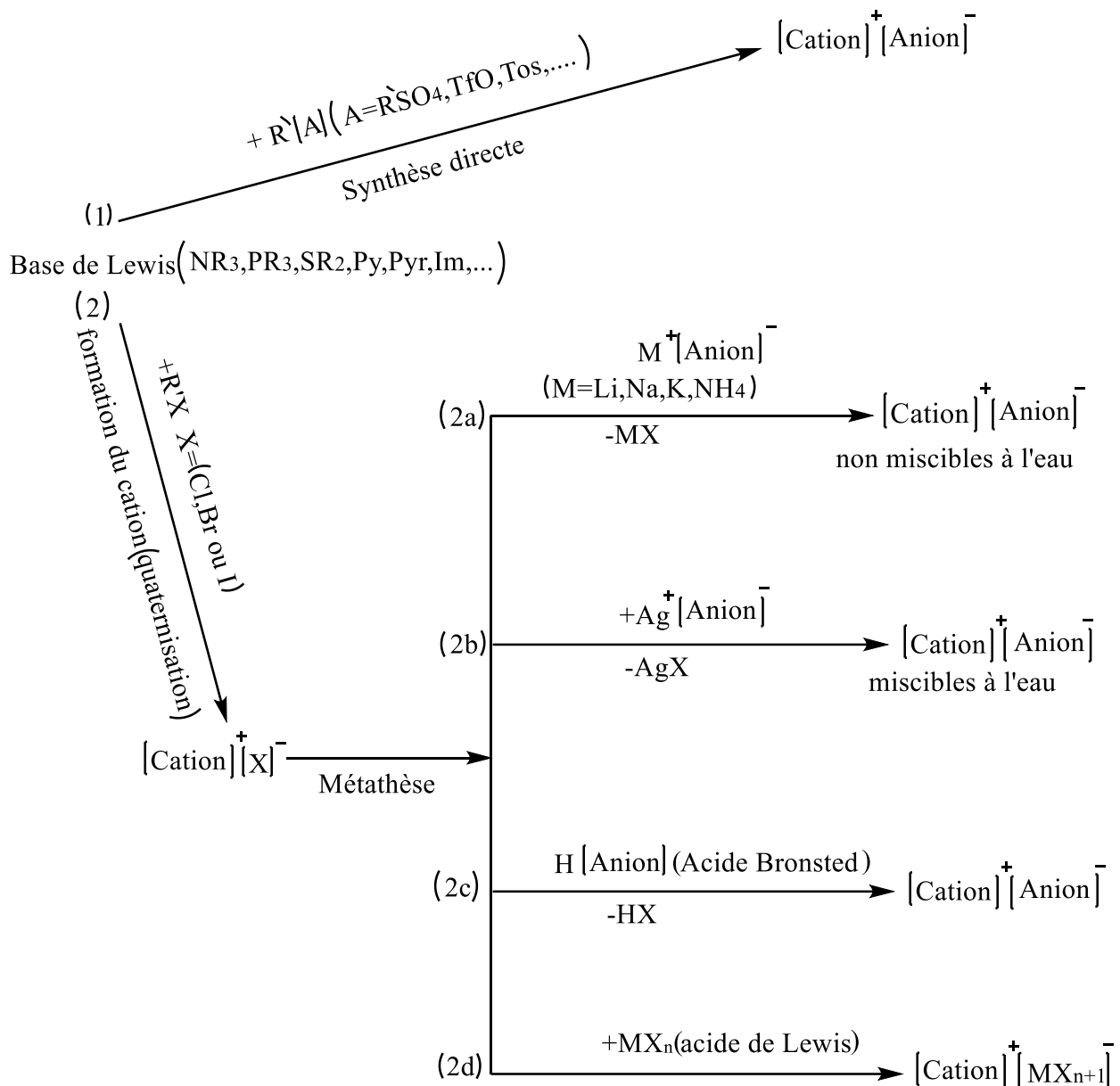


Figure 1.7. Les différentes voies de synthèse des ILs.

Une lecture de cette figure montre que:

- 1- La première réaction à une seule étape, dans laquelle les liquides ioniques désirés sont produits directement à partir de leurs précurseurs de départ, le cation et l'anion sont formés ensemble dans la même étape.
- 2- La seconde est une réaction à plusieurs étapes, où les ILs désirés sont synthétisés au moins par deux étapes réactionnelles, à savoir la synthèse du cation sous forme de sel

avec un anion facilement modifiable comme les halogénures (quaternisation, étape 1) et la réaction d'échange d'anions (métathèse, étape 2) [25].

1.6. Purification et pureté des ILs

La pureté des liquides ioniques est un paramètre très important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés affecte d'une façon remarquable les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Seddon et ses collègues [26] ont d'abord étudiés l'effet des impuretés, de l'eau, du chlorure et du Co-solvant sur les propriétés physiques des liquides ioniques.

La contamination par le chlorure augmente la viscosité du [BMIM⁺][BF₄⁻], tandis que l'eau ou un autre Co-solvant diminue la viscosité, elles affectent aussi d'une façon remarquable les performances des liquides ioniques lorsque ces derniers sont utilisés en tant qu'électrolytes pour les batteries, de larges quantités d'impuretés affectent le nombre de transport des espèces incluses dans le système [27].

D'une façon générale, les impuretés dans la préparation des liquides ioniques sont des traces d'eau, de solvants résiduels, les halogénures, les acides, les produits de départ n'ayant pas réagi ou les sels métalliques. De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour détecter la présence de ces impuretés dans le liquide ionique final. La spectroscopie RMN est utilisée par la plupart des groupes académiques [28], mais elle a une limite de détection d'environ 1 % en mole. La spectroscopie (IR), la spectrophotométrie (UV) et la spectrométrie de masse (SM) ont été également utilisées [29]. Ces méthodes, bien qu'elles soient très sensibles, sont soit coûteuses, soit peu convenables pour les analyses de routine.

L'un des meilleurs groupe de recherche dans le domaine des ILs, Holbrey et al. [30], cette équipe a développé une méthode colorimétrique pour évaluer la teneur en imidazoles dans les liquides ioniques à base des cations 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIM), tandis que Qin et al. [31] ont développés une méthode d'analyse par électrophorèse capillaire de zone pour la détermination des dérivés imidazole présents dans le chlorure d'ethylmethylimidazolium ([EMIM,Cl]). Pour la purification des matériaux classiques un grand nombre de méthodes sont disponibles, mais la purification des liquides ioniques est une tâche difficile. Afin d'obtenir des liquides ioniques de haute pureté, il est recommandé d'utiliser des matériaux de départ rigoureusement purifiés et si possible d'appliquer des

procédures de synthèse qui génèrent des sous-produits aussi faibles que possible ou permettent leur séparation facile des liquides ioniques formés [32].

1.7. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent un ensemble unique de propriétés physico-chimiques qui les rendent appropriées dans de nombreuses applications à tâches spécifiques. Cela revient à la nature du cation et de l'anion et au grand nombre de combinaison cation/anion. C'est pourquoi les liquides ioniques sont très souvent définis par le terme anglo-saxon de "Designer Solvents". Le fait de pouvoir ainsi moduler leurs propriétés, par un choix judicieux du cation et de l'anion, est un atout important. Ces propriétés physico-chimiques uniques, responsables de l'intérêt croissant pour les liquides ioniques, ont été abordées au cours des vingt-cinq dernières années, avec une grande variété d'applications, en particulier comme solvants "verts" pour les réactions chimiques [33], la catalyse [34], la synthèse chimique [35], la séparation dans les piles à combustible [36], des condensateurs à double couche [37], des cellules solaires [38], des procédés d'extraction [39], des lubrifiants avancés à haute température [40], cellules photo-électrochimiques [41] et galvanoplastie des métaux électropositifs [42]

Parmi les propriétés les plus importants de ces liquides ioniques, ci-après un aperçu détaillé pour chaque propriété:

1.7.1 Le point de fusion

Les liquides ioniques sont généralement définis comme des sels ayant un point de fusion inférieur à 100 ° C. La structure des liquides ioniques a un impact sur leurs propriétés physiques, les cations et les anions contribuent tous deux au point de fusion des liquides ioniques. D'après Holbrey et al. [43], les gros cations organiques avec de faible symétrie abaisseront le point de fusion car ils perturbent l'ordre efficace des ions dans le réseau cristallin. Ceci peut être observé dans le diagramme de point de fusion des liquides ioniques des cations dialkylimidazolium avec différentes longueurs de chaînes alkyles et l'hexafluorophosphate comme anion (voir **Figure 1.8**). Un deuxième groupe de Holbrey et al [44] ont montrés que le point de fusion diminue lorsque la taille et l'asymétrie du cation augmentent jusqu'à un certain point. Après cela, une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle augmente le point de fusion.

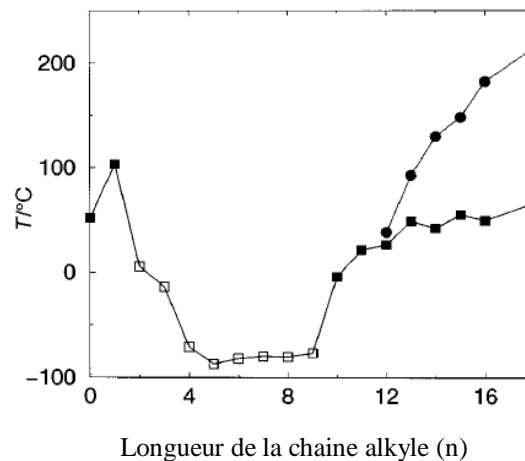


Figure 1.8. Diagramme de phase pour les liquides ioniques de 1-(C_nH_{2n+1})-3-méthylimidazolium [BF₄⁻] [42].

D'autre part; McFarlane et al. [45] ont montrés l'effet de symétrie sur les points de fusion des liquides ioniques dérivés de cations ammonium et pyrrolidinium. En fait si la substitution sur le cation présente une symétrie, le liquide ionique formé tend à être solide à température ambiante. Par contre, si cette substitution est asymétrique, le liquide ionique sera d'un aspect liquide à température ambiante.

1.7.2. Stabilité thermique

De nombreux liquides ioniques résistent à la décomposition thermique et conviennent donc aux applications à haute température [36]. Holbrey et al. [46] montrent que la stabilité thermique des liquides ioniques est directement liée à la nature des anions. Les liquides ioniques contenant plus d'anions nucléophiles et coordinants tels que les halogénures se décomposent à basse température. La température de décomposition des liquides ioniques dépend également du type de cations fonctionnalisés [46]. Ci-après un tableau représente l'influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la température de décomposition.

Tableau 1.1. Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la température de décomposition [46].

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
C ₁ mimTf ₂ N	444
C ₃ mimTf ₂ N	439
C ₄ mimTf ₂ N	427
C ₆ mimTf ₂ N	428
C ₈ mimTf ₂ N	425

La plupart des études qui ont été réalisées sur des liquides ioniques à base d'imidazolium, montrent que ces derniers sont, thermiquement, plus stables que les liquides ioniques à base de pyridinium et de tétraalkylammonium. Awad et ses collaborateurs [46] indiquent que la substitution du méthyle sur la position C₍₂₎ du cation imidazolium augmente la stabilité thermique qui due au remplacement de l'hydrogène acide. Cette partie présente l'un de mes objectifs dans la partie thermique qu'on va la discuter en détail.

1.7.3. Densité

La densité est l'une des propriétés physiques les plus importantes en génie des procédés, dans ce domaine et d'un point de vue d'ingénierie, les liquides ioniques ont, en générale, une densité plus importante que celle de l'eau à température ambiante en particulier les liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium qui ont une densité comprise entre (0,9 et 1,6 g.cm⁻³). Huddleston et al. [50] ont montrés que la densité d'un liquide ionique diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau ou la présence d'ions halogénures provoquent une diminution de la densité. D'autre part, l'encombrement des chaînes alkyles plus longues provoque une structure plus compactée d'une manière efficace, ce qui entraîne une diminution de la densité, tandis que les liquides ioniques avec des chaînes plus courtes sont plus efficaces [50] (voir **Figure 1.9**).

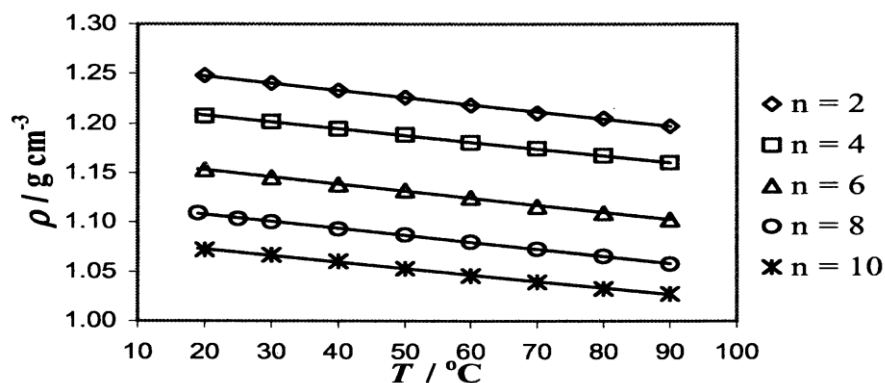


Figure 1.9. Densité de $[C_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ($n = 2-10$) en fonction de la température [51].

Cependant, Wilkes et al. [52] ont rapportés que la densité de certains liquides ioniques à base de phosphonium avec des anions différents est inférieure à celle de l'eau (voir la **Figure 1.10**). Cela montre également l'effet des anions sur la densité des liquides ioniques.

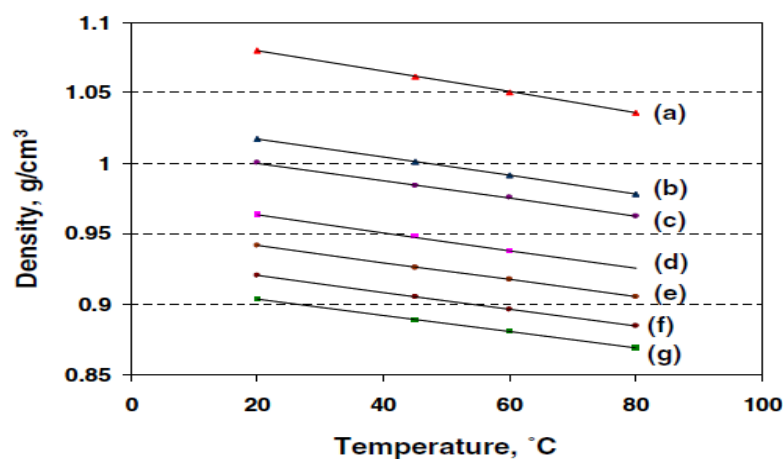


Figure 1.10. Densités de $[P\ C_6C_6C_6C_{14}]$ RTIL avec les anions: (a) NTf_2^- , (b) $[\text{Co}(\text{NCSe})_4]^-$, (c) bis-dicarbollylcobalt (III) (CoCB), (d) $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, (e) dithiomaleonitrile (DTMN), (f) le méthylxanthate (XAN) et (g) le dicyanamide $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ [52].

1.7.4. Viscosité

D'un point de vue thermo-physique, la compréhension de la viscosité des liquides ioniques est primordiale car cette dernière joue un rôle majeur dans les opérations d'agitation. En outre, la viscosité affecte également d'autres propriétés de transport telles que la diffusion. En général, les viscosités des liquides ioniques sont plus élevées que celles de l'eau et des solvants organiques courants, allant de 20 cP à 30000 cP [53]. Les interactions de type Van

der Waals et les liaisons hydrogène sont les paramètres clés qui maîtrisent la viscosité des liquides ioniques à température ambiante, et par conséquent, le choix des cations et des anions a une forte influence sur la viscosité des liquides ioniques. Bonhôte et al. [54] ont observé que pour le cation dialkyl-imidazolium, la viscosité diminuait avec les anions selon l'ordre suivant: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{NTf}_2^-$. D'autre part l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (cation imidazolium) implique une augmentation de la viscosité des liquides ionique (voir le **Tableau 1.2**) [55].

Tableau 1.2. viscosité de quelques liquides ioniques [55].

Liquide ionique	Viscosité (cP)
Hexafluorophosphate	450
Tetrafluoroborate	219
Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide	52
Tetrafluoroborate	67 (20°C)
Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide	37

L'un des pionniers dans le domaine des liquides ioniques explique que l'interaction des couples cation-anion, ainsi que la présence des impuretés affectent d'une façon remarquable la viscosité, c'est ce qui a constaté Seddon et al. [56] après avoir étudié les effets de l'eau, des ions chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique $[\text{BMIM}^+][\text{BF}_4^-]$.

1.7.5. Conductivité

D'un point de vue électrochimique, Bonhôte et al [54] montrent que la conductivité ionique (σ , $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) est régie par la mobilité des ions, la viscosité et du nombre de porteurs de charge, cette dépendance influe par le poids moléculaire, et la taille des ions. D'autre part, toute association d'ions entraîne une diminution de la conductivité ionique à travers le nombre décroissant d'ions mobiles disponibles. MacFarlane et al. [54] ont observé que pour un même anion (NTf_2^-) et différents cations, la conductivité diminue comme suit: 1-alkyl-3-methyl-imidazolium $>$ N,Ndialkyl-pyrrolidinium $>$ tetraalkyl-ammonium. En fait, ces auteurs expliquent que cette diminution dépend de la planéité du cœur cationique. La structure plane du cation imidazolium semble conférer une plus haute conductivité que l'arrangement tétraédrique d'un sel d'ammonium, alors que le pyrrolidinium adopte une géométrie et une conductivité intermédiaires. D'autres groupes [58] se sont intéressés à la variation de la longueur de la chaîne alkyle. Sun et al. [59] montrent que dans la famille des dialkyl-imidazolium, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne simultanément l'augmentation

de la viscosité et la diminution de la conductivité. En revanche, l'existence d'une corrélation simple entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité s'avère extrêmement délicate. [54] (voir **Tableau 1.3**).

Tableau 1.3. L'effet de la nature de l'anion et du cation sur la conductivité des liquides ioniques [61-62].

Sels de 1-butyl-3-méthyl imidazolium	
Anion IL	Conductivité (S/m)
BF ₄ ⁻	0,17
PF ₆ ⁻	0,14
Cl ⁻	Solide
Bis-(trifluorométhylsulfonyle) amidures	
Cation IL	Conductivité (S/m)
1-méthyl-3-méthyl imidazolium	0,84
1-éthyl-3-méthylimidazolium	0,88
1-éthyl-3-éthyl imidazolium	0,85
1-isobutyl-3-méthyl imidazolium	0,26

Parallèlement, au voisinage de la température ambiante, les liquides ioniques à faible viscosité montrent des conductivités électriques, jusqu'à 10^{-2} S/cm, ce qui augmente nettement avec les températures élevées, et se comparent bien avec les conductivités de certaines solutions d'électrolytes utilisées en électrochimie [63]. La stabilité électrochimique devient inhabituellement élevée, avec des fenêtres pouvant aller jusqu'à 5-6 V [64], cette conductivité des liquides ioniques permet des processus électrochimiques innovants.

1.7.6. Solubilité dans les autres solvants

1.7.6.1. Solubilité dans l'eau

Les liquides ioniques peuvent dissoudre les matières organiques, les substances inorganiques et les polymères. Les liquides ioniques sont de bons solvants dans de nombreuses réactions chimiques. La solubilité du liquide ionique est principalement liée aux propriétés structurelles des cations et des anions. Ainsi, la solubilité des liquides ioniques peut être ajustée en changeant l'alkyle des cations [65]. D'autre part, les anions affectent la solubilité des liquides ioniques. Il a été montré que l'eau est entièrement miscible avec [BMIM⁺][CF₃SO₃⁻], [BMIM⁺][CF₃CO₂⁻] et [BMIM⁺][C₃F₇CO₂⁻], par contre, avec le [BMIM⁺][PF₆⁻], [BMIM⁺][(CF₃SO₂)₂N⁻] forme un mélange à deux phases. La solubilité des liquides ioniques dans l'eau est un paramètre important qui détermine leur impact environnemental. La distribution des substances chimiques dans différents composants

environnementaux, la toxicité, la biodisponibilité et la bioaccumulation est directement liée à l'hydrophobicité ou lipophilicité du liquide ionique [66]. En outre, la solubilité aqueuse est également essentielle pour concevoir et développer des liquides ioniques pour les processus d'extraction liquide-eau, pour lesquels les liquides ioniques à faible solubilité aqueuse sont nécessaires [67]. Les solubilités aqueuses des liquides ioniques peuvent être mesurées par différentes méthodes expérimentales, par exemple spectroscopie UV, thermogravimétrie [68], titrage Karl-Fisher, spectrométrie de masse à ionisation par électrospray [69] et potentiométrie avec électrodes sélectives [71]. Les solubilités aqueuses sont caractérisées par un effet anionique très prononcé. Certains anions rendent les liquides ioniques totalement miscibles à l'eau à température ambiante, par ex. $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{OAc}^-]$ et $[\text{CF}_3\text{COO}^-]$. Les solubilités aqueuses des liquides ioniques hydrophobes peuvent être ajustées avec précision par les structures de cations. Par exemple, une chaîne alkyle plus longue rend généralement le liquide ionique moins soluble dans l'eau [72]. Lorsque les chaînes alkyles sur la position 1 des cations sont composés de moins de 6 atomes de carbone, la tendance des solubilités aqueuses est comme suit: $[\text{C}_n\text{MIM}^+][\text{NTf}_2^-] > [\text{C}_n\text{MPyr}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-] > [\text{C}_n\text{MPy}^+][\text{NTf}_2^-]$. Lorsque les chaînes atteignent 8 carbones, les solubilités de $[\text{C}_8\text{MIM}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_8\text{MPy}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_8\text{MPyr}^+][\text{NTf}_2^-]$ sont presque les mêmes, entre 1 et 3 mmol.L⁻¹ [73]. Chapeau et al. [68] indiquent que l'introduction d'un groupe méthyle supplémentaire à la position C₃ du cycle pyridinium réduit la solubilité, tandis que la présence de groupes hydroxyle ou un ester dans la chaîne alkyle latérale sur les cations augmente cette solubilité.

Tableau 1.4: Solubilité des ILs dans l'eau [74].

IL	Solubilité dans l'eau (%poids)
[BMIM] [PF ₆]	2.12±0.02
[BMMIM] [PF ₆]	1.6±0.2
[BMIM] [NTf ₂]	0.77±0.05
[BMMIM][NTf ₂]	0.61±0.03

1.7.6.2. Solubilité dans les solvants organiques

Des études sur la solubilité des ILs dans différents solvants montrent qu'en règle générale, les solvants organiques polaires sont plus miscibles avec les ILs que les solvants non polaires. Les ILs sont donc miscibles avec le dichlorométhane, l'acétonitrile, le THF, les cétones et les alcools à courtes chaînes [75]. Les hydrocarbures insaturés étant des substrats modèles de choix, de nombreuses études ont examiné leur comportement dans les ILs [77].

Ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les ILs que les alcanes [77].

Tableau 1.5. Solubilité des solvants organiques dans les ILs [78].

%wt	BMIMBF ₄	BMIMPF ₆	EMIMNTf ₂	BMIMNTf ₂
Benzène	29,3	29-35,5	37,4	39,5
Toluène	7,5	18,5	28,6	33,6
Cyclohexane	X	15,6	X	X
1-hexene	0,9	1,6	X	3,9
hexane	X	1,8	X	X

La solubilité des solvants organiques est fortement dépendante de la nature du IL [79]. D'autre part, la solubilité des hydrocarbures insaturés dans RMIMX (R= C_nH_{2n+1} et X=BF₄⁻, PF₆⁻ et NTf₂⁻) augmente quand la chaîne alkyle R est plus longue (quand n augmente) et/ou quand l'anion est plus volumineux (X : BF₄⁻ < PF₆⁻ < NTf₂⁻) [80].

Il faut également signaler que certains auteurs montrent que les mélanges ternaires présentent une forte chute de la solubilité des aromatiques en présence d'alcanes dans les ILs [80]. Notons que les ILs sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. Domańska et al. [78] indiquent que la solubilité des ILs dans les solvants organiques est un facteur important à prendre en compte mais très peu de travaux ont évalué ce paramètre. Une étude par équilibre liquide-liquide a évalué la solubilité de BMIMPF₆ dans certains hydrocarbures.

Tableau 1.6. Solubilité de BMIMPF₆ dans les hydrocarbures à 30°C [78].

Fraction molaire	Benzène	Toluène	Cyclohexane
BMIMPF ₆	0.66	0.44	0.06

1.7.7. Stabilité chimique

Les liquides ioniques sont, en général, des composés chimiquement stables à quelques exceptions comme les sels d'imidazoliums qui peuvent être - dans certaines conditions - à l'origine de certaines réactions parasites [81]. Par exemple, la présence d'eau génère les anions AlCl₄ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF₆⁻, l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde O₂PF₂⁻ et d'acide fluorhydrique dans le milieu. Thomazeau et al. [82] montrent que la réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position C₂ (pKa=21-24) connu pour se déprotoner en conditions

basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbènes. Certains ILs peuvent même se comporter comme des superacides. Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium, en sonochimie ou à hautes températures.

1.7.8. Toxicité et biodégradabilité

Les liquides ioniques sont considérés comme composés «vert» principalement en raison de leur pression de vapeur négligeable. Cette propriété ne suffit pas à elle seule à caractériser les liquides ioniques comme composés «vert». Un solvant vert idéal doit également être non toxique et ne pas rester longtemps dans la nature à cause de son caractère physico-chimique. Bien que les liquides ioniques puissent minimiser le risque de pollution de l'air en raison de leur pression de vapeur négligeable, ils présentent une solubilité significative dans l'eau comme cité auparavant [83]. Par conséquent, les études de toxicologie en milieu aqueux constituent un sujet important concernant la sécurité environnementale des liquides ioniques. Les propriétés qui en font de ces derniers candidats importants pour les applications industrielles, à savoir la stabilité chimique élevée, la stabilité thermique et la non-volatilité, provoquent des problèmes de dégradation et de persistance dans l'environnement. De nombreux rapports mettent en doute la désignation « produits verts » des liquides ioniques. Pham et al [84] ont remarqué que la toxicité des liquides ioniques imidazolium et pyridinium est due à la longueur de la chaîne alkyle. Il est bien connu que la modification des anions entraîne une modification des propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques. Cependant, aucune augmentation nette de la toxicité provoquée par les anions n'a pu être observée et la toxicité semblait être déterminée principalement par les composants cationiques [85]. Wells et al. [86] et Gathergood et al. [87] ont étudiés la biodégradabilité de liquides ioniques et Ils n'ont observés aucun signe de dégradation. A la lumière des résultats obtenus par ces auteurs, nous pouvons conclure que les liquides ioniques couramment utilisés ne sont pas facilement biodégradables. Cependant les liquides ioniques biodégradables peuvent être préparés par les modifications structurelles soigneuses. Les principaux facteurs importants dans la conception des composés biodégradables sont la présence de sites potentiels d'hydrolyse enzymatique (par exemple, les esters et les amides), l'introduction d'oxygène sous forme d'hydroxyle, d'aldéhyde ou de groupe carboxylique et la présence de cycles phényle, qui représentent des sites possibles d'attaque par des oxygénases[88].

Références

- [1] Freemantle, M. (2010). *An introduction to ionic liquids*. Royal Society of chemistry.
- [2] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [3] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [4] Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 1800.
- [5] Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150.
- [6] Wilkes, J. S., & Hussey, C. L. (1982). *Selection of cations for ambient temperature chloroaluminate molten salts using MNDO molecular orbital calculations* (No. FJSRL-TR-82-0002). FRANK J SEILER RESEARCH LAB UNITED STATES AIR FORCE ACADEMY CO.
- [7] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational spectroscopy of ionic liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.
- [8] Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965-967.
- [9] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). Ionic liquids. *Clean products and processes*, 1(4), 223-236.
- [10] Baudequin, C., Baudoux, J., Levillain, J., Cahard, D., Gaumont, A. C., & Plaquevent, J. C. (2003). Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges. *Tetrahedron: Asymmetry*, 14(20), 3081-3093.
- [11] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.
- [12] Pandey, S. (2006). Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica chimica acta*, 556(1), 38-45.
- [13] MacFarlane, D. R., Golding, J., Forsyth, S., Forsyth, M., & Deacon, G. B. (2001). Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chemical communications*, (16), 1430-1431.
- [14] Freemantle, M. (2003). BASF's smart ionic liquid. *Chemical & Engineering News*, 81(13), 9-9.
- [15] Welton, T. (2015). Solvents and sustainable chemistry. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471(2183), 20150502.
- [16] Wahlström, R. M., & Suurnäkki, A. (2015). Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic polysaccharides in the presence of ionic liquids. *Green Chemistry*, 17(2), 694-714.
- [17] Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68(4).
- [18] Greaves, T. L., Weerawardena, A., Fong, C., Krodziewska, I., & Drummond, C. J. (2006). Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45), 22479-22487.
- [19] Hapiot, P., & Lagrost, C. (2008). Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical Reviews*, 108(7), 2238-2264.
- [20] Sanchez, C., Boissiere, C., Grosso, D., Laberty, C., & Nicole, L. (2008). Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chemistry of materials*, 20(3), 682-737.
- [21] Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., ... & Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831-834.
- [22] Stark, A., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [23] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [24] Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., & Scrosati, B. (2011). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 129-137).
- [25] Martínez-Palou, R. (2010). Microwave-assisted synthesis using ionic liquids. *Molecular diversity*, 14(1), 3-25.

- [26] Francisco, M., van den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2013). Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie international edition*, 52(11), 3074-3085.
- [27] Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry—A European Journal*, 8(16), 3671-3677.
- [28] Fedorov, M. V., & Kornyshev, A. A. (2014). Ionic liquids at electrified interfaces. *Chemical reviews*, 114(5), 2978-3036.
- [29] Armstrong, D. W., Zhang, L. K., He, L., & Gross, M. L. (2001). Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 73(15), 3679-3686.
- [30] 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.
- [31] Qin, W., Wei, H., & Li, S. F. Y. (2002). Separation of ionic liquid cations and related imidazole derivatives by α -cyclodextrin modified capillary zone electrophoresis. *Analyst*, 127(4), 490-493.
- [32] Clare, B., Sirwardana, A., & MacFarlane, D. R. (2009). Synthesis, purification and characterization of ionic liquids. In *Ionic liquids* (pp. 1-40). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [33] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green chemistry. *Frontiers*, 640.
- [34] Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination chemistry reviews*, 248(21-24), 2459-2477.
- [35] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- [36] MacFarlane, D. R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J. M., Howlett, P. C., Elliott, G. D., ...& Angell, C. A. (2014). Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 232-250.
- [37] Ue, M., Takeda, M., Toriumi, A., Kominato, A., Hagiwara, R., & Ito, Y. (2003). Application of low-viscosity ionic liquid to the electrolyte of double-layer capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(4), A499-A502.
- [38] Wang, P., Wenger, B., Humphry-Baker, R., Moser, J. E., Teuscher, J., Kántlechner, W., ...& Grätzel, M. (2005). Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic solar cells based on binary ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(18), 6850-6856.
- [39] Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatoski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chemical Communications*, (16), 1765-1766.
- [40] Bermúdez, M. D., Jiménez, A. E., Sanes, J., & Carrión, F. J. (2009). Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules*, 14(8), 2888-2908.
- [41] Ohno, H. (Ed.). (2005). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons.
- [42] Abbott, A. P., Frisch, G., & Ryder, K. S. (2013). Electroplating using ionic liquids. *Annual Review of Materials Research*, 43, 335-358.
- [43] Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133-2140.
- [44] Gordon, C. M., Holbrey, J. D., Kennedy, A. R., & Seddon, K. R. (1998). Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *Journal of Materials Chemistry*, 8(12), 2627-2636.
- [45] McFarlane, D. R., Sun, J., Golding, J., Meakin, P., & Forsyth, M. (2000). High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochimica Acta*, 45(8-9), 1271-1278.
- [46] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Reddy, R. G., & Rogers, R. D. (2003). Heat capacities of ionic liquids and their applications as thermal fluids.
- [47] Tsuzuki, S., Tokuda, H., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2005). Magnitude and directionality of interaction in ion pairs of ionic liquids: Relationship with ionic conductivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(34), 16474-16481.
- [48] Jobin, É. (2009). *Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non* (Doctoral dissertation, Strasbourg)..
- [49] 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.

- [50]Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazoliumcation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [51]Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2002). Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids.
- [52]Del Sesto, R. E., Corley, C., Robertson, A., & Wilkes, J. S. (2005). Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10), 2536-2542.
- [53]Marsh, K. N., Boxall, J. A., & Lichtenthaler, R. (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid phase equilibria*, 219(1), 93-98.
- [54]Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [55]Poole, C. F., & Poole, S. K. (2010). Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2268-2286.
- [56]Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and applied chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- [57]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.
- [58]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.
- [59]Sun, X., Luo, H., & Dai, S. (2012). Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle. *Chemical reviews*, 112(4), 2100-2128.
- [60]Every, H. A., Bishop, A. G., MacFarlane, D. R., Orädd, G., & Forsyth, M. (2004). Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids. *Physical chemistry chemical physics*, 6(8), 1758-1765.
- [61]Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21), 3772-3789.
- [62]Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [63]Doyle, M., Choi, S. K., & Proulx, G. (2000). High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(1), 34-37.
- [64]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.
- [65]Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazoliumcation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [66]Freire, M. G., Neves, C. M., Carvalho, P. J., Gardas, R. L., Fernandes, A. M., Marrucho, I. M., ... & Coutinho, J. A. (2007). Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(45), 13082-13089.
- [67]Crosthwaite, J. M., Aki, S. N., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2004). Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(16), 5113-5119.
- [68]Chapeaux, A., Simoni, L. D., Stadtherr, M. A., & Brennecke, J. F. (2007). Liquid phase behavior of ionic liquids with water and 1-octanol and modeling of 1-octanol/water partition coefficients. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), 2462-2467.
- [69]Miller, F. A., & Wilkins, C. H. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical chemistry*, 24(8), 1253-1294.
- [70]Freire, M. G., Neves, C. M., Ventura, S. P., Pratas, M. J., Marrucho, I. M., Oliveira, J., ... & Fernandes, A. M. (2010). Solubility of non-aromatic ionic liquids in water and correlation using a QSPR approach. *Fluid phase equilibria*, 294(1-2), 234-240.

- [71] Shvedene, N. V., Borovskaya, S. V., Sviridov, V. V., Ismailova, E. R., & Pletnev, I. V. (2005). Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(2), 427-430.
- [72] Abraham, M. H., Zissimos, A. M., Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Rogers, R. D., & Acree, W. E. (2003). Some novel liquid partitioning systems: water- ionic liquids and aqueous biphasic systems. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(3), 413-418.
- [73] Freire, M. G., Carvalho, P. J., Gardas, R. L., Marrucho, I. M., Santos, L. M., & Coutinho, J. A. (2008). Mutual solubilities of water and the [C_nmim][Tf₂N] hydrophobic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(6), 1604-1610.
- [74] Shvedene, N. V., Borovskaya, S. V., Sviridov, V. V., Ismailova, E. R., & Pletnev, I. V. (2005). Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 381(2), 427-430.
- [75] Aki, S. N., Brennecke, J. F., & Samanta, A. (2001). How polar are room-temperature ionic liquids?. *Chemical Communications*, (5), 413-414.
- [76] Ratti, R. (2014). Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis. *Advances in Chemistry*, 2014.
- [77] Hanke, C. G., Johansson, A., Harper, J. B., & Lynden-Bell, R. M. (2003). Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical physics letters*, 374(1-2), 85-90.
- [78] Domańska, U., & Marciniak, A. (2003). Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(3), 451-456.
- [79] Abildskov, J., Ellegaard, M. D., & O'Connell, J. P. (2010). Phase behavior of mixtures of ionic liquids and organic solvents. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(2), 833-845.
- [80] Selvan, M. S., McKinley, M. D., Dubois, R. H., & Atwood, J. L. (2000). Liquid- liquid equilibria for toluene+ heptane+ 1-ethyl-3-methylimidazolium triiodide and toluene+ heptane+ 1-butyl-3-methylimidazolium triiodide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(5), 841-845.
- [81] Ye, Y., & Elabd, Y. A. (2011). Relative chemical stability of imidazolium-based alkaline anion exchange polymerized ionic liquids. *Macromolecules*, 44(21), 8494-8503.
- [82] Thomazeau, C., Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Luts, S., & Gilbert, B. (2003). Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 125(18), 5264-5265.
- [83] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 150-180.
- [84] Pham, T. P. T., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water research*, 44(2), 352-372..
- [85] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [86] Wells, A. S., & Coombe, V. T. (2006). On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids. *Organic Process Research & Development*, 10(4), 794-798.
- [87] Gathergood, N., Scammells, P. J., & Garcia, M. T. (2006). Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids. *Green Chemistry*, 8(2), 156-160.
- [88] Gathergood, N., Garcia, M. T., & Scammells, P. J. (2004). Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 6(3), 166-175.

Chapitre 2

2.1. Introduction

La spectroscopie vibrationnelle est considérée comme un outil puissant pour caractériser les liquides ioniques, cette importante technique a connu une augmentation rapide via le nombre de publications à partir des années 1990. L'analyse des propriétés spectroscopiques à savoir les deux techniques Raman et FT-IR/ATR (la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier/ La réflectance totale atténuée) fournit des informations utiles sur les interactions moléculaires dans les liquides ioniques et les différentes conformations, ainsi que le mécanisme d'interaction entre le couple cation-anion mis en jeu [1].

Cette partie fera l'objet du chapitre II où nous sommes intéressés à une analyse vibrationnelle spectroscopiques des liquides ioniques, par les deux techniques Raman et FT-IR/ATR dans des gammes de fréquences comprises entre [45---4000] cm^{-1} et [600---4000] cm^{-1} respectivement. Nous présentons une synthèse bibliographique des différents travaux spectroscopiques des pionniers dans ce domaine.

2.2. L'analyse des propriétés spectroscopiques

2.2.1. Examen de la littérature

Les cations à base de 1-alkyl-3-méthylimidazolium sont les cations les plus étudiés dans la famille des liquides ioniques d'un point de vue spectroscopique. Dans ce chapitre, on va jeter la lumière sur quelques études concernant le cation imidazolium et les attributions des fréquences de vibration.

Une des premières analyses en spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman) sur les ILs a été effectuée en 2005 par Herstedt et al [2] sur le conformère de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$, où ils ont aboutis aux résultats affichés dans le **Tableau 2.1.** et l'attribution des bandes aux vibrations sont indiqué dans la **Figure 2.1.**

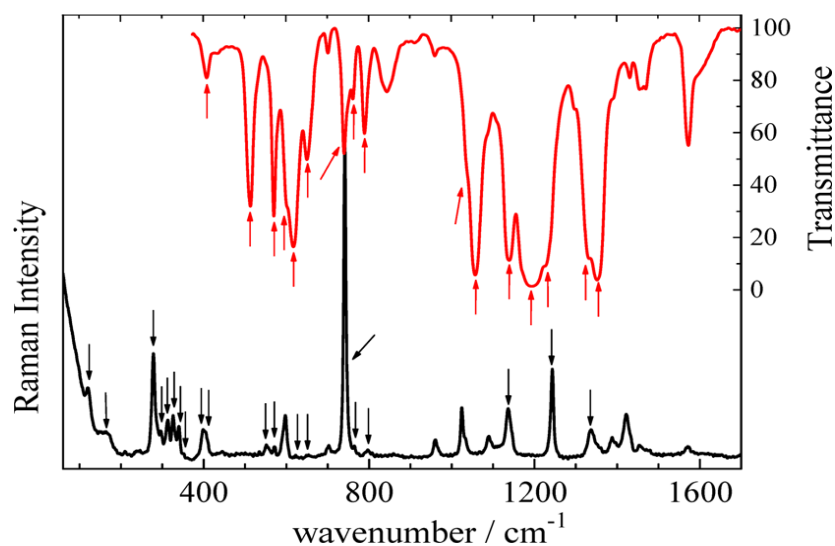


Figure 2.1. Spectres IR (haut) et Raman (bas) de IL $[C_2C_1im][NTf_2^-]$. Les modes normaux et les attributions de $[NTf_2^-]$ sont indiqués par des flèches [3].

Une étude approfondie du **tableau 2.1.** montre que l'anion $[NTf_2^-]$ présente des modes spéciales de vibrations dans la gamme $120-400\text{ cm}^{-1}$, d'autre part, chaque mode caractérise une vibration structurale à savoir Cis ou Trans.

Tableau 2.1. Fréquences vibratoires de certains anions fluorés couramment utilisés dans les liquides ioniques [3].

$[NTf_2^-]$			$[N(SO_2F)_2^-]$			$[CF_3SO_3^-]$		
IR	Raman		IR	Raman		IR	Raman	
	120	t(CF ₃)		291	$\tau(SO_2F)$		210	$\rho(CF_3)$
	165			326	$\delta_{op}(SO_2F)$		312	
	278	$\rho(CF_3)$		359	$\delta_{op}(SO_2F)$		348	$\rho(SO_3)$
	297		454	456	$\delta_{sci}(SOF) + \delta(OSNSO)$	518	518	$\delta_{as}(SO_3)$
	313	$\rho(SO_2)$	482	482	$\delta_{sci}(SOF) + \delta_{op}(SO_2F)$	573	573	$\delta_{as}(CF_3)$
	326	$\rho(SO_2)$	524	524	$\delta_{sci}(SO_2) + \nu(SF)$	638	640	$\delta_s(SO_3)$
	340	$\tau(SO_2)$	572	568	$\delta_{ip}(O_2SNSO_2) + \nu(SF) + \delta_{ip}(SO_2F)$	755	755	$\delta_s(CF_3)$
	351	$\tau(SO_2)$	725	727	$\delta_{sci}(SO_2) + \nu(SF) + \delta_{sci}(SNS)$	1031	1034	$\nu_s(SO_3)$
	397	$\omega(SO_2)$	831	831	$\nu(SF) + \rho(SO_2) + \nu_s(SNS)$	1162	1167	$\nu_{as}(CF_3)$
408	404	$\omega(SO_2)$	1218	1217	$\nu_s(SO_2)$	1225	1226	$\rho(SO_3)$
514			1365	1361	$\nu_{as}(SO_2)$	1261	1259	$\delta_{as}(SO_3)$
	551	$s(SO_2)$	1383	1380	$\nu_{as}(SO_2)$	1281	1281	$\nu_{as}(SO_3)$
571	571	a(CF ₃)		1388	$\nu_{as}(SO_2)$			
602	590	a _{ip} (SO ₂)						
619	623	a _{op} (SO ₂)						
651	650	(SNS)						
741	741	$s(SNS)$						
762	764	$s(SNS)$						

790	796	(CS)						
1058								
1139	1136	$\nu_{s,ip}(\text{SO}_2)$						
1195								
1231								
	1243	$\nu_s(\text{CF}_3)$						
1333	1337	$\nu_{a,op}(\text{SO}_2)$						
1352	1353							

Les valeurs en (cm^{-1}) correspondent aux fréquences observées dans les spectres IR et Raman à température ambiante pour les liquides ioniques avec le cation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}^+]$ pour les anions $[\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-]$ et le cation $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}^+]$ pour $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$.

ν , élongation ; δ , déformation; δ_{sci} , ciseaux; ω , agitation; τ , torsion; ρ , balancement; s, symétrique; as, antisymétrique; ip, dans le plan; et op, hors du plan.

C'est en 2006 que Heimer et al. [4] publièrent leurs résultats dans Journal of Molecular Liquids ou ils confirmèrent des résultats précédents publiés par Talaty et al. [5] concernant les spectres Raman et infrarouge d'une série de liquides ioniques de tétrafluoroborate de 1-alkyl-3-méthylimidazolium à l'aide des méthodes théoriques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de RHF avec les bases 6-311+ G (2d, p). Les calculs B3LYP (DFT) et RHF reproduisent les spectres de vibration du tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, de 1-propyl-3-méthylimidazolium et de 1-butyl-3-méthylimidazolium en utilisant des facteurs de correction de 0.963-0.967 (DFT) et 0.913-0.916 (RHF). Ces chercheurs ont montré que les modifications conformationnelles théoriques (DFT) des chaînes latérales alkyle dans les liquides ioniques 1-alkyl-3-méthyl tétrafluoroborate n'ont qu'un effet limité sur les vibrations théoriques en phase gazeuse. Par ailleurs les structures moléculaires en phase gazeuse des paires d'ions $[\text{C}_{2-4}\text{mim}^+][\text{BF}_4^-]$ suggèrent des interactions de liaison hydrogène entre les atomes de fluor de l'anion $[\text{BF}_4^-]$ et l'hydrogène de l'atome C_2 sur le cycle imidazolium. Alors que les interactions supplémentaires sont observées entre les atomes $[\text{BF}_4^-]$ et H sur les chaînes latérales alkyles adjacentes dans toutes les structures polymorphes.

Le japonais Kenta Fujii et ces collègues [6] de l'université de Yamaguchi ont pu conclure qu'un équilibre conformationnel est établi entre les conformères C_1 et C_2 de $[\text{NTf}_2^-]$ dans le liquide ionique ($[\text{EIM}][\text{NTf}_2^-]$) et que le conformère C_2 est plus favorable que celui C_1 . La structure du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NTf_2^-) à l'état liquide a été étudiée par

spectroscopie Raman et calculs DFT. Les spectres Raman du 1-éthyl-3-méthylimidazolium montrent des bandes relativement fortes du $[\text{NTf}_2^-]$ à environ 398 et 407 cm^{-1} . Il est intéressant de noter que la bande de 407 cm^{-1} , par rapport à celle de 398 cm^{-1} , est sensiblement intensifiée avec l'élévation de la température, ce qui suggère qu'un équilibre est établi entre les conformères de $[\text{NTf}_2^-]$ à l'état liquide. Selon des calculs DFT suivis par analyses de fréquence normale, et d'un point de vue énergétique, deux conformères de symétrie C_2 et C_1 , respectivement, constituent des minima globaux et locaux, avec une différence d'énergie de 2,2 à 3,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En outre, d'un point de vue spectral, la vibration du SO_2 apparaît à 396 et 430 cm^{-1} pour le conformère C_1 et à 387 et 402 cm^{-1} pour le C_2 . Les spectres Raman observés sur la plage 380–440 cm^{-1} ont été déconvolués pour extraire des bandes intrinsèques de conformères $[\text{NTf}_2^-]$ et l'enthalpie du changement de conformation de C_2 à C_1 a été évaluée. La valeur d'enthalpie est en bon accord avec celle obtenue par des calculs théoriques. Ces auteurs concluent qu'un équilibre conformationnel est établi entre les conformères C_1 et C_2 de $[\text{NTf}_2^-]$ dans l'([IME][NTf_2^-]) liquide, et que le conformère C_2 est plus favorable que celui C_1 . En 2007, et dans le même cadre, Berg et al [7] ont fait une étude sur les équilibres conformationnels des liquides ioniques à base d'imidazolium formés par des cations $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}^+]$ et des anions $[\text{NTf}_2^-]$ en appliquant la spectroscopie Raman en combinaison avec des études théoriques à savoir la méthode DFT/B3LYP avec les bases 6-31+ G (d,p), et ont conclu que l'existence de mélanges de conformères de faible symétrie perturbent le processus de cristallisation.

Dans le même but, et par l'application d'une nouvelle théorie de la structure électronique, appelée la théorie de perturbation de Møller-Plesset, en parallèle des deux techniques vibrationnelles expérimentales (FT-IR et Raman), Dhupal, en 2007 [8], a étudié les interactions moléculaires dans le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide nommé $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{NTf}_2^-]$ à une température ambiante. Cette combinaison entre l'expérimentale et la théorie a montré la présence des différents conformères d'une paire cation-anion en fonction de leurs interactions moléculaires. Plus tard, le même auteur a confirmé avec d'autres chercheurs [9] que les interactions fortes type $C_2\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ entre l'atome d'hydrogène acide du cycle imidazole du cation et l'atome d'azote de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ sont des paramètres qui influencent les énergies du système ainsi que les différentes positions de l'anion envers le cation.

De son côté, notre collaborateur Kiefer et al. [10] ont étudié le caractère vibrationnel de deux liquides ioniques à température ambiante avec le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium [EMIM⁺] et les anions respectifs bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [NTf₂⁻] et éthylsulfate [EtOSO₃⁻], en particulier, les spectres infrarouges (IR) à réflexion totale atténuée (ATR) ainsi que les spectres Raman dans la plage spectrale de 500 à 3500 cm⁻¹, et ont montrés que la région d'étirement du CH autour de 3000 cm⁻¹ domine dans les spectres Raman, tandis qu'elle est remarquablement faible dans les spectres IR. Enfin, ils ont comparés les résultats obtenus avec le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [EMIM⁺][NTf₂⁻] aux études antérieures sur des ions simples disponibles dans la littérature, cette comparaison montre un bon accord.

En 2007 Lassègues et al [11] ont fait une étude spectrale théorique et expérimentale dans le Raman pour une meilleure compréhension de l'isomérisation conformationnelle du [C₂C₁im⁺] couplé avec [NTf₂⁻] en fonction de la température. Les bandes caractéristiques Raman des conformères [C₂C₁im⁺] planaires (p) et non planaires (np) sont identifiées à l'aide du sel de référence [C₂C₁im⁺][Br⁻]. Il est confirmé que le conformère anionique de symétrie Trans (C₂) est plus stable que le Cis (C₁) de 4,5 ± 0,2 kJ/mol. Ces auteurs ont confirmé qu'à la température ambiante, la population d'anions Trans (C₂) et de cations np est respectivement de 75 ± 2% et 87 ± 4%. Le refroidissement rapide éteint une phase vitreuse métastable composée principalement de conformères d'anions C₂ et de conformères de cation p, alors que le refroidissement lent donne une phase cristalline composée de conformères d'anion C₁ et de conformères de cation np.

Dans un article publié en 2008, l'un des pionniers dans ce domaine, Holomb et al [12], étudièrent les propriétés du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([BMIM⁺][BF₄⁻]) par infrarouge (IR), Raman et par des calculs théoriques. Ce groupe confirme la coexistence d'au moins quatre conformères [BMIM⁺] (GG, GA, TA et AA) (voir la **Figure 2.2.**) à une température ambiante. La dépendance de ces conformères en fonction de la température a été également étudiée par ce groupe.

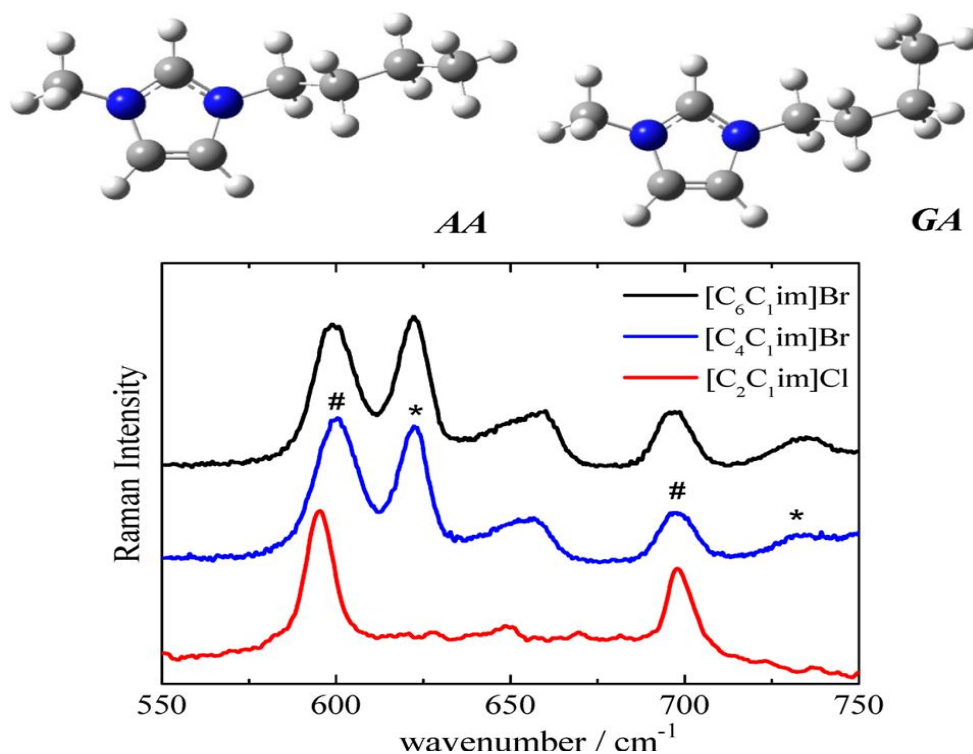


Figure 2.2. Spectres Raman de $[C_4C_1IM^+][Br^-]$ (bleu) et $[C_6C_1IM^+][Br^-]$ (noir) en phase liquide à température ambiante. le spectre Raman de $[C_2C_1IM][Cl^-]$ (rouge) à $T = 360$ K. Les bandes marquées * (620 et 735 cm^{-1} en $[C_4C_1IM][Br^-]$) caractérisent le conformère AA; des bandes marquées # (600 et 697 cm^{-1} dans $[C_4C_1IM][Br^-]$) caractérisent le conformère GA. Des structures optimisées de conformère AA et GA sont présentées [3].

D'autres résultats similaires ont été obtenus par Tsuzuki et son équipe [13] sur le cation à base d'imidazolium type $[BMIM^+]$ couplé avec le chlorure $[Cl^-]$. Les énergies relatives calculées pour les rotamères TT, GT et G'T d'un cation $[BMIM^+]$ isolé par la méthode CCSD (T) / cc-pVTZ sont respectivement de $0,0$ $-0,02$ et de $-0,50$ kcal / mol. Le contact étroit d'un anion $[Cl^-]$ avec le C_2-H de l'imidazolium augmente considérablement la stabilité relative du rotamère GT. Les énergies relatives estimées pour les trois rotamères du complexe $[BMIM^+][Cl^-]$, dans lesquels l'anion $[Cl^-]$ existe près de C_2-H , sont respectivement $0,0$, $-1,61$ et $-0,25$ kcal / mol. Le groupe C_2-H du rotamère GT a une charge positive plus grande que celle des rotamères TT et G'T. Le contact d'un anion $[Br^-]$ sur le C_2-H stabilise également le rotamère GT. Les effets anioniques suggèrent que le rotamère GT est le plus stable dans les liquides ioniques. La charge positive sur le cycle d'imidazolium ne modifie pas en grande partie les énergies conformationnelles. Les énergies relatives estimées pour les trois rotamères du N-butylimidazole ($0,0$, $-0,29$ et $-0,75$ kcal / mol, respectivement) ne diffèrent pas beaucoup de celles du $[bmim^+]$ isolé. Le potentiel de torsion calculé par la méthode

MP2/cc-pvTZ pour la liaison $C_{im}-N_{im}-C-C$ a un minimum lorsque l'angle de torsion est proche de 90° . La conformation coplanaire n'est pas une structure stable. D'un point de vue de stabilité la hauteur de barrière de torsion calculée entre les deux conformères non planaires est inférieure à 1kcal / mol. D'autre part; Endo et Nishikawa [14] ont trouvé deux isomères (symétrique et asymétrique) du cation 1-isopropyl-3-méthylimidazolium dans les liquides ioniques $[iC_3C_1im^+][Br^-]$ et $[iC_3C_1im^+][I^-]$. Les bandes Raman considérées comme des signatures de la conformation symétrique de $[iC_3C_1im^+]$ se retrouvent à ~ 315 et 688 cm^{-1} et pour la conformation asymétrique à ~ 340 et 699 cm^{-1} . La configuration spectrale des spectres Raman des liquides ioniques peut devenir très différente après la transition de phase lorsque certaines bandes caractérisant le mélange de conformères dans la phase liquide sont absentes dans la phase cristalline.

Dans une autre étude et pour bien comprendre l'effet des liaisons hydrogène dans les liquides ionique de la même famille, Lassègues et son équipe [15] ont étudié des liquides ioniques composés de cations d'imidazolium substitués par un alkyle et d'anions faiblement coordonnant tels que le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $[NTf_2^-]$, ces auteurs ont conclu que les vibrations d'étirement des groupes CH du noyau imidazole s'interagissent par résonance de Fermi avec les harmoniques et la combinaison de deux vibrations d'anneau dans le plan [15]. Cette nouvelle affectation basée sur des substitutions isotopiques et des calculs de fréquence anharmonique pour les cations en phase gazeuse, ce qui implique que ces cations imidazolium n'établissent pas de liaison hydrogène forte et directionnelle avec l'anion correspondant.

En 2010 Noack et al. [16] ont confirmé que la méthylation de la position C_2 des liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium perturbe l'interaction prédominante des liaisons hydrogène entre le cation et l'anion, ce qui entraîne des modifications inattendues des propriétés physicochimiques, ces auteurs ont trouvé que la viscosité du $[C_2C_1C_1Im^+][NTf_2^-]$, par exemple, était environ trois fois supérieure à celle du $[C_2C_1Im^+][NTf_2^-]$. Afin d'expliquer les changements macroscopiques lors de la méthylation, le même groupe a étudié le comportement vibrationnelle et structurelle des sels $[C_2C_1Im^+]$, $[C_2C_1C_1Im^+]$, $[C_4C_1Im^+]$ et $[C_4C_1C_1Im^+]$ contenant l'anion $[NTf_2^-]$ au moyen de l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), Raman et de la RMN du ^{13}C et la RMN du proton 1H visant une meilleure compréhension microscopique de l'interaction cation-anion. Leurs résultats spectroscopiques déduisent des changements de densité électronique conduisant à des changements de la

position et de la force des interactions interioniques et à une réduction des variations de configuration. Les deux phénomènes sont représentés au niveau macroscopique par la viscosité et le point de fusion. Par conséquent, les changements au niveau macroscopique expriment clairement des altérations moléculaires qui peuvent être observées à l'aide de méthodes spectroscopiques telles que Raman, IR et RMN (voir la **Figure 2.3**).

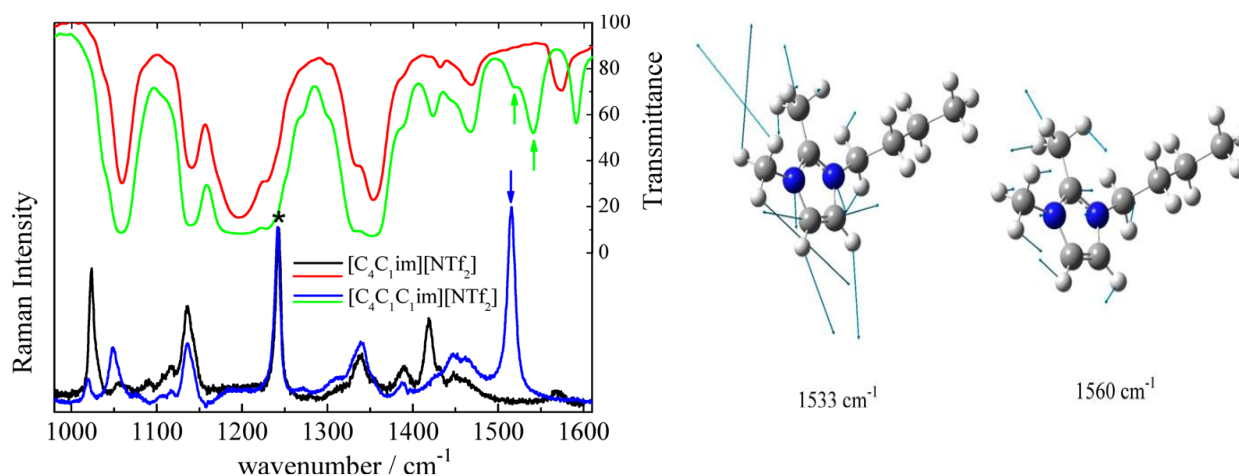


Figure 2.3. Spectres IR et Raman de $[C_4C_1C_1IM^+][NTf_2^-]$ (lignes vertes et bleues) et $[C_4C_1IM^+][NTf_2^-]$ (lignes rouges et noires) à température ambiante. La bande marquée d'un astérisque est affectée à un mode normal d'anion. Les bandes marquées de flèches (Raman, 1515 cm^{-1} ; IR, 1540 cm^{-1}) appartenant à $[C_4C_1C_1im^+]$ [3].

Dans le même contexte, Grondin et al. [17] confirment dans une étude que les modes d'étirement ainsi que les modes de flexion des groupes CH d'imidazolium dans le plan et hors du plan sont anharmoniques. Cependant, la vibration d'étirement de la liaison quasi-diatomique $C_{(2)}-D$ semble être une bonne sonde spectroscopique de l'augmentation des interactions cation-anion lorsque la force de coordination de l'anion augmente [17]. La grande bande d'absorption observée dans le spectre infrarouge lointain avec des anions à faible coordination reste pratiquement inchangée lorsque la liaison acide $C_{(2)}-H$ d'imidazolium est méthylée et même lorsque le cation imidazolium est substitué par des cations tétraalkylammonium ou pyrrolidinium [17]. Ils concluent que cette absorption est une caractéristique générale de tout IL, provenant des mouvements relatifs de translation et de libération des ions sans qu'il soit nécessaire d'invoquer des liaisons hydrogène en C_2-H .

Afin de voir l'effet de l'anion sur le comportement vibrationnelle, Xuan et al. [18] ont étudié le 1-allyl-3-méthylimidazolium couplé avec deux anions, dicyanamide et le

chlorure, avec des attributions basées sur les distributions d'énergie potentielle des modes normaux calculées pour les paires d'ions au niveau théorique de DFT/B3LYP. La **Figure 2.4** représente les spectres IR et Raman du 1-allyl-3-méthylimidazolium dicyanamide dans la plage spectrale où le mode d'étirement C=C est observé à 1647 cm^{-1} dans le spectre Raman.

Dans une recherche similaire, Xu et al. [19] ont attribué quelques bandes IR de bicarbonate de 1-allyl-3-méthylimidazolium, en accord avec l'assignation complète de Xuan et al [18]. Les calculs théoriques effectués par Xuan et al. [18] ont indiqué trois conformères stables du cation 1-allyl-3-méthylimidazolium, mais aucune signature spectroscopique n'a été proposée pour ces conformères.

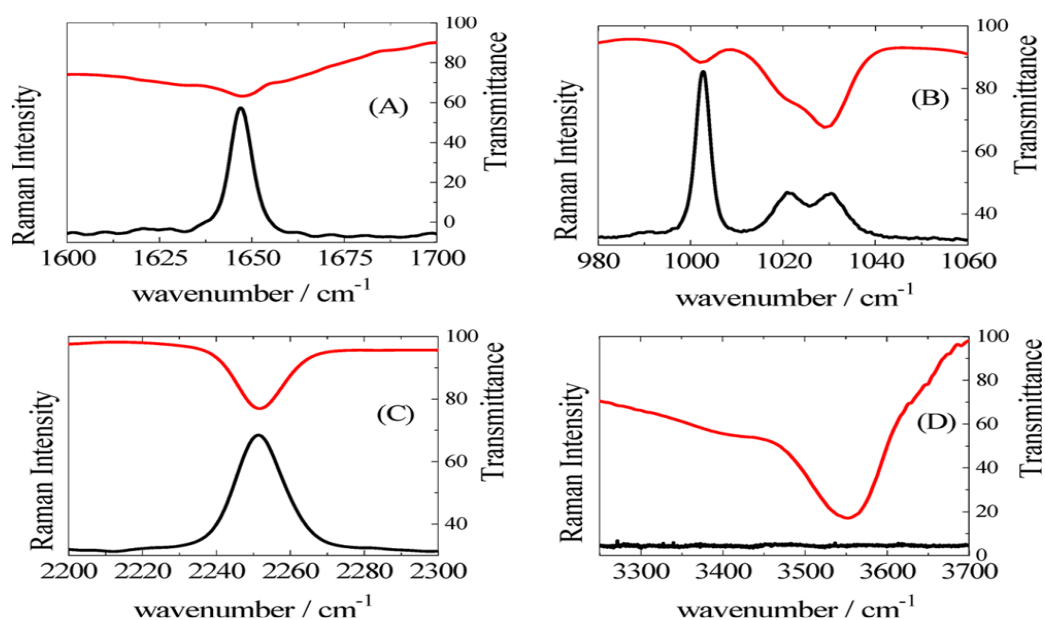


Figure 2.4. Caractéristiques IR (haut) et bandes Raman (bas) de (A) 1-allyl-3-méthylimidazolium dicyanamide, (B) 1-benzyl-3-méthylimidazolium dicyanamide, (C) 1-(3-cyanopropyl)-3-méthylimidazolium Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de et (D) tétrafluoroborate de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium à température ambiante [3].

Dans l'objectif d'une étude purement conformationnelle, Martinelli et al. [20] ont suivis les changements spectraux pour deux types des liquides ioniques protiques et aprotiques de l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $[\text{NTf}_2^-]$ en fonction de la température. L'investigation a été réalisée par la spectroscopie Raman dans les gammes spectrales $[240\text{---}380]$ et $[715\text{---}765]\text{ cm}^{-1}$ respectivement, où l'interférence des bandes due

aux cations est négligeable. Ces auteurs ont montré que la contribution de chaque conformère $[\text{NTf}_2^-]$, à savoir Cisoïde (C_1) et Transoïde (C_2), est quantifiée afin d'estimer l'enthalpie du changement de conformation, ΔH , qui se situe entre 3,4 et 7,3 kJ / mol dans l'état liquide. Les informations de conformation sont déterminées pour la première fois à partir de la bande 740 cm^{-1} , qui était principalement utilisée auparavant comme indicateur des interactions cation-anion. La similarité des valeurs de ΔH obtenues par cette équipe à partir des deux gammes spectrales démontre la validité de l'utilisation également de la bande 740 cm^{-1} pour la quantification de l'évolution conformationnelle du $[\text{NTf}_2^-]$.

D'un autre côté, dans une étude vibrationnelle en fonction de la température, Moschovi et ses coéquipières [21] rapportent que les spectres de vibration (Raman et FT- IR / ATR) en phase solide et liquide de 1-H-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ont été enregistrés à des températures allant jusqu'à 150°C. L'interprétation des spectres indique la présence de paires d'ions à l'état liquide dans lesquels l'anion et le cation sont liés principalement par des liaisons hydrogène, entre l'azote du cycle imidazole et les atomes d'oxygène de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$. A température ambiante, le couple $[\text{HMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$ est cristallin, $[\text{NTf}_2^-]$ adoptant la conformation Trans. Lors de la fusion, les spectres indiquent l'existence des deux conformères (Cis et Trans), tandis qu'à des températures élevées, le conformère Cis devient dominant. L'enthalpie d'équilibre entre les deux rotamères est également calculée à partir des spectres Raman isotropes réduits en utilisant les vibrations de SO_2 en mouvement dans une région de 380–450 cm^{-1} et a été trouvée ~ 8,5 kJ/mol.

Pour jeter la lumière sur l'effet de la longueur de la chaîne alkyl dans les liquides ioniques à base d'imidazolium, trois liquides ioniques du type $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2^-]$ avec différentes longueurs de chaîne alkyle ($n = 1, 2$ et 8) en première position du cycle imidazolium ont été étudiés par Roth et al. [22] en appliquant des anti-Stokes cohérents infrarouge, linéaire et multiplex Spectroscopie de diffusion Raman. L'accent a été mis sur la région d'étirement CH du cycle imidazolium, censée contenir des informations sur un éventuel réseau de liaisons hydrogène dans le liquide ionique. Les mesures sont comparées aux calculs des spectres vibrationnels anharmoniques correspondants pour un groupe de $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2^-]$ constitué de quatre paires d'ions. Les résultats appuient l'hypothèse d'une faible liaison hydrogène impliquant $\text{C}_{(4)}-\text{H}$ et $\text{C}_{(5)}-\text{H}$ et les liaisons hydrogène un peu plus fortes des groupes $\text{C}_{(2)}-\text{H}$.

De leurs part Vitucci et al. [23] ont publié une étude sur les spectres d'absorption infrarouge de deux liquides ioniques avec du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide [NTf₂⁻] en tant qu'anion et de l'ammonium avec différentes chaînes alkyle en tant que cations en fonction de la température. En comparant les calculs ab initio des vibrations intramoléculaires actives dans l'infrarouge, les spectres expérimentaux ont été attribués aux différents ions composant leurs liquides ioniques. Cette étude conduit qu'à l'état liquide des échantillons, les deux conformères de l'ion [NTf₂⁻] sont présents. Cependant, à l'état solide, les deux conformères existent dans le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de N-triméthyl-N-propylammonium, alors que seul le Cis [NTf₂⁻] est retenu dans le N-triméthyl-N-hexylammonium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. Ils suggèrent que les chaînes alkyles plus longues du composé précédent stabilisent le conformère le moins stable du [NTf₂⁻] au moyen d'interactions plus fortes entre les anions et les cations.

Très récemment, l'effet de la taille et de l'électronégativité des anions à base d'halogénures (Cl⁻, Br⁻, I⁻) et l'anion perfluoré (BF₄⁻), sur l'interaction interionique dans un liquide ionique à base de C₂MIM X (X = Cl, Br, I et BF₄), a été étudié par Sanchora et al. [24] en utilisant une approche combinée d'expériences (spectroscopie Raman, IR, UV-vis) et de calculs de la chimie quantique. La région d'empreinte digitale des spectres Raman de ces paires d'ions C₂MIM X fournit la preuve de la présence de l'isomérisation conformationnelle dans la chaîne alkyle du cation C₂MIM⁺. Les bandes Raman et IR de la vibration d'étirement de l'imidazolium C₂-H pour C₂MIM X (X = Cl, Br, I et BF₄) étaient nettement décalées en bleu avec le changement systématique de la taille des anions et de l'électronégativité. Le décalage de bleu observé dans la vibration d'étirement C₂-H suit l'ordre C₂MIM BF₄ > C₂MIM I > C₂MIM Br > C₂MIM Cl (**Figure 2.5**), ce qui indique essentiellement la forte liaison hydrogène dans la paire d'ions C₂MIM Cl. Les calculs DFT prédisent au moins quatre configurations pour l'interaction cation-anion. Sur la base des énergies optimisées relatives et des énergies de liaison corrigées par les erreurs de base (BSSE) pour toutes les configurations de paires d'ions, le site le plus actif pour l'interaction anionique a été trouvé à la position C₂-H du cation. Outre les informations sur la position C₂-H, les résultats de DFT donnent des informations sur l'interaction des anions avec les chaînes éthyle et méthyle du cation, ce qui a également été confirmé expérimentalement. L'interaction anionique au site C₂-H du cation favorise une géométrie plane dans C₂MIM X pour X = Cl, Br et I, cependant, pour BF₄, le système préfère une géométrie non plane dans laquelle l'anion est situé sur l'anneau

d'imidazolium. Les résultats TD-DFT ont été utilisés pour analyser les spectres d'absorption UV_{vis} observés d'une manière plus adéquate, donnant un aperçu de la structure électronique des ILs. Généralement, une corrélation raisonnable entre les résultats observés et prédits par la DFT est établie.

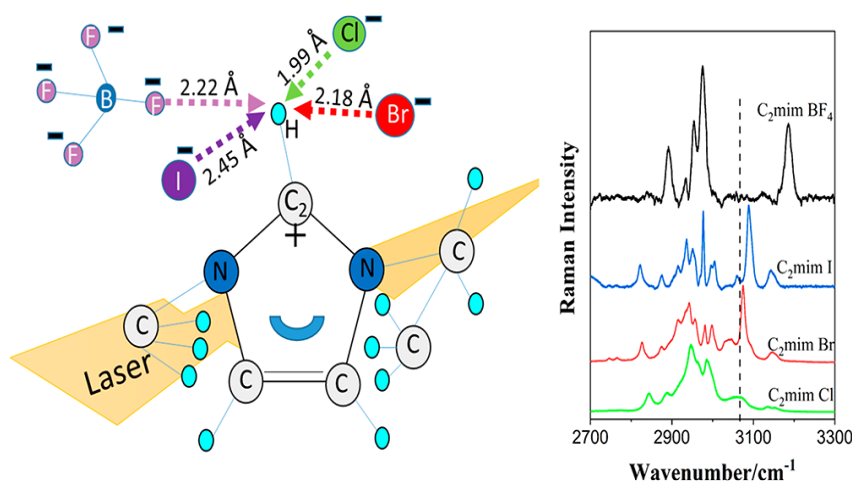


Figure 2.5. Spectres expérimentaux du Raman (en haut) et spectres ATR-IR (en bas) de C₂MIM X (X = Cl, Br, I et BF₄) dans la gamme spectrale de 450–1700 cm⁻¹ [24].

Le même groupe [25] a publié un travail dans *Journal of Raman Spectroscopy* sur l'impact de l'eau sur les liaisons hydrogène dépendantes de la taille et de l'électronégativité entre un cation et un anion de liquide ionique (IL) à base d'imidazolium avec des anions halogénures.

Ils ont remarqués des perturbations significatives du mode de vibration ν (N—CH₂—CH₃) dans l'environnement de l'eau, signe de la modification de la conformation de la chaîne alkyle. En outre leurs résultats confirment l'affaiblissement de l'interaction paire d'ions dû à l'interaction avec les molécules d'eau. Contrairement aux ILs avec les anions halogénures, C₂mim BF₄ ne montre aucune variation des positions maximales de Raman lors de la dilution. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats des calculs théoriques.

Références

- [1] 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.
- [2] Herstedt, M., Smirnov, M., Johansson, P., Chami, M., Grondin, J., Servant, L., & Lassegues, J. C. (2005). Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI⁻). *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 36(8), 762-770.
- [3] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational spectroscopy of ionic liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.
- [4] Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazoliumtetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of molecular liquids*, 124(1-3), 84-95.
- [5] 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 imidazoliumhexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13177-13184.
- [6] Fujii, K., Fujimori, T., Takamuku, T., Kanzaki, R., Umebayashi, Y., & Ishiguro, S. I. (2006). Conformational equilibrium of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(16), 8179-8183.
- [7] Berg, R. W. (2007). Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(11), 1045-1075.
- [8] Dhumal, N. R. (2007). Molecular interactions in 1, 3-dimethylimidazolium-bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid. *Chemical Physics*, 342(1-3), 245-252.
- [9] Dhumal, N. R., Noack, K., Kiefer, J., & Kim, H. J. (2014). Molecular structure and interactions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(13), 2547-2557.
- [10] 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.
- [11] Lassegues, J. C., Grondin, J., Holomb, R., & Johansson, P. (2007). Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 38(5), 551-558.
- [12] Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lassegues, J. C., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]). *Journal of Raman Spectroscopy: 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.
- [13] Tsuzuki, S., Arai, A. A., & Nishikawa, K. (2008). Conformational analysis of 1-butyl-3-methylimidazolium by CCSD (T) level ab initio calculations: effects of neighboring anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(26), 7739-7747.
- [14] Endo, T., & Nishikawa, K. (2008). Isomer populations in liquids for 1-isopropyl-3-methylimidazolium bromide and its iodide and their conformational changes accompanying the crystallizing and melting processes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(33), 7543-7550.
- [15] Lassegues, J. C., Grondin, J., Cavagnat, D., & Johansson, P. (2009). New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(23), 6419-6421
- [16] Noack, K., Schulz, P. S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.

- [17] Grondin, J., Lassègues, J. C., Cavagnat, D., Buffeteau, T., Johansson, P., & Holomb, R. (2011). Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(4), 733-743.
- [18] Xuan, X., Guo, M., Pei, Y., & Zheng, Y. (2011). Theoretical study on cation–anion interaction and vibrational spectra of 1-allyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(5), 1492-1499.
- [19] Xu, H., Liao, J., Li, Q., You, L., Kang, S., Chen, H., ...& Tang, Q. (2014). Synthesis and properties of 1-allyl-3-methyl-imidazolium bicarbonate room temperature ionic liquid. *Materials Research Innovations*, 18(6), 457-460
- [20] Martinelli, A., Matic, A., Johansson, P., Jacobsson, P., Börjesson, L., Fernicola, A., ...& Ohno, H. (2011). Conformational evolution of TFSI⁻ in protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3), 522-528.
- [21] 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.
- [22] Roth, C., Chatzipapadopoulos, S., Kerlé, D., Friedriszik, F., Lütgens, M., Lochbrunner, S., ...& Ludwig, R. (2012). Hydrogen bonding in ionic liquids probed by linear and nonlinear vibrational spectroscopy. *New Journal of Physics*, 14(10), 105026.
- [23] Vitucci, F. M., Trequatrini, 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.
- [24] Sanchora, P., Pandey, D. K., Rana, D., Materny, A., & Singh, D. K. (2019). Impact of size and electronegativity of halide anions on hydrogen bonds and properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(23), 4948-4963.
- [25] Pandey, D. K., Sanchora, P., Rana, D., Donfack, P., Materny, A., & Singh, D. K. (2020). Impact of water on the hydrogen bonding between halide-based ion-pairs investigated by Raman scattering and density functional theory calculations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 51(1), 147-164.

Chapitre 3

3.1. Introduction

L'un des principaux moteurs de la chimie organique synthétique est le développement de protocoles de synthèse efficaces et respectueux de l'environnement. En tant que l'un des solvants et catalyseurs verts les plus populaires, les liquides ioniques ont été appliqués à divers domaines, notamment la séparation [1], la purification [2], l'électrochimie [3], la catalyse [4], la dissolution de la cellulose par réaction chimique [5], etc. Cependant, son développement ultérieur a été limité par les méthodes de préparation et de recyclage en raison de sa structure spéciale et de ses propriétés physico-chimiques modifiables. Le prétraitement des matières premières et le choix de la procédure de synthèse jouent un rôle clé dans la purification des liquides ioniques. Les liquides ioniques sont généralement synthétisés par l'une des deux voies suivantes: par alkylation ou par protonation. La méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser un liquide ionique à base d'imidazolium est l'alkylation du 1-méthylimidazole avec un haloalcane.

Les réactifs utilisés dans cette étude sont: 1-méthylimidazole (> 99%), 1,2-diméthylimidazole (98%), iodure de propyle (98%), bromure d'isopropyle (97%), lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (99%). Ils ont été achetés à Fluka et utilisés tels quels. H₂O désionisé a été obtenu avec un désioniseur à résine échangeuse d'ions Millipore.

3.2. Synthèses des liquides ioniques halogénures

Les deux premiers liquides ioniques [C₃mim⁺][X⁻] et [C₃Dmim⁺][X⁻] (avec X = I) ont été synthétisés comme suit. Sous exposition aux micro-ondes, un mélange de 1-méthylimidazole (7,78 ml, 100 mmol) et d'iodure de propyle (9,74 ml, 50 mmol) a été chauffé pendant 3 min à une température de 120°C. Le mélange réactionnel a été évaporé à une pression réduite, ensuite, le produit a été lavé avec de l'éther éthylique (5x20 ml) pour éliminer tout excès d'iodure de propyle. Finalement, le solvant a été éliminé et le produit a été séché sous vide pendant 8 h pour obtenir un produit de grande pureté. Le composé iodure de 1-méthyle-3-propylimidazolium a été obtenu sous forme d'un liquide visqueux jaunâtre. Tandis que l'iodure de 1,2-diméthyle-3-propylimidazolium a été obtenu sous forme d'un liquide légèrement jaune à température ambiante. Les rendements de ces deux réactions sont de 87% et 92% respectivement. La **Figure 3.1** montre la synthèse générale de [C₃mim⁺][I⁻] et de [C₃Dmim⁺][I⁻].

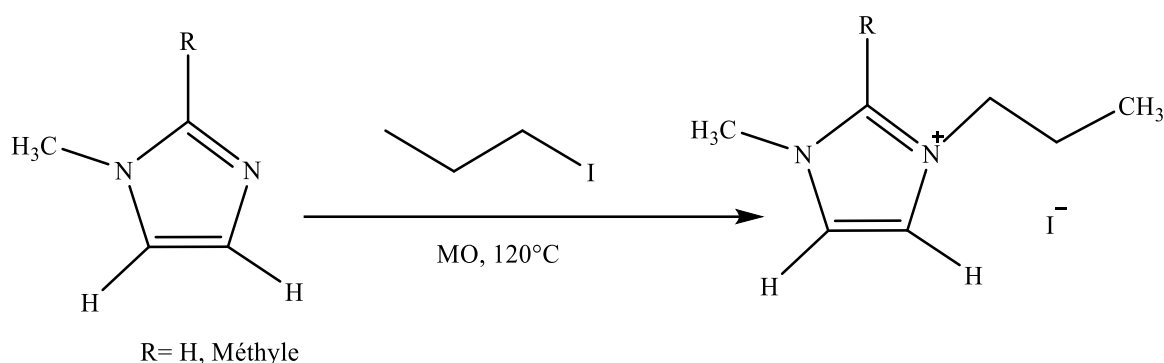


Figure 3.1. Schéma de synthèse des deux liquides ioniques $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$.

En changeant le couple [cation-anion], les deux IIs ramifiés $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$ ont été synthétisés comme suit:

Les IIs à base de 1-méthyl-3-isopropyl-imidazolium $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et 1,2-diméthyl-3-isopropyl-imidazolium $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ avec $[\text{Br}^-]$, ont été synthétisés à partir de précurseurs de 1-méthylimidazole et de 1,2-diméthylimidazole selon les procédures rapportées [6-7]. Premièrement, sous exposition aux micro-ondes, la réaction chimique du 1-méthylimidazole ou 1,2-diméthylimidazole et du bromure d'isopropyle a été effectuée pendant 5 minutes à 120°C . Le mélange réactionnel a été évaporé sous pression réduite et le produit a été lavé à plusieurs reprises avec de l'éther diéthylique (5 x 20 ml) pour éliminer tout excès de bromure d'isopropyle. Ensuite, le solvant a été éliminé et le produit a été séché sous vide pendant 8 h pour obtenir un produit de haute pureté; les deux réactions ont donné un liquide visqueux légèrement jaunâtre: $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ avec l'anion $[\text{Br}^-]$ avec un rendement de 93% et 89%, respectivement (**Figure 3.2**).

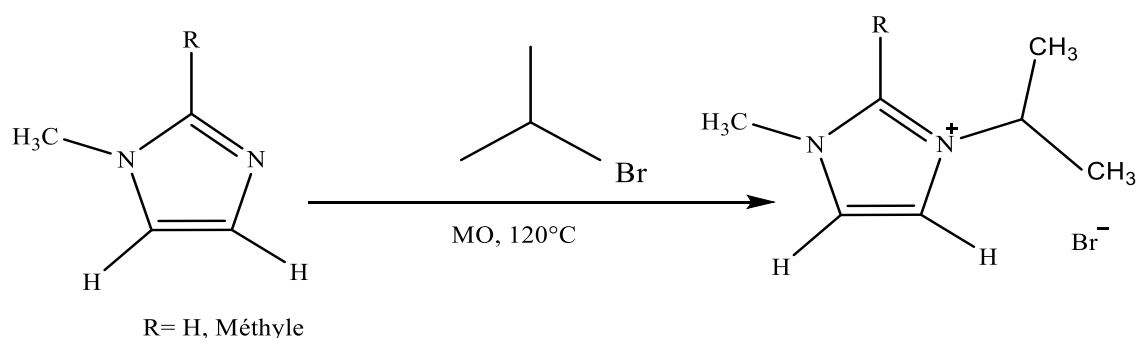


Figure 3.2. Schéma de synthèse des deux liquides ioniques $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$.

3.3. Synthèse des liquides ioniques perfluorés

Le 1-méthyl-3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et le 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ont été synthétisés selon les procédures décrites dans la littérature [8]. Brièvement, la réaction chimique du 1-méthylimidazole et du 1,2-diméthylimidazole avec de l'iodure de propyle entraîne le transfert du groupe propyle sur le cycle imidazolium et conduit à la combinaison de 1-méthyl-3-propylimidazolium et de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium avec l'anion iodure, respectivement. Les deux ILs à base d'iodure ont été soumis à un échange d'anions d'iodure en bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. La réaction du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium avec ces deux ILs iodure dans l'eau conduit aux liquides ioniques correspondants $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ (voir **Figure 3.3**).

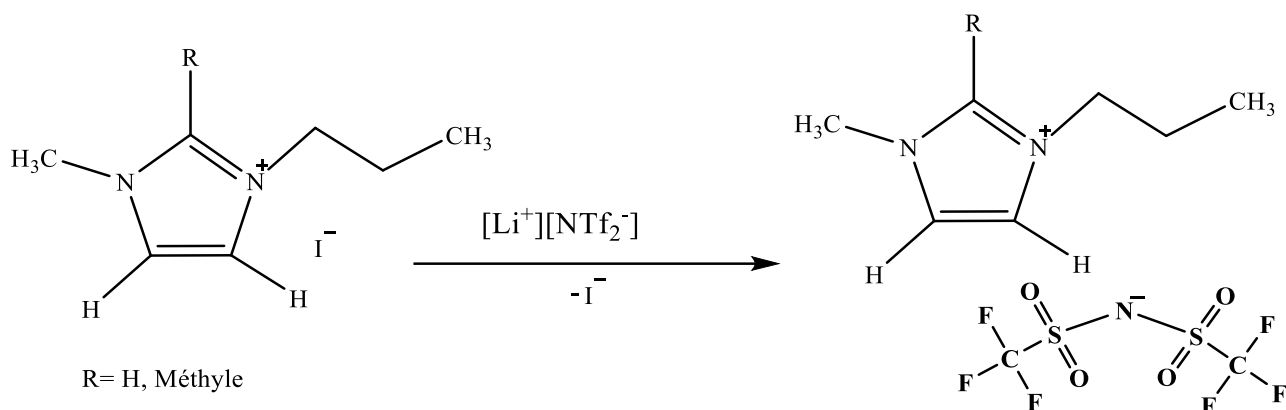


Figure 3.3. Schéma de synthèse des liquides ioniques perfluorés à base de $[\text{NTf}_2^-]$.

Ces deux ILs perfluorés $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ont été obtenus sous la forme d'un liquide visqueux jaunâtre.

Pour les deux ILs ramifiés, l'anion $[\text{Br}^-]$ a été échangé par le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. La réaction du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium avec ces deux ILs de bromure dans l'eau conduit aux liquides ioniques correspondants $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ (voir **Figure 3.4**).

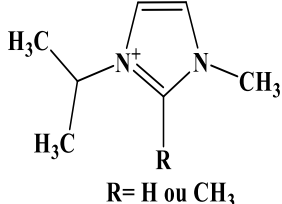
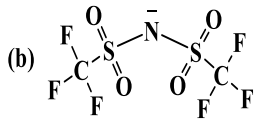
Noms des ILs	acronyme	Structure
1-méthyl-3-isopropyl imidazolium	[iC ₃ mim ⁺] (R=H)	(a) Br  R= H ou CH ₃ cation
1,2-diméthyl-3-isopropyl imidazolium	[iC ₃ Dmim ⁺] (R=CH ₃)	(b)  anion

Figure 3.4. Noms, acronymes et structures des liquides ioniques ramifiés perfluorés.

Les spectres RMN ¹H (400 MHz), ¹³C et ¹⁹F (100,6 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre DRX 400 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et référencés au signal du solvant interne à savoir respectivement CDCl₃ et TMS.

3.4. L'examen des résultats spectroscopiques RMN

Les data spectroscopiques du RMN des deux ILs à base d'iodure [C₃mim⁺][I⁻] et [C₃Dmim⁺][I⁻] sont mentionnés ci-après:

[C₃mim⁺][I⁻]: ¹H-RMN (CDCl₃) δ_H (ppm) : 9.08 (1H, s, N₃⁺C₂HN₁), 7.72 (1H, s, N₃⁺C₄H), 7.67 (1H, s, N₁C₅H), 4.11-4.14 (2H, t, J=4 Hz, N₃⁺C₇H2), 3.86 (3H, s, N₁C₆H₃), 1.79-1.84 (2H, m, J=8 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H2), 0.85-0.88 (3H, t, J=8 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H₂C₁₀H₃); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ_C (ppm): 10.4, 23.3, 36.8, 51.1, 122.2, 123.5, 136.0; **[C₃Dmim⁺][I⁻]:** ¹H-RMN (CDCl₃) δ_H (ppm) : 7.63(1H, s, N₃⁺C₄H), 7.60 (1H, s, N₁C₅H), 4.06-4.09 (2H, t, J= 4 Hz, N₃⁺C₇H2), 3.75 (3H, s, N₁CH₃), 2.58 (3H, s, N₃⁺C₂C₁₀H₃N), 1.71-1.77 (2H, m, J=4 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H2), 0.86-0.89 (3H, t, J=4 Hz, N₃⁺C₇H₂C₈H₂C₉H₃); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ_C (ppm): 10.9, 11.7, 23.2, 36.7, 50.4, 121.3, 122.8, 143.7.

3.4.1. Spectre du proton ¹H du [C₃mim⁺][I⁻] et [C₃Dmim⁺][I⁻]

Le spectre de ¹H-RMN du liquide ionique nommé; [C₃mim⁺][I⁻] révèle: la présence de trois pics singulets vers 9.08 , 7.72 et 7.67 ppm correspondants aux protons attachés sur les carbones du cycle imidazolium C₂---H, C₄---H et C₅---H respectivement, un large massif entre deux déplacements chimiques à savoir 4.11 et 4.14 ppm correspondant aux protons sur le carbone C₇ du groupement méthylène ---(CH₂)---, avec une constante de couplage J_{H-H} de 4 Hz. les protons du groupe méthyle C₆ (CH₃)---N₁ résonnent sous forme d'un pic singulet à

3.86 ppm, tandis que les deux triplets entre 1.79-1.84 ppm avec une constante de couplage J_{H-H} de 8 Hz caractérise le deuxième groupement méthylène $C_7---(CH_2)---C_9$ et un déplacement vers les zones blindées à 0.85-0.88 ppm avec une constante de couplage J_{H-H} de 8 Hz correspond aux protons du groupement $C_8---(CH_3)$ sur la chaîne propyle (**Figure 3.5.**).

D'autre part, l'examen de spectre 1H -RMN du liquide ionique méthylé nommé; $[C_3Dmim^+][I^-]$, (**Figure 3.6**), a donné des résultats similaires pour les protons du cycles d'imidazolium, avec un décalage de $\delta_H = 0.09$ ppm pour le proton $N_3^+---C_4---H$, et $\delta_H=0.07$ ppm pour N_1---C_5---H , due à la nouvelle distribution de la densité électronique dans le cas du liquide ionique méthylé par rapport au liquide ionique protoné qui a une densité élevée à cause du proton C_2---H plus acide. Parallèlement, on note une apparition d'un pic singulet vers 2.58 ppm correspondant au proton du nouveau groupement méthyle attaché lors de la méthylation.

Egalement, on peut constater que le proton du carbone C_7 représenté par un massif entre deux déplacements chimiques à savoir 4.11 et 4.14 ppm avec une constante de couplage J_{H-H} de 4 Hz. Un pic singulet à 3.75 ppm dû à la résonance des différents protons du groupe méthyle du carbone C_6 . Alors qu'on remarque la disparition du pic qui correspondait au proton du carbone C_2 , deux triplets entre 1.71 et 1.77 ppm avec une constante de couplage J_{H-H} de 4 Hz, et entre 0.86-0.89 ppm avec une constante de couplage J_{H-H} de 4 Hz correspondent aux protons sur les carbone C_8 et C_9 respectivement.

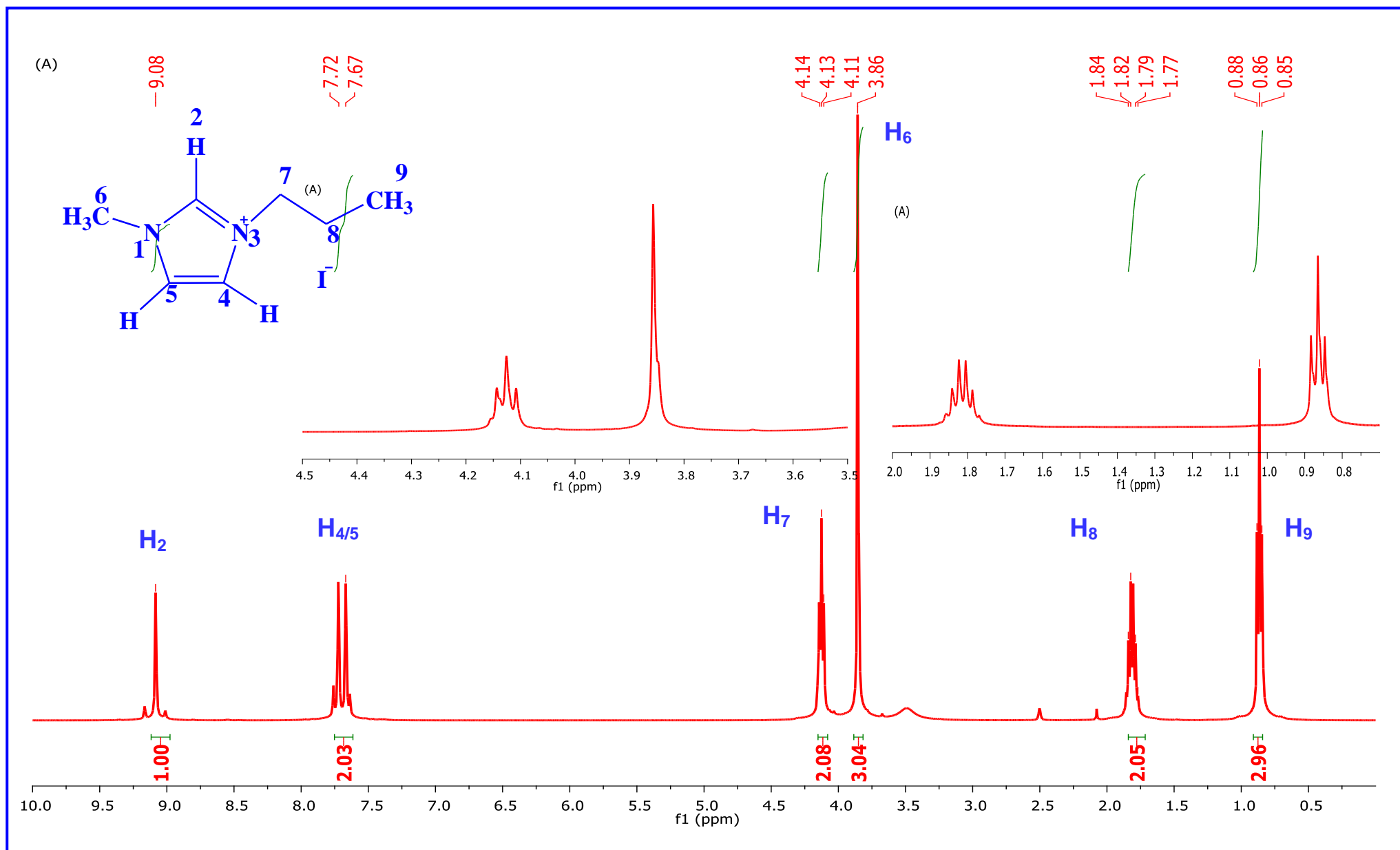


Figure 3.5. Spectre de ¹H-RMN (400 MHz) [C₃mim⁺][I⁻].

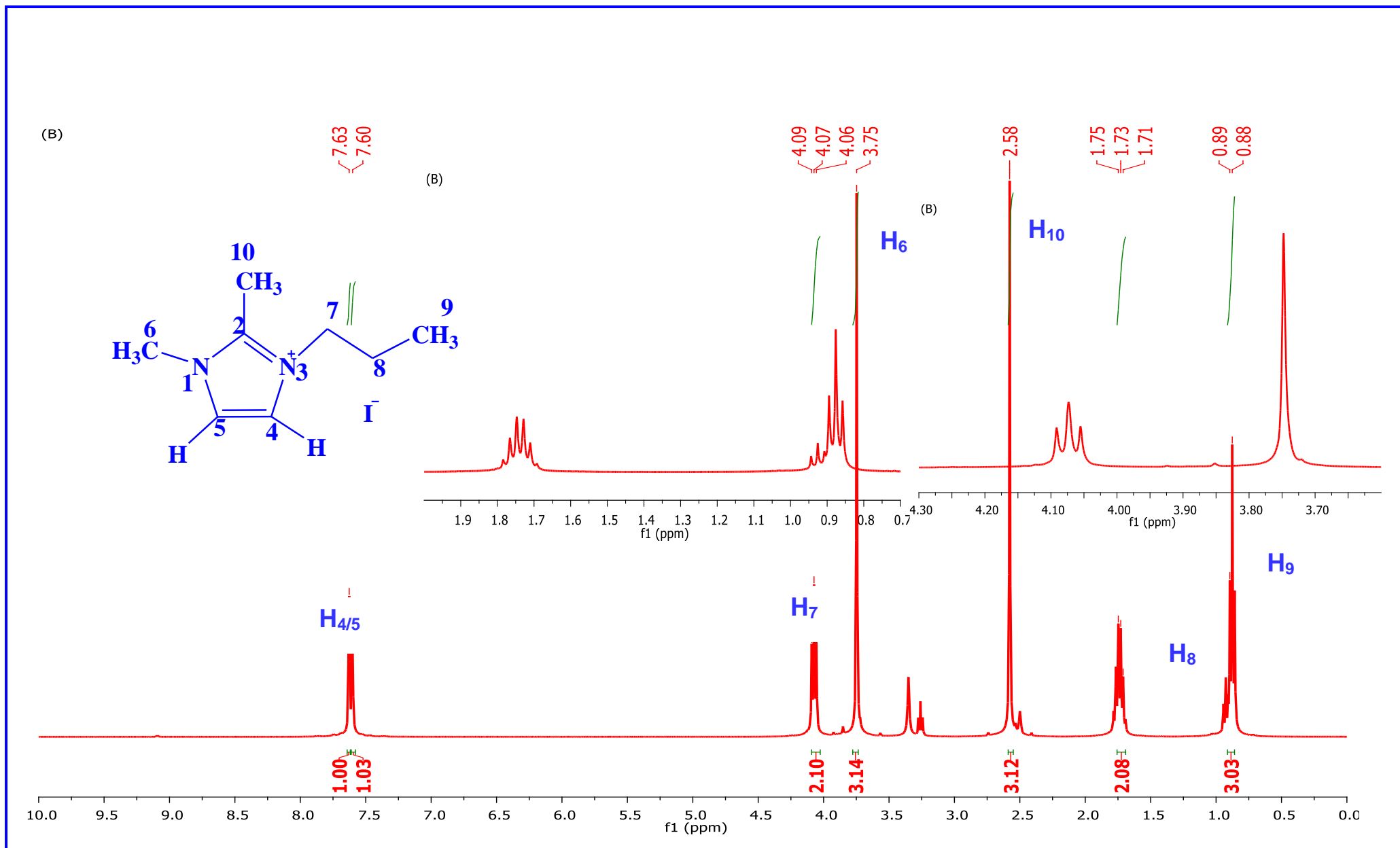


Figure 3.6. Spectre de ¹H-RMN (400 MHz) [C₃Dmim⁺][I⁻].

3.4.2. Spectre du carbone ^{13}C du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$

Généralement les mesures de ^{13}C -RMN visent à confirmer les résultats déjà obtenus par les analyses ^1H -RMN, l'inspection du spectre ^{13}C -RMN montre la présence de sept pics entre 10 et 160 ppm.

Le spectre de ^{13}C -RMN du liquide ionique nommé; $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ révèle: un pic à 10.4 ppm correspond au carbone C_7 , tandis que le pic à 23.3 ppm correspond au carbone C_9 , les pics à 36.8 et 51.1 ppm correspondent aux carbones C_6 et C_8 respectivement, les carbones de l'anneau imidazolium à savoir C_4 , C_5 , C_2 sont assignés aux pics 122.2, 123.5, 136.0 ppm respectivement.

Alors que l'examen de spectre ^{13}C -RMN du liquide ionique méthylé nommé; $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$, (**Figure 3.7**) indique la présence d'un nouveau pic à 10.9 ppm correspond au carbone C_{10} , les carbones de la chaîne propyle C_7 , C_8 , C_9 résonnent à 11.7, 50.4 et 23.2 ppm respectivement. Un pic à 36.7 ppm correspond au carbone C_6 du groupe méthyle lié à l'azote N_1 . On assigne aux carbones du cycle imidazolium à savoir C_2 , C_4 et C_5 les pics 143.7, 121.3 et 122.8 ppm respectivement. Les résultats spectroscopiques ^1H et ^{13}C -RMN sont regroupés dans le **Tableau 3.1**.

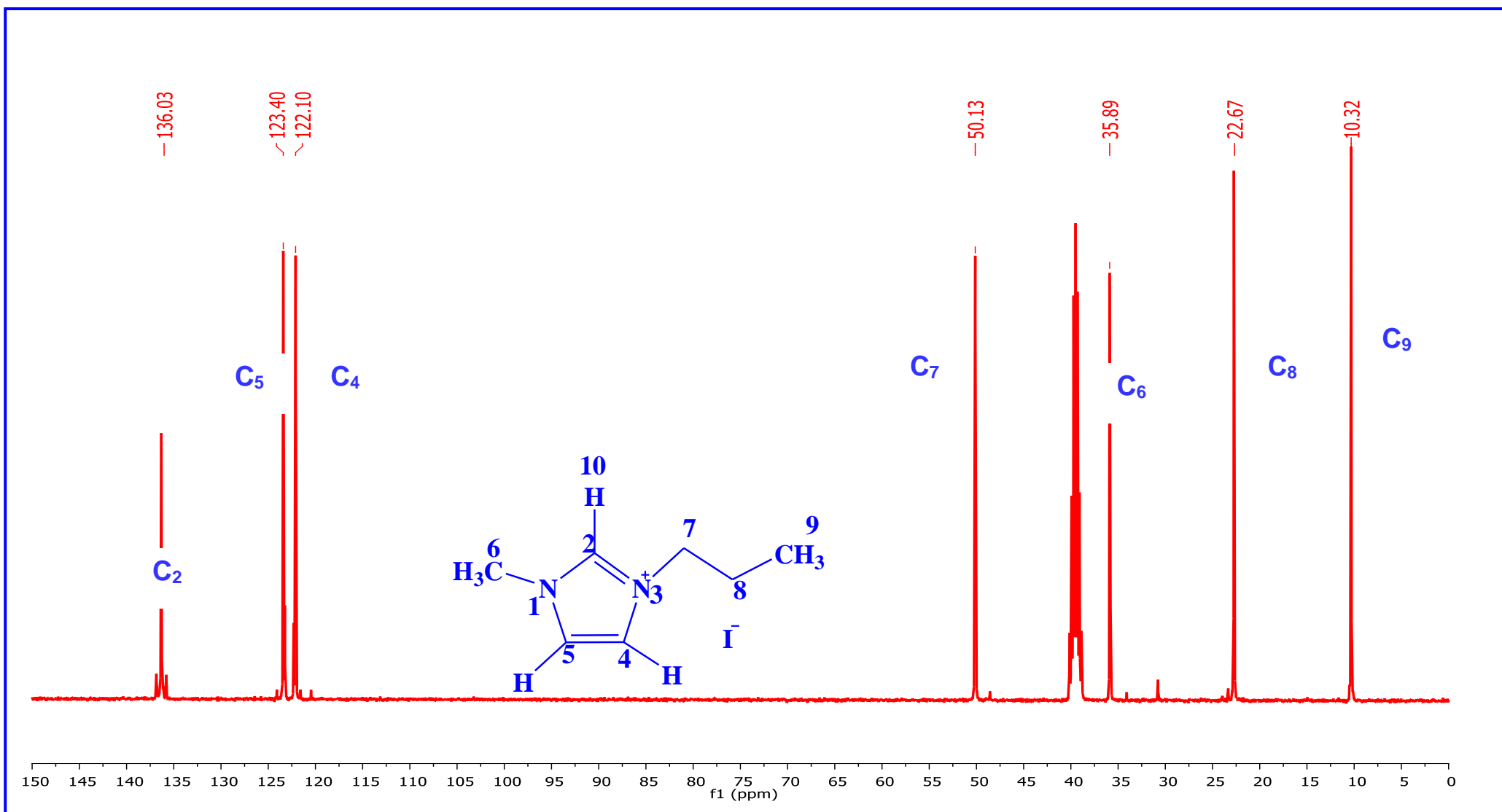


Figure 3.7. Spectre de ^{13}C -RMN, (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$

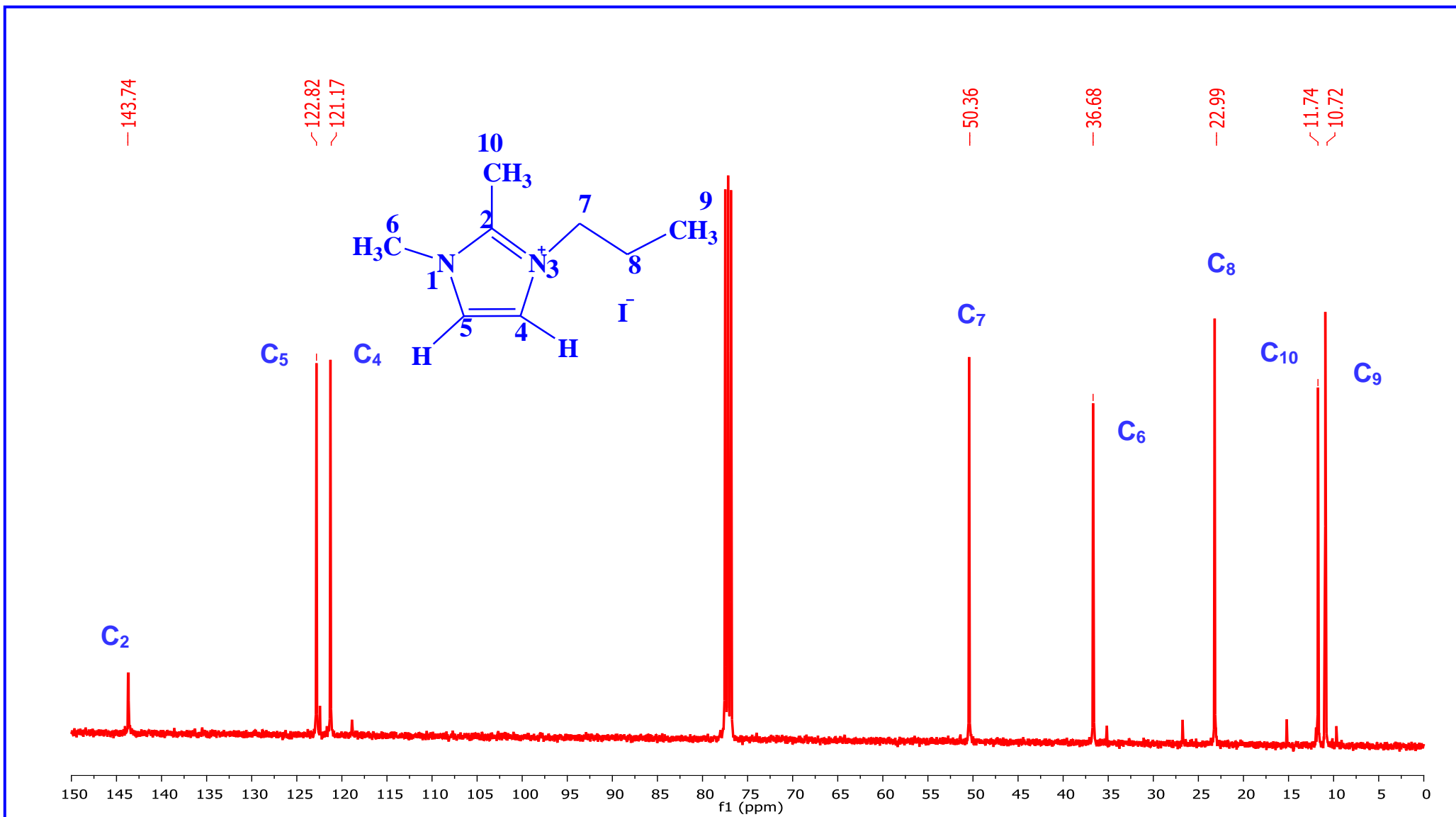
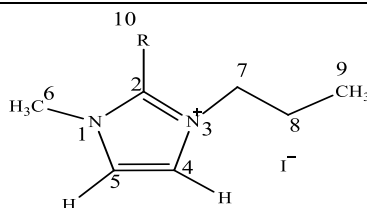


Figure 3.8. Spectre de ^{13}C -RMN, (100.6 MHz) de $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$.

Tableau 3.1. RMN de ^1H et ^{13}C des ILs $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ dans CDCl_3 .

Attribution	IL	$[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$	$[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$	$[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$	$[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$
		$^1\text{H-RMN}/\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$^1\text{H-RMN}/\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$^{13}\text{C-RMN}/\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$^{13}\text{C-RMN}/\delta_{\text{H}}$ [ppm]
1H, s, $\text{N}_3^+\text{C}_2\text{HN}_1$		9.08		136.0	143.7
1H, s, $\text{N}_3^+\text{C}_4\text{H}$		7.72	7.63	122.2	121.3
1H, s, $\text{N}_1\text{C}_5\text{H}$		7.67	7.60	123.5	122.8
2H, t, $\text{N}_3^+\text{C}_7\text{H}_2$		4.11-4.14 / $J=4$ Hz	4.06-4.09 / $J=4$ Hz	10.4	11.7
3H, s, $\text{N}_1\text{C}_6\text{H}_3$		3.86	3.75	36.8	36.7
3H, s, $\text{N}_3^+\text{C}_2\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}$			2.58		10.9
2H, m, $\text{N}_3^+\text{C}_7\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_2$		1.79-1.84 / $J=8$ Hz	1.71-1.77 / $J=4$ Hz	51.1	50.4
3H, t, $\text{N}_3^+\text{C}_7\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_2\text{C}_9\text{H}_3$		0.85-0.88 / $J=8$ Hz	0.86-0.89 / $J=4$ Hz	23.3	23.2



Les structures des ILs perfluorés obtenues par la réaction d'échange anionique ont été caractérisés en utilisant la spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F , qui confirme également l'absence d'impuretés, par ex. résidus des réactifs ou des sous-produits.

Les data spectroscopiques du RMN sont mentionnés ci-après:

$[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$: $^1\text{H-RMN}$ (DMSO, 400 MHz) δ : 9.75 (1H, s), 7.55 (1H, s), 7.52 (1H, s), 4.17-4.21 (2H, t, $J=8$ Hz), 3.99 (3H, s), 1.82-1.87 (2H, m, $J=8$ Hz), 0.83-0.87 (3H, t, $J=8$ Hz). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz) δ : 10.4, 11.6, 22.6, 49.9, 120.8, 122.2, 122.2, 144.2. $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz) δ : -79.0 (s, $\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$).

$[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.32 (1H, d), 7.24 (1H, d), 3.85–3.89 (2H, q, $J = 8$ Hz), 3.67 (3H, s), 2.50 (3H, s), 1.54–1.59 (2H, m, $J = 4$ Hz), 0.66–0.69 (3H, t, $J = 8$ Hz); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz) δ : 9.4, 10.5, 14.8, 36.3, 50.0, 120.9, 122.3, 122.4, 143.2–143.3; $^{19}\text{F-RMN}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz) δ : -78.82 (s, $\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$).

$[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$: $^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6): δ_{H} (ppm): 9.47 (1H, s, N^+CHN); 7.65 (1H, d, N^+CH); 7.51 (1H, d, NCH); 4.19-4.10 (1H, sep, $\text{N}^+\text{CH}(\text{Me})_2$); 3.72 (3H, s, NCH_3); 1.82-1.87 (6H, d, $\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6) δ_{C} (ppm): 136.8 (NCHN), 123.2 (CH); 122.5 (CH); 121.4 (C_{anion}); 54.3 (CHMe_2); 36.1 (CH_3N); 23.8 (CH_3). $^{19}\text{F-RMN}$ (DMSO- d_6) δ_{F} (ppm): -79.1 (s, $[\text{NTf}_2^-]$).

$[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ_{H} (ppm) 7.68 (1H, d, N^+CH); 7.43 (1H, d, NCH); 4.21 (1H, Sep, $J=4$ Hz, $\text{CH}(\text{Me})_2$); 3.23 (3H, s, NCH_3); 2.49 (3H, s, $\text{N}^+\text{C}_2\text{CH}_3\text{N}$); 1.62 (6H, d, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ_{C} (ppm): 137.2 (NCHN), 123.8 (CH); 123.2

(CH); 122.4 (C_{anion}); 55.6 (CHMe₂); 35.4 (CH₃N); 23.2 (CH₃). ¹⁹F-RMN (DMSO-*d*₆) δ_F (ppm): -79.4 (s, [NTf₂⁻]).

3.4.3. Spectre du proton ¹H du [C₃mim⁺][NTf₂⁻]

Le spectre de ¹H-RMN du liquide ionique nommé; [C₃mim⁺][NTf₂⁻] révèle: la présence de trois pics singulets à 9.75, 7.55 et 7.52 ppm correspondant aux protons aromatique de l'anneau imidazolium C₂---H, C₄---H et C₅---H respectivement, un multiplet entre deux déplacements chimiques à savoir 4.17 et 4.21 ppm caractérise les protons sur le carbone C₇ du groupement méthylène N₂---(CH₂)---C₈, avec une constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ de 8 Hz. Les protons du groupe méthyle (CH₃)---N₁ résonnent sous forme d'un pic singulet à 3.99 ppm, tandis que les deux triplets entre 1.82-1.87 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ de 8 Hz pour le deuxième groupement méthylène C₇---(CH₂)---C₉ et un déplacement vers les basses fréquences à 0.83-0.87 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ de 8 Hz correspond aux protons du groupement C₈---(CH₃) sur la chaîne propyle.

Par ailleurs, l'examen de spectre ¹H-RMN du liquide ionique méthylé nommé; [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻], (**Figure 3.7**), n'indique pas un grand changement dans les déplacements chimiques surtout ce qui concerne les protons aromatiques du cycles d'imidazolium, avec un décalage de δ_H = 0.23 ppm pour le proton N₃⁺---C₄---H, et δ_H=0.28 ppm pour N₁---C₅---H, due, comme on l'a expliqué dans les liquides ioniques halogénés, à une nouvelle distribution de la densité électronique dans le cycle imidazolium après la méthylation et la désactivation du site plus acide dans le liquide ionique protoné situé sur le carbone C₂---H. En même temps, on note une apparition d'un pic singulet vers 2.50 ppm correspondant aux protons du nouveau groupement méthyle attaché lors de la méthylation. Pareillement, on peut constater que les protons du carbone C₇ représentés par un massif entre deux déplacements chimiques à savoir 3.85 et 3.89 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ de 8 Hz. A 3.67 ppm on remarque un pic singulet dû à la résonance des différents protons du groupe méthyle lié à l'atome d'azote (CH₃)---N₁. Deux triplets entre 1.54 et 1.59 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ de 4 Hz, et entre 0.66–0.69 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ de 8 Hz caractérisent les protons des carbones C₈ et C₉ respectivement.

3.4.4. Spectre du carbone ¹³C du [C₃mim⁺][NTf₂⁻]

Comme déjà vu lors de l'analyse des spectres des deux liquides ioniques halogénés, on essaye de confirmer les résultats obtenus par les analyses ¹H-RMN par des mesures de ¹³C-

RMN. Le nombre de pics sur le spectre ^{13}C -RMN montre une concordance avec le nombre d'atome de carbones dans les composés étudiés.

Le spectre de ^{13}C -RMN du liquide ionique nommé; $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ indique qu'un pic à 10.4 ppm correspond au carbone C_8 , tandis que le pic à 11.6 ppm correspond au carbone C_9 , les pics à 22.6 et 49.9 ppm correspondent aux carbones C_6 et C_7 respectivement, les carbones de l'anneau imidazolium à savoir C_4 , C_5 , C_2 sont assignés aux pics 122.2, 122.2 et 144.2 ppm respectivement. L'apparition d'un nouveau pic à 120.8 revient au carbone de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$.

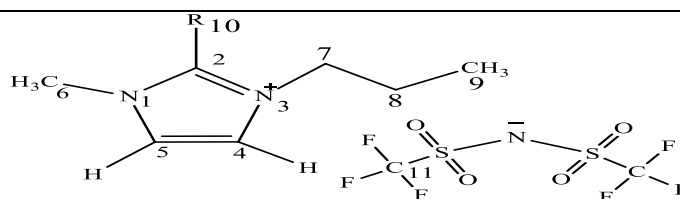
Alors que l'examen de spectre ^{13}C -RMN du liquide ionique méthylé nommé; $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, (**Figure 3.10**) indique la présence d'un nouveau pic à 14.8 ppm correspond au carbone C_{10} , alors que les carbones de la chaîne propyle C_7 , C_8 , C_9 résonnent à 50.0, 10.5 et 09.4 ppm respectivement. Un pic à 36.3 ppm correspond au carbone C_6 du groupe méthyle lié à l'azote N_1 . On assigne au carbone C_2 un massif entre 143,2 et 143,3 alors que les pics, 122.3 et 122.4 ppm correspondent aux carbones C_4 et C_5 respectivement. Tous les résultats sont regroupés dans le **Tableau 3.2**.

3.4.5. Spectre du fluor ^{19}F du $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$

Les spectres de fluor montrent une bonne réaction d'échange anionique, qui s'est effectuée entre l'iode $[\text{I}^-]$ et le $[\text{NTf}_2^-]$, comme montre bien les deux spectres **Figure 3.11**.

Tableau 3.2. RMN ^1H et ^{13}C des composés $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans CDCl_3 .

Attribution	iL			
	$[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ^1H -RMN / δ_{H} [ppm]	$[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ^1H -RMN / δ_{H} [ppm]	$[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ^{13}C -RMN / δ_{H} [ppm]	$[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ^{13}C -RMN / δ_{H} [ppm]
1H, s, $\text{N}_3^+\text{C}_2\text{HN}_1$	9.75		144.2	143,2–143.3
1H, s, $\text{N}_3^+\text{C}_4\text{H}$	7.55	7.32	122.2	122.3
1H, s, $\text{N}_1\text{C}_5\text{H}$	7.52	7.24	122.2	122.4
2H, t, $\text{N}_3^+\text{C}_7\text{H}_2$	4.17-4.21 / $J=8$ Hz	3.85-3.89 / $J=8$ Hz	49.9	50.0
3H, s, $\text{N}_1\text{C}_6\text{H}_3$	3.99	3.67	22.6	36.3
3H, s, $\text{N}_3^+\text{C}_2\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}$		2.50		14.8
2H, m, $\text{N}_3^+\text{C}_7\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_2$	1.82-1.87 / $J=8$ Hz	1.54-1.59 / $J=4$ Hz	10.4	10.5
3H, t, $\text{N}_3^+\text{C}_7\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_2\text{C}_9\text{H}_3$	0.83-0.87 / $J=8$ Hz	0.66-0.69 / $J=8$ Hz	11.6	09.4
(s, $[\text{NTf}_2^-]$)			120.8	120.9



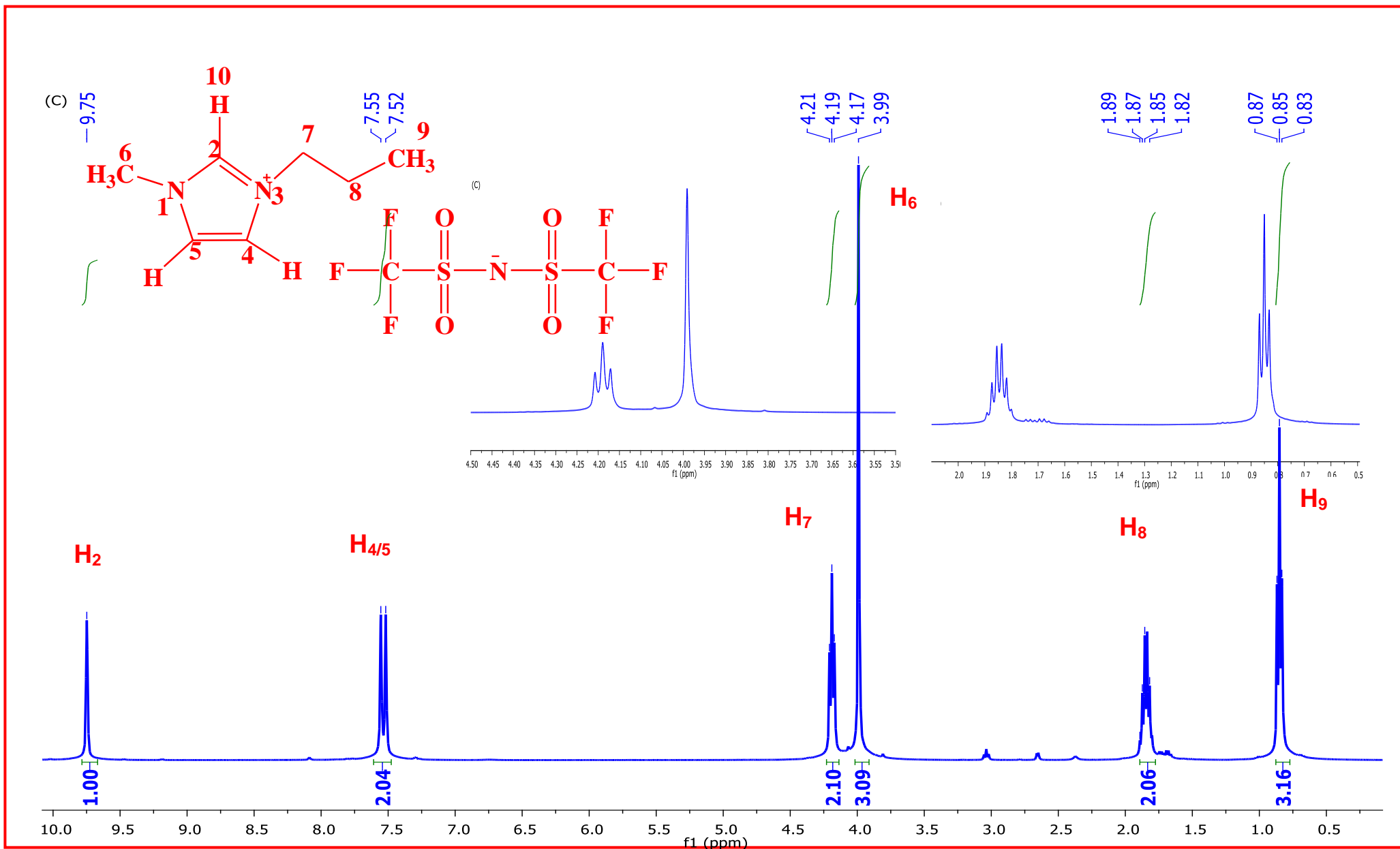


Figure 3.9. Spectre de ¹H-RMN (400 MHz) de [C₃mim⁺][NTf₂⁻].

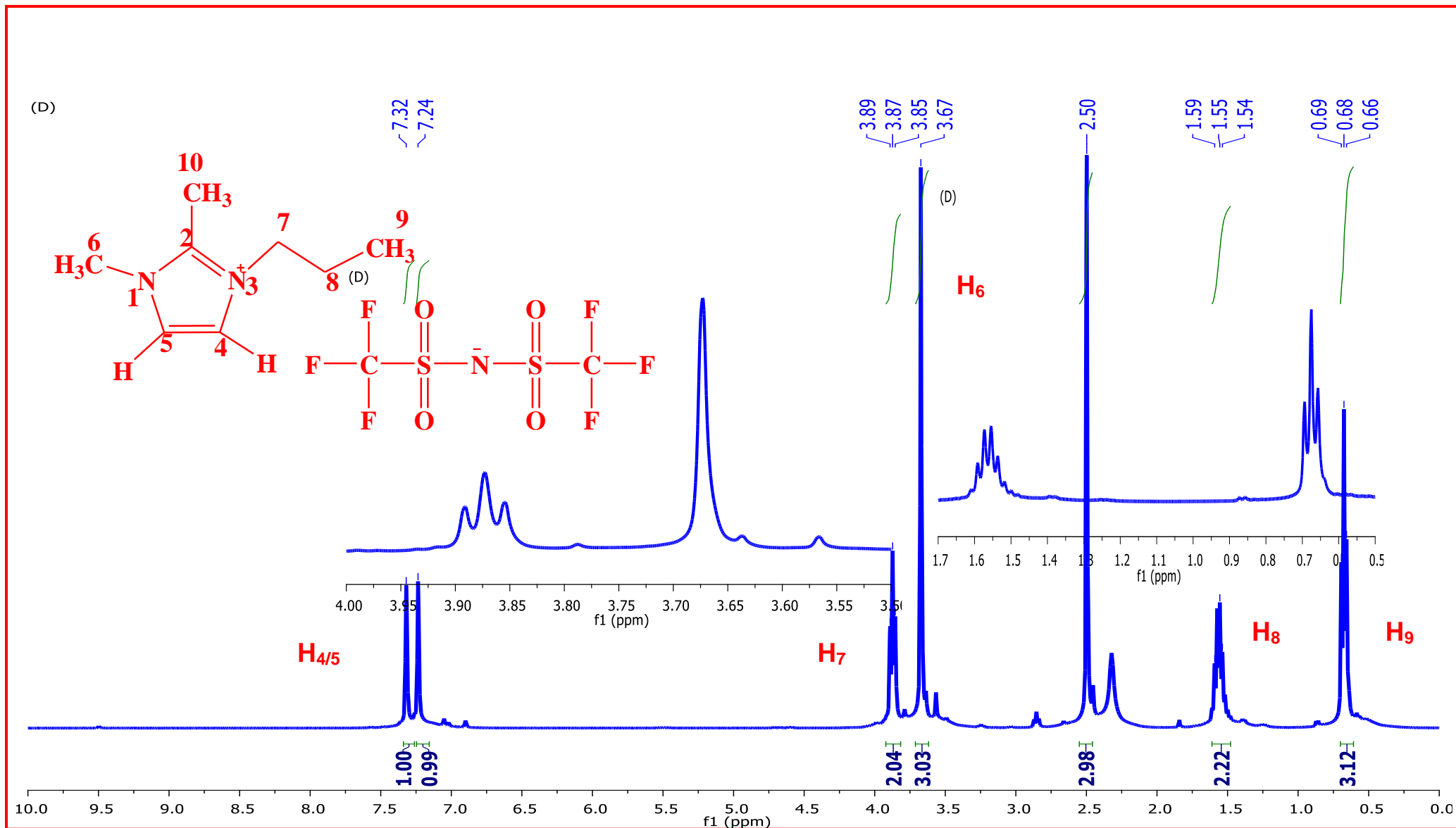


Figure 3.10. Spectre de 1H -RMN (400 MHz) de $[C_3Dmim^+][NTf_2^-]$.

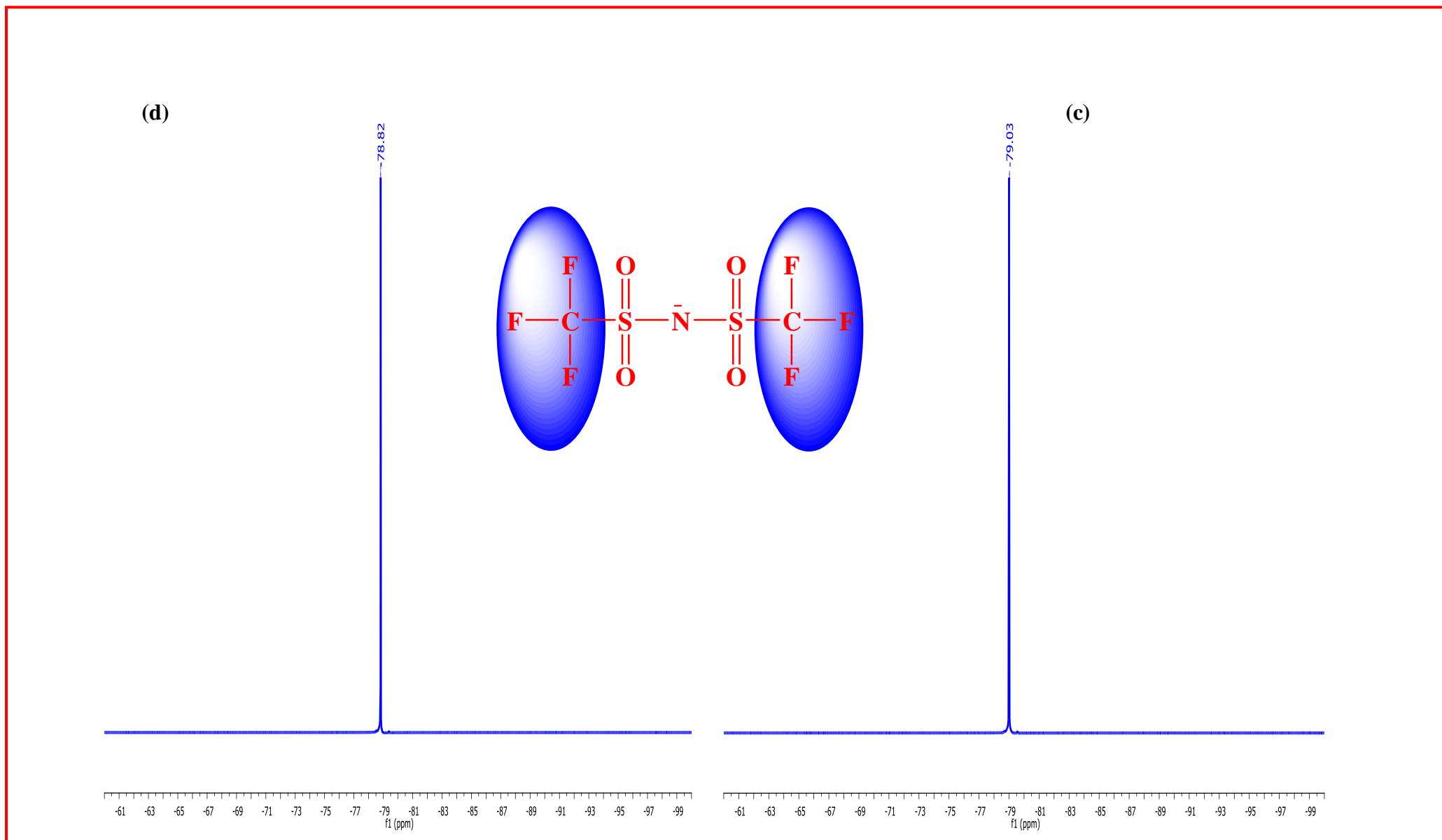


Figure 3.11. Spectre de ^{19}F -NMR (100.6 MHz) du $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ (c) et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ (d)

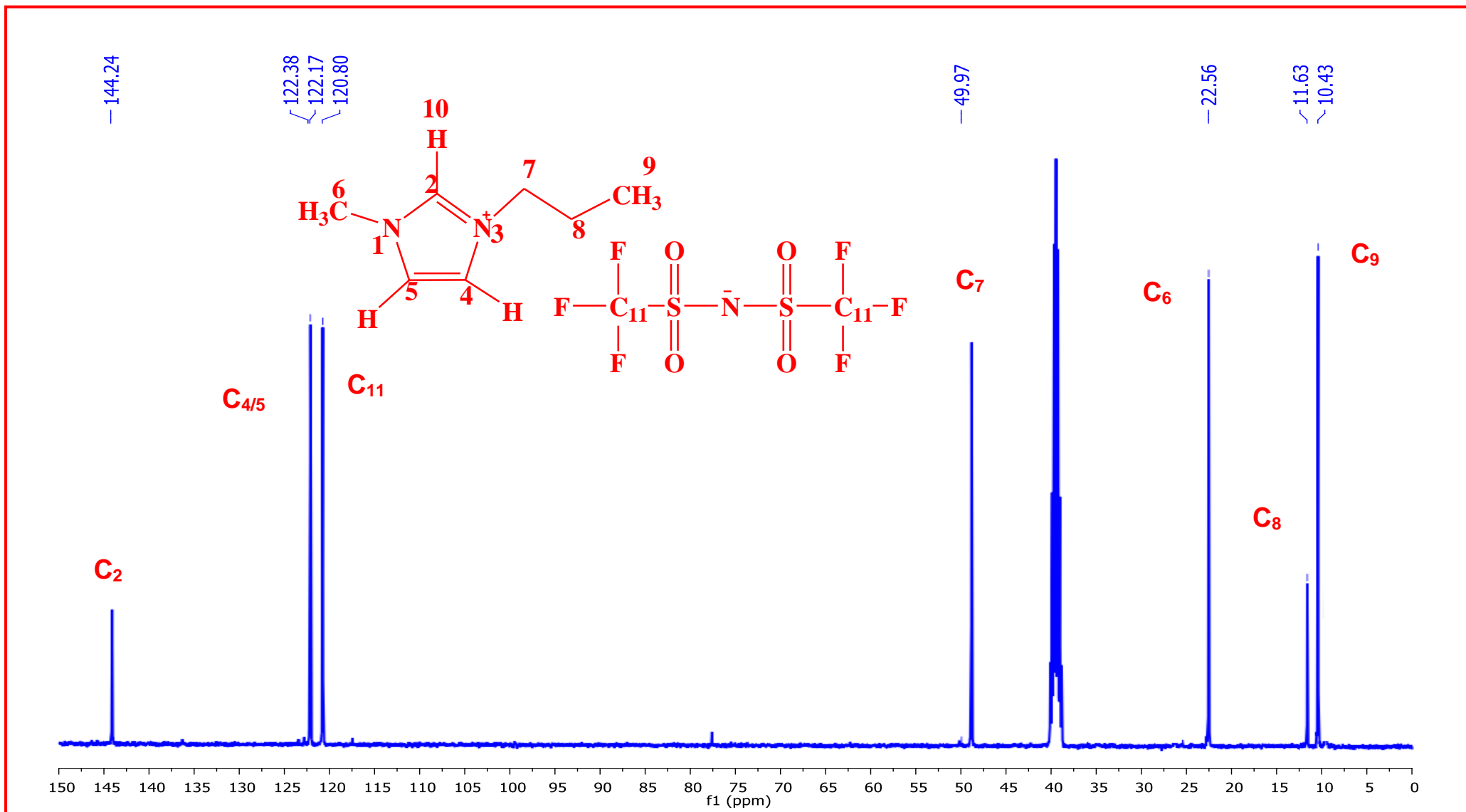


Figure 3.12. Spectre de ^{13}C RMN,(100.6 MHz) de de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

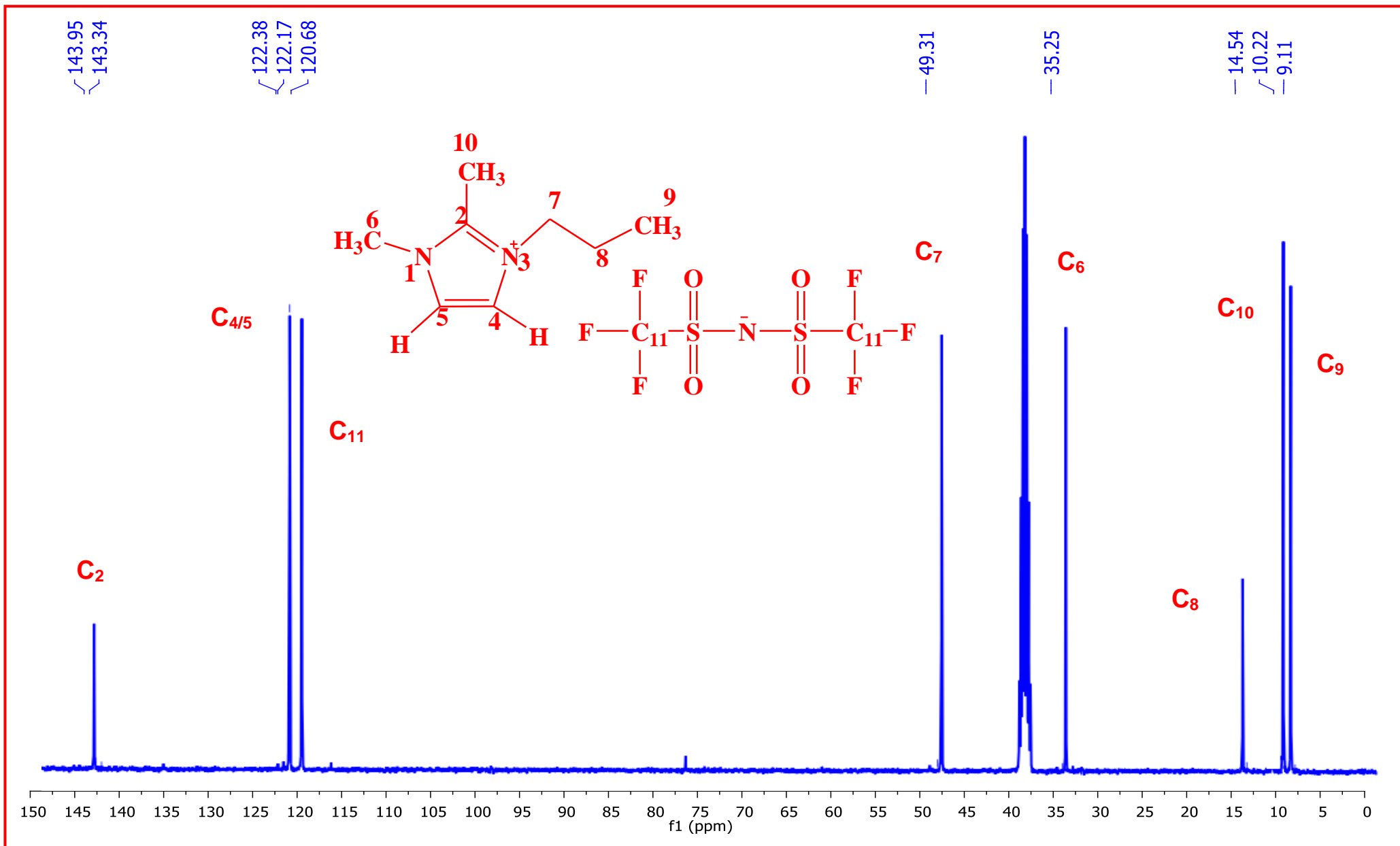


Figure 3.13. Spectre de ¹³C-RMN,(100.6 MHz) de de [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻].

3.5. Techniques de caractérisations

La caractérisation des liquides ioniques synthétisés dans ce travail, nécessite des méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la RMN et FT-IR et pour confirmer également l'absence des impuretés. Les structures chimiques des produits obtenus ont été identifiées, dans une première approche, par RMN sur un spectromètre Bruker DRX 400. Les produits ont été analysés en solution dans les solvants tétraméthylsilane (TMS) et trichlorodéutériométhane (CDCl_3).

3.5.1. Analyse thermique

Les mesures d'analyse gravimétrique thermique (DTG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées en utilisant un instrument Setaram Setsys 1200 sous un flux d'hélium inerte de 60 ml / min. Les plages de température de 25 à 650 °C ont été étudiées avec un taux d'incrémentation de 5 °C / min. Selon le constructeur, la résolution du DSC est de 1 μW et celle de la balance TGA de 1 ng, avec un décalage absolu potentiel de 100 ng par heure.

3.5.2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les structures des liquides ioniques synthétisées sont confirmées par spectroscopie ^1H , ^{13}C et ^{19}F -RMN, afin de vérifier les produits des réactions chimiques attendus et de confirmer l'absence d'impuretés. Les spectres ^1H -RMN (500 MHz), ^{13}C -RMN (125,75 MHz) et ^{19}F -RMN (470,62 MHz) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DRX 500 MHz. Les spectres ont été enregistrés dans du diméthylsulfoxyde (DMSO- d_6), en utilisant le pic résiduel du DMSO comme référence interne ^1H ($\delta = 2,50$ et $3,30$) et le pic central de DMSO- d_6 à $\delta = 39,51$ comme référence ^{13}C . Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm et font référence au signal du solvant interne, à savoir TMS, CDCl_3 respectivement.

3.5.3 La teneur en eau

La présence de l'eau dans les produits synthétisés est chose courante, il convient de noter ici qu'il est extrêmement difficile d'éliminer la quantité très faible de molécules d'eau étroitement liées aux ions couplés dans un liquide ionique. La présence de molécules d'eau affecte les propriétés physico-chimiques des ILs. La quantité de molécules d'eau doit être prise en compte lorsque nous discutons des propriétés des ILs. Les mesures de teneur en eau ont été réalisées par titrage coulométrique Karl Fischer, effectué par un Coulomètre Metrohm

831, économique avec cellule de titrage et électrode génératrice à diaphragme pour la détermination de l'eau jusqu'au niveau de traces.

3.5.4. Mesures FT-IR/ATR et FT-RAMAN

La spectroscopie FT-IR est un outil puissant de caractérisation des produits chimiques et c'est un complément nécessaire à la RMN et le Raman pour déterminer, d'une façon très exacte, les structures des molécules et extraire ainsi certaines informations structurales pour pouvoir comprendre les tendances réactionnelles.

Les mesures reportées dans la partie spectroscopie vibrationnelle ont été effectuées au Centre wallon de recherche agricole (Craw) en Belgique. Les mesures FT-IR / ATR ont été acquises sur un spectromètre Bruker Vertex II-70RAM (BrukerAnalytical, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire ATR TM Golden Diamond Gate Diamond (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Les spectres FT-IR / ATR [600-4000 cm^{-1}] ont été collectés avec une résolution nominale de 1 cm^{-1} en Co-ajoutant 64 scans pour chaque spectre. Le logiciel OPUS 6.0 pour Windows a été utilisé pour la gestion de l'instrument. Les spectres FT-RAMAN ont été acquis sur un spectromètre Vertex 70-RAM II Bruker FT-Raman.

Cet instrument est équipé d'un laser Nd: YAG (cristal grenat d'yttrium aluminium dopé au néodyme triplement ionisé) d'une longueur d'onde de 1064 nm et d'une puissance maximale de 1,5 W. L'accessoire de mesure est pré-aligné: seul l'axe Z de la lumière diffusée est ajusté pour placer l'échantillon dans la position appropriée par rapport au point de mesure local. Le spectromètre RAM II est équipé d'un détecteur Ge refroidi à l'azote liquide. Les spectres FT-Raman [45-4000 cm^{-1}] ont été collectés avec une résolution de 1 cm^{-1} en Co-ajoutant 128 balayages pour chaque spectre à température ambiante. Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour l'acquisition, la manipulation et la transformation spectrales.

Les spectres FT-IR/ATR [600-3400 cm^{-1}] de nos ILs étudiées ont été rapportés et détaillés dans le chapitre suivant, là où on observe réellement les différences entre les spectres.

Références

- [1] Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405-2426.
- [2] Kragl, U., Eckstein, M., & Kaftzik, N. (2002). Enzyme catalysis in ionic liquids. *Current Opinion in Biotechnology*, 13(6), 565-571.
- [3] Buzzeo, M. C., Evans, R. G., & Compton, R. G. (2004). Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry—A review. *ChemPhysChem*, 5(8), 1106-1120.
- [4] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56
- [5] Wang, H., Gurau, G., & Rogers, R. D. (2012). Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1519-1537.
- [6] Haddad, B., Mokhtar, D., Goussem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 582-590.
- [7] 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.
- [8] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., & Rogers, R. D. (2004). Crystal structures of imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide 'ionic liquid' salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Transactions*, (15), 2267-2271.

Chapitre 4

4.1.1. Introduction

La température a une grande influence sur l'état du matériau, d'un point de vue moléculaire, la connaissance de la géométrie et les différents paramètres structuraux de nos liquides ioniques synthétisés est très importante au niveau de la maîtrise structurale. D'autre part, les paramètres thermiques les plus importants dans une analyse thermographique sont le point de fusion (T_m), la température de transition vitreuse (T_g), le point de cristallisation (T_{cry}) et la température de décomposition (T_d).

Contrairement aux solvants organiques classiques, les propriétés d'un liquide ionique varient peu dans un certain domaine de température bien défini [1], d'autre part, l'aspect de présence des liquides ioniques varie selon leurs états physiques et leurs températures d'application [3]. Cette plage est limitée par la température de transition vitreuse pour les ILs amorphes et par un point de fusion pour les liquides ioniques cristallins [4]. Par contre, leurs points de dégradation thermique est la limite supérieure de température.

Afin de déterminer le comportement thermique et les températures appropriées pour une application correcte et sûre, il est important d'étudier le comportement des liquides ioniques à des températures élevées et de comprendre leurs mécanismes de dégradation. En fait, ces mesures peuvent fournir des informations précieuses sur la température maximale de fonctionnement, la vitesse de décomposition et les produits de décomposition [5].

Dans le sujet des liquides ionique, certains auteurs, ont étudié les propriétés thermiques de différents ILs. Ils ont confirmé que la stabilité thermique des ILs dépend principalement de la structure de chaque constituant, c'est-à-dire le couple cation / anion et leur modification comporte: la longueur de chaîne greffée par une alkylation ou par substitution, d'autres travaux ont étudié la méthylation ou une fonctionnalisation de l'un des radicaux [7]. L'effet de l'anion a été étudié en se basant sur les différents travaux de la littérature. Dans leurs travaux, Maton et al [9] notent que la température de décomposition d'un liquide ionique pourrait changer de 200 à 400 ° C en variant le type d'anion, ce qui indique que l'anion joue le rôle le plus important dans la détermination de la stabilité thermique [9]. D'autres part, la stabilité thermiques des ILs avec différents anions ont une bonne corrélation avec la nature de coordination des anions, la nucléophilicité et l'hydrophilicité [10]. Pour leur part, Tokuda et al [12] montre que les ILs d'imidazolium sont généralement plus stables que les ILs de pyridinium, de tétraalkylammonium et de pipéridinium [12]. Cependant, l'équipe de Glenn et al [13], confirme que les impuretés (tels que l'eau, les halogénures) et les conditions expérimentales (telles que la masse de

l'échantillon, la vitesse de chauffage, le type d'atmosphère, le débit de l'atmosphère, le matériau de la cuve d'échantillon et le type d'instrument) [7] pourraient également avoir des effets significatifs sur la stabilité des ILs.

Dans ce contexte, Chen et al [14] ont montré que la plupart des processus de dégradation des ILs sont la réaction de substitution, c'est-à-dire que les anions attaquent les cations conduisant au clivage de la liaison C-N et contenant les voies SN_2 et SN_1 [14]. Une réaction d'élimination ou de réarrangement peut se produire lorsque les ILs comprennent des anions non coordinants. De plus, dans le domaine de chimie théorique, il est à noter que les calculs de chimie quantique fournissent de plus amples informations sur les mécanismes de décomposition en fonction de leurs dégradations [15].

Dans cette partie et afin d'évaluer les résultats de l'analyse thermique de nos liquides ioniques déjà synthétisés, une étude des propriétés thermique a été effectuée pour contrôler les différentes transitions thermiques qui possède chaque liquide ionique. La gamme de mesure choisie est basée sur la possibilité de présence des différentes transitions thermodynamiques. L'intérêt de cette mesure thermique est basé sur la détection des comportements thermiques du liquide ionique lorsqu'il est chauffé ou refroidi, selon son état physique, c'est-à-dire la structure de chaque IL subit des modifications telles que la transition, la fusion ou une cristallisation lorsqu'il est soumis à des changements de température [11].

Cette analyse repose sur l'investigation de l'évolution de phénomènes de transitions, fusion et de dégradation par l'application de trois techniques thermique citées ci-après:

- Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et Calorimétrie: qui donne une image assez claire sur la différence de flux thermique (puissance).
- Analyse Thermique Différentielle (ATD): pour mieux avoir une différence de température entre l'échantillon et la référence (inerte thermiquement).
- Analyse Thermogravimétrique (ATG): pour tester la dégradabilité de chaque liquide ionique.

D'un Point de vue thermiques, ces mesures (DSC-ATD-ATG) 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.

Afin de simplifier la rédaction d'un côté et la lecture d'autre côté, nous allons étudier une série de huit liquides ioniques à base de cations d'imidazolium mais différents selon le type d'anion utilisé.

- ✓ Iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C_3mim^+][I $^-$].
- ✓ Iodure de 1,2-Diméthyl-3-propylimidazolium [C_3Dmim^+][I $^-$].
- ✓ Bromure de 1-méthyl-3-isopropylimidazolium [iC_3mim^+][Br $^-$].
- ✓ Bromure de 1,2-Diméthyl-3-isopropylimidazolium [iC_3Dmim^+][Br $^-$].
- ✓ Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C_3mim^+][NTf $_2^-$].
- ✓ Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1,2-Diméthyl-3-propylimidazolium [C_3Dmim^+][NTf $_2^-$].
- ✓ Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-méthyl-3-isopropylimidazolium [iC_3mim^+][NTF $_2^-$].
- ✓ Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1,2-Diméthyl-3-isopropylimidazolium [iC_3Dmim^+][NTF $_2^-$].

4.1.2. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et Calorimétrie

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique utilisée depuis plusieurs décennies pour mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions dans les matériaux en fonction du temps et de la température. D'autres parts, la DSC est une technique d'analyse thermique plus largement utilisée, applicable dans le domaine des polymères, ainsi qu'à divers matériaux inorganiques. Dans nos mesures thermiques par DSC, la calorimétrie différentielle à balayage a été réalisée en utilisant un instrument (NETZSCH DSC 204 F1) (voir **Figure 4.1.1**) avec une vitesse de 5°C/min entre -100 et 100°C sous Argon pour identifier les températures de transition de phase. L'appareil comprend un système de refroidissement par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four.



Figure 4.1.1. Montage des mesures thermique (DSC) par NETZSCH DSC 204 F1.

Pour une bonne lecture des thermogrammes thermiques obtenues, nous avons confirmé à travers la littérature que l'obtention d'une transition vitreuse T_g est caractérisé par un changement de la ligne du base ou par un point d'inflexion, alors que la cristallisation et le point de fusion T_m est caractérisé par un pic [16].

pour les deux liquides ioniques à base d'iodure; $[C_3Dmim^+][I^-]$ et $[C_3mim^+][I^-]$, les analyses DSC ont été réalisées sur une gamme de températures de -100 à 100 °C à une vitesse de $5^\circ C.mn^{-1}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 4.1.2.**

Pour les mêmes conditions expérimentales utilisées, on note que dans la courbe DSC du IL protoné $[C_3mim^+][I^-]$, la T_g n'a pas pu être détectée pendant la durée de chauffage, tandis que dans le cas du IL méthylé $[C_3Dmim^+][I^-]$, un petit pic à $-24.33^\circ C$ est observé à la suite d'une déviation de la ligne de base du thermogramme, ce pic correspond à la transition vitreuse [16]. De plus, un pic exothermique vers 30.14 °C a été observé dans ce dernier IL. Ce second pic exothermique correspond à la fusion de ce liquide ionique [17].

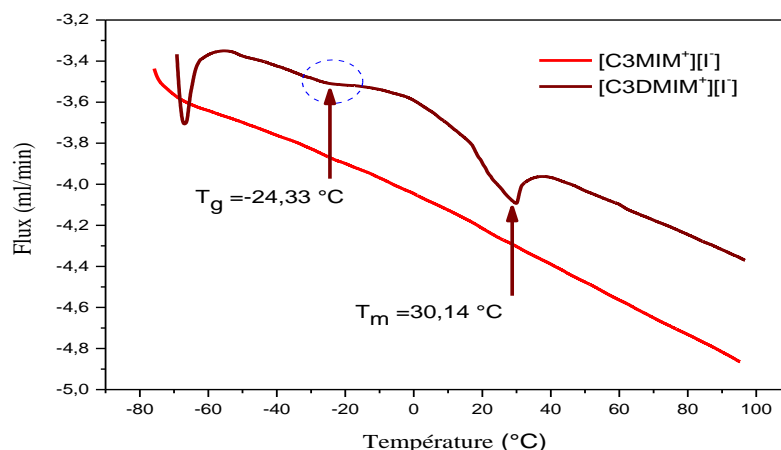


Figure 4.1.2. Thermogrammes de DSC pour les ILs $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ ILs.

D'un point de vue structurelle, la transition vitreuse d'un liquide ionique dépend de l'organisation des cristaux, en se basant sur cette règle et sur les travaux d'Angell et ces collaborateurs [19], le $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ est très visqueux par rapport au $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, donc, il est capable de reproduire un cristal vitreux. Pour cette raison, la transition vitreuse a été facilement détectée, tandis que le liquide ionique protoné $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ se trouve dans un état difficile à cristalliser.

Pour les deux liquides ioniques; $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, nous observons, lors de la montée en température (-41.48 °C), la présence d'un seul pic endothermique dans le cas du $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ lié à la transition vitreuse. Un deuxième pic exothermique observé lors de refroidissement correspond à la cristallisation du $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ [16]. Quand la transition vitreuse est observée, la détection d'une cristallisation sera facile durant le refroidissement. Ceci est dû toujours à la viscosité élevée pour ce IL $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$. Par contre, pour le IL $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$, aucun pic n'a été détecté durant le chauffage ou le refroidissement.

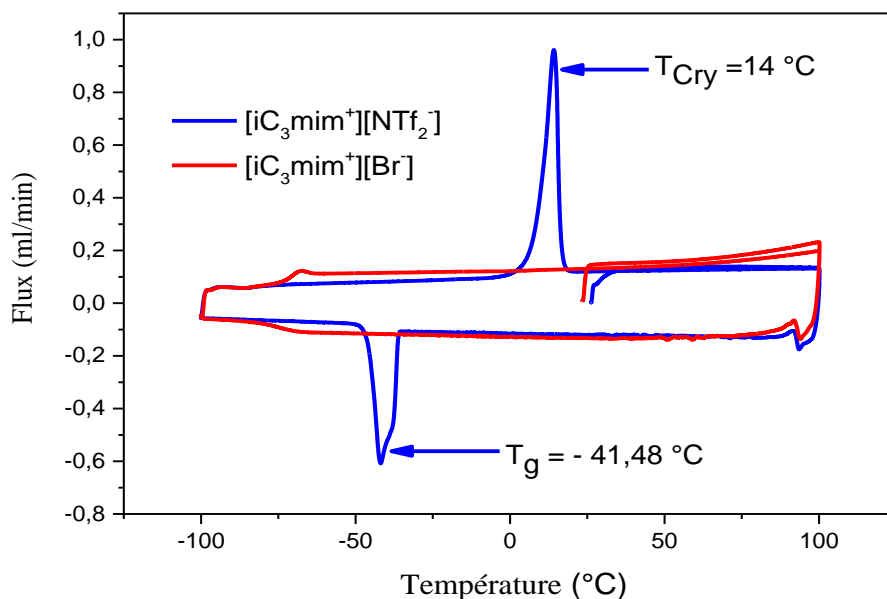


Figure 4.1.3. Thermogrammes de DSC pour les ILs [iC₃mim⁺][Br⁻] et [iC₃mim⁺][NTf₂⁻].

Il faut donc noter que l'apparition du phénomène de transition vitreuse dans les deux ILs; [C₃Dmim⁺][I⁻] et [iC₃mim⁺][NTf₂⁻] est en relation direct avec leurs structures moléculaires et le type d'interaction entre les deux couples cation-anion [21], c'est-à-dire, cette phase de transition observée est très influencée par la distribution de charge entre l'anion iodure et le cation 1,2-Diméthyl-3-propylimidazolium, ainsi qu'entre le Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide et 1-méthyl-3-isopropylimidazolium, ces deux couples d'ions ont une capacité de former ou bien de développer des liaisons hydrogène avec le cation. Dans cette plage de température appliquée, une des caractéristiques principales de la transition vitreuse est l'augmentation très importante de la viscosité du système à l'approche de T_g, pour les ILs qui ont un aspect liquide à température ambiante [22]. C'est-à-dire un liquide ionique très visqueux celui qui forme des interactions électrostatiques plus fortes [22]. D'autres paramètres comme l'augmentation des interactions de Van der Waals peuvent entraîner une diminution des interactions coulombiennes par conséquent, une augmentation de la viscosité provoquant un caractère d'un cristal vitreux [25].

Pour bien compléter nos analyses thermiques et afin de comprendre le comportement thermique des liquides ioniques dans les hautes températures, deux techniques complémentaires ont été utilisées; nommés ATG-ATD. Les résultats obtenus sont détaillés dans la partie suivante.

4.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Différentielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique permettant d'étudier l'effet de la température sur la masse d'un matériau donné. En mesurant simultanément la masse et la température, cette mesure fournit des informations sur la température de dégradation ainsi que l'échelle de temps du processus de dégradation dans les conditions expérimentales définies.

Les données collectées sont ensuite analysées pour obtenir les paramètres de dégradation de l'échantillon. Dans notre travail, des mesures d'analyse gravimétrique thermique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (ATD) ont été réalisées en utilisant un instrument Setaram Setsys 1200 sous un flux d'hélium inerte de 60 ml / min. Les plages de température de 25 à 650°C ont été étudiées avec un taux d'incrément de 5°C/min. Selon le constructeur, la résolution du DSC est de 1 μ W et celle de la balance TGA de 1 ng, avec un décalage absolu potentiel de 100 ng par heure. La perte en masse du liquide ionique en fonction de la température ou du temps permet entre autres de connaître ses températures de début et de fin de dégradation.



Figure 4.1.4. Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 T.

(Laboratoire: LMEC-NdR)

4.1.4. L'effet du cation

➤ Effet de la méthylation

Afin d'étudier l'influence de la méthylation sur les propriétés thermiques des liquides ioniques synthétisés, le comportement thermique a été analysé à l'aide de mesures TGA et ATD. Les thermogrammes et les courbes de flux de chaleur qui en résultent sont présentés sur les **Figures 4.1.5-6, 4.1.8-10 et 4.1.12-13**. Les valeurs correspondantes aux températures de décomposition maximales, qui a été trouvée à partir des pics dérivés, sont reportées dans le tableau à la fin de cette partie. Qualitativement, les courbes de liquide ionique protoné $[C_3mim^+][I^-]$ et méthylé $[C_3Dmim^+][I^-]$ semblent similaires, mais les températures où se produisent les transitions de phase et la décomposition thermique varient considérablement. On peut voir que la méthylation entraîne une augmentation de la température de décomposition. Cela signifie que la méthylation a un impact non seulement sur les propriétés thermophysiques et les arrangements moléculaires, ce qui a déjà été montré dans d'autres travaux [26], mais également sur la stabilité thermique [28]. En fait, l'analyse des données affichées sur les deux thermogrammes montre que la méthylation en position $C_{(2)}$ a augmenté la température de décomposition de 308 à 324°C. Plusieurs auteurs spécialistes dans le domaine thermique comme Maton et al [9], Ngo et al [10] et Awad et al [11] ont rapporté des observations similaires dans d'autres familles de ILs.

La décomposition thermique des deux ILs se produit dans la plage de température 300-400 ° C, qui atteint 100% à 342°C pour $[C_3mim^+][I^-]$ et à 362°C pour l'IL méthylé [29].

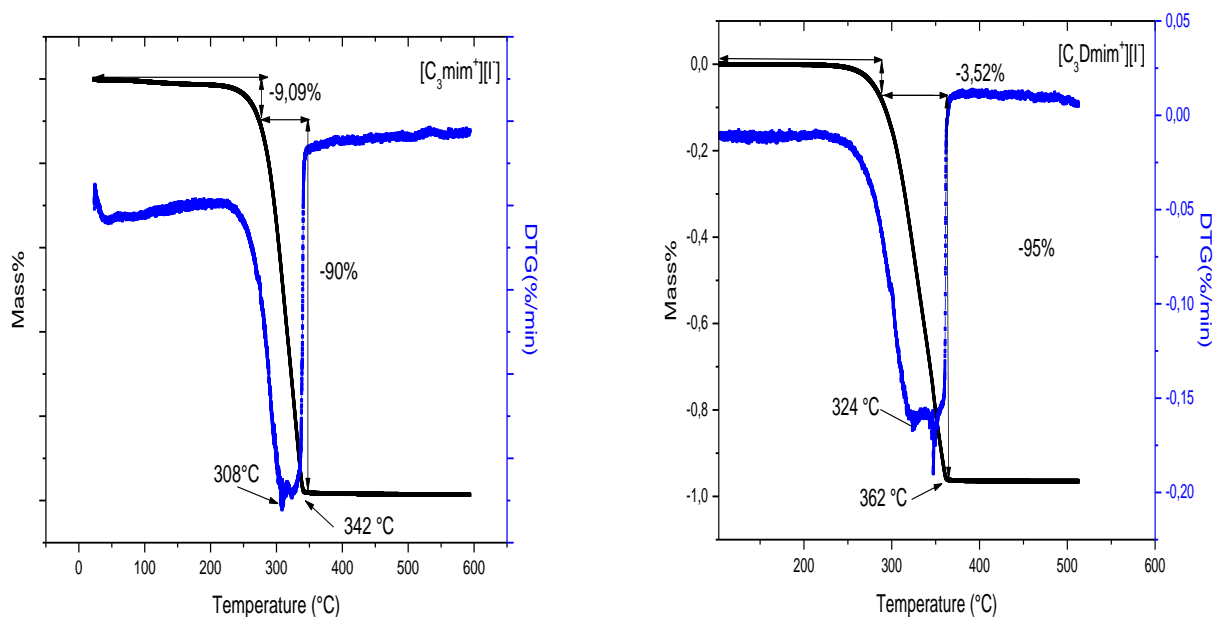


Figure 4.1.5. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[C_3mim^+][I^-]$ et $[C_3Dmim^+][I^-]$.

La **Figure 4.1.6** montre le comportement thermique pour deux ILs à base de bromure de 1-méthyl-3-isopropylimidazolium $[iC_3mim^+][Br^-]$ et de Bromure de 1,2-Diméthyl-3-isopropylimidazolium $[iC_3Dmim^+][Br^-]$, à partir de la température ambiante jusqu'à 550°C. Même phénomène thermique a été observé, c'est-à-dire le liquide ionique méthylé $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ est plus stable par rapport au IL protoné $[iC_3mim^+][Br^-]$. Ces analyses ATG (**Figure 4.1.6**) montrent que la dégradation du $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ se fait entre 261 et 336 °C, alors que le IL protoné $[iC_3mim^+][Br^-]$ montre une dégradation entre 236 et 320 °C.

L'analyse ATD montre la présence d'un pic endothermique, à un T_{onset} de 179°C, qui est dû à la fusion de $[iC_3Dmim^+][Br^-]$. Sachant que l'état physique du IL protoné est liquide à température ambiante, tandis que l'IL méthylé est présent sous forme d'un solide. Donc, il est évident que ce dernier $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ présente un point de fusion dans cette gamme de température par rapport au $[iC_3mim^+][Br^-]$.

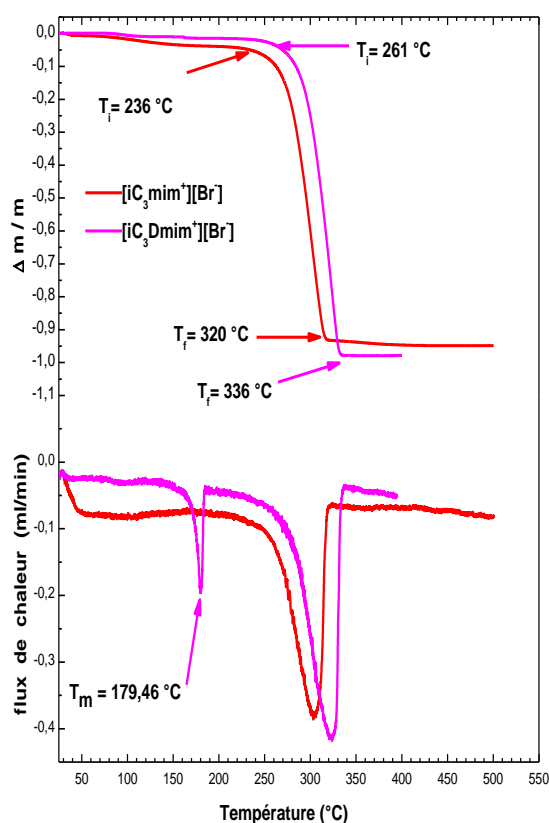


Figure 4.1.6. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$.

Un deuxième pic endothermique dans les hautes températures, dont le maximum est à $338^\circ C$, correspond à la dégradation complète de ce dernier. Pour le deuxième liquide ionique protoné $[iC_3mim^+][Br^-]$ une dégradation complète vers $323^\circ C$ a été observée.

Notre objectif dans cette thèse est de corréler entre les résultats thermiques obtenus avec celles de la spectroscopie IR/Raman. Les thermogrammes affichés dans la **Figure 4.1.6** montrent deux pics de pertes de masses principaux pour les deux ILs $[iC_3mim^+][Br^-]$ et $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ qu'on pourrait donc les attribuer à la dégradation complète, mais le liquide ionique méthylé présente une stabilité plus grande, cette différence est due au type d'interaction entre le couple cation-anion [27], par conséquent, dans le cas de $[iC_3mim^+][Br^-]$, l'ensemble des sites d'attaques sont trois positions C_2-H , C_4-H , C_5-H , entre le noyau d'imidazolium et l'anion $[Br^-]$, ce dernier va se positionner en haut du noyau d'imidazolium est développe une interaction plus forte avec l'hydrogène du C_2 , par contre dans le cas du liquide ionique méthylé $[iC_3Dmim^+][Br^-]$, les interaction sont diminuées à cause d'une désactivation de cette position C_2 [33], donc, a vrai dire que le type d'interaction est le

paramètre primordial qui maîtrise non seulement le paramètre thermique mais également influe sur les propriétés physico-chimiques [36]. Dans ce cas, cette méthylation interne entraîne une augmentation importante dans la température de dégradation [8].

Une lecture détaillée de la littérature confirme que la méthylation en position C₂ rend clairement les liquides ioniques plus stables, cela pourrait s'expliquer par l'acidité du proton C₂ (pK_a ≈ 24), qui peut être déprotoné par des anions suffisamment basiques [30]. La substitution de groupes méthyle en cette position bloque le mécanisme de décomposition nucléophile, augmentant ainsi la stabilité thermique. De plus, le remplacement de l'hydrogène du cycle par un groupe méthyle pourrait augmenter l'encombrement stérique et les interactions de van der Waals, ce qui n'est pas favorable à la dégradation thermique par le mécanisme S_N1 ou S_N2, provoquant ainsi un tempérament de dégradation thermique plus élevé [36]. Cependant, la substitution méthyle en position C₂ s'est avérée augmenter la stabilité thermique des liquides ioniques contenant non seulement des halogénures, mais aussi l'anion [NTf₂⁻] [38] (voir **Figure 4.1.7**).

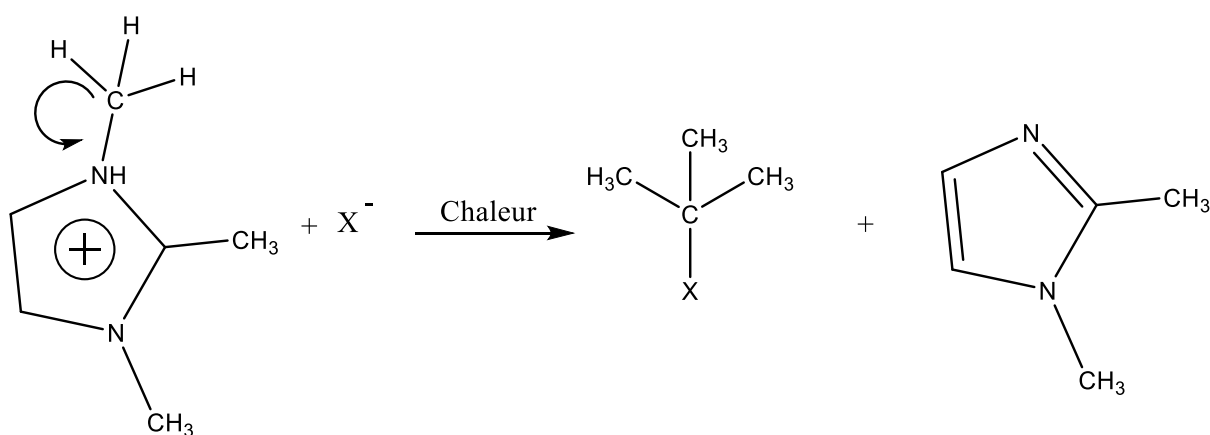


Figure 4.1.7. Mécanisme de décomposition S_N1 d'un IL proposé par Awad et al [11].

➤ Effet de la chaîne latérale

La littérature thermique indique, qu'en général, la longueur de la chaîne alkyle du cation a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques, telle que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle diminue la stabilité thermique, ceci a été observé par Erdmenger et al [37] pour les liquides ioniques à base d'imidazolium avec l'anion [Cl⁻], et par Dessiaterik et al [39] avec des anions à faible coordination à savoir [BF₄⁻] et [PF₆⁻].

]. Dans notre travail, on ne compare pas la longueur des chaînes mais leurs ramifications, et on a remarqué que les ILs avec des chaînes ramifiées sont moins stables que leurs homologues non ramifiées, que ce soit avec les halogénures ou avec $[\text{NTf}_2^-]$ comme anions (voir **Figure 4.1.8**).

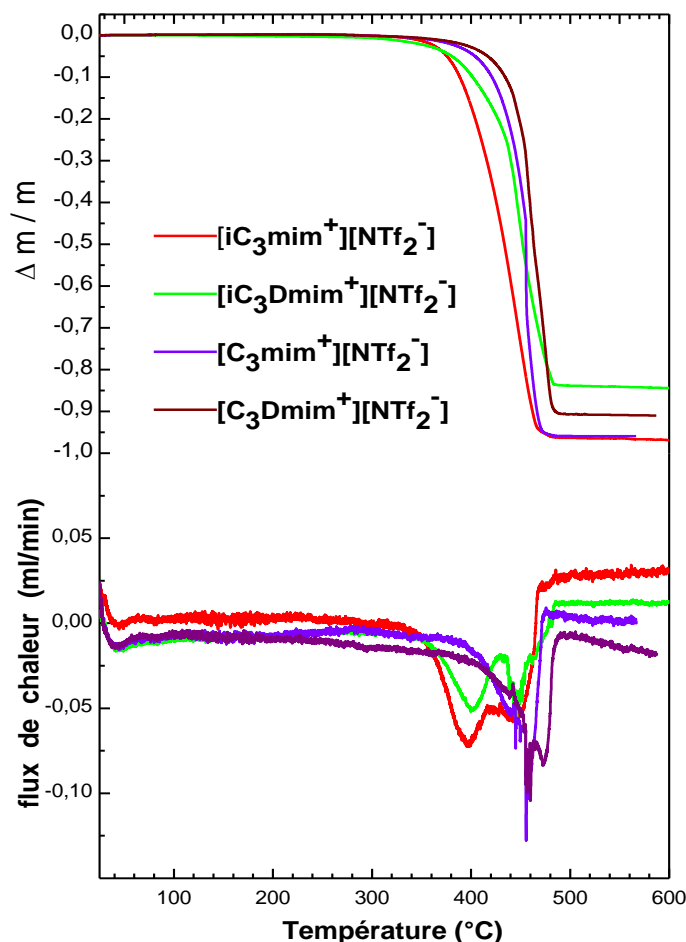


Figure 4.1.8. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

Afin d'étudier l'effet de la chaîne latérale sur le comportement thermique des liquides ioniques à base du Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, quatre liquides ioniques ont été ciblés et les thermogrammes ATG et ATD obtenus sont présentés dans la **Figure 4.1.8**.

Premièrement, lors du chauffage, les courbes TGA montrent une première décomposition vers 240 °C avec une légère variation, on note qu'une diminution des pertes de masse quasiment identiques liées entre les liquides ioniques à base de propyl, en parallèle, les

deux ILs à base de l'isopropyl suit un même comportement. Selon leurs structures, on peut voir que la stabilité thermique de ILs à base d'isopropyl est inférieure par rapport aux ILs à base de propyl. D'autre part, l'évolution de la dégradation thermique suit l'ordre suivant:

$$T_d [iC_3mim^+][NTf_2^-] < T_d [C_3mim^+][NTf_2^-] < T_d [iC_3Dmim^+][NTf_2^-] < T_d [C_3Dmim^+][NTf_2^-].$$

Différents travaux ont été avancés par certains chercheurs pour expliquer ce comportement de dégradation, Erdmenger et al [37] suggère que les températures de décomposition, qui sont liées à la stabilité des liquides ioniques, soient plus élevées pour les liquides ioniques ramifiés que pour leurs analogues linéaires. En revanche, Awad et al. [11] ont proposé une réaction SN_1 (voir **Figure 4.1.7**) comme mécanisme de décomposition pour les liquides ioniques à base d'imidazolium avec un groupe isobutyle et le tétrafluoroborate comme anion, conduisant à des températures de décomposition plus basses que leurs analogues linéaires. Sans oublier qu'il faut prendre les résultats publiés avec prudence parce qu'ils sont affecté par plusieurs facteurs à savoir la nature des appareils, la masse des échantillons, la pureté et la vitesse de chauffage. Ainsi, à titre d'exemple, Fernandez et al. [40] ont constaté que les pics des courbes thermiques (DTG) de la décomposition de $[C_2mim][EtSO_4]$ et $[C_4mim][MeSO_4]$ augmentaient de 50 °C lorsque la vitesse de chauffage passait de 2 à 16 °C min⁻¹. Kosmulski et al. [41] ont observé une augmentation jusqu'à 50°C en doublant la masse de l'échantillon dans les études sur les phosphates de 1-alkyl-3-méthyl imidazolium et le triflate de 1-décyl-3-méthylimidazolium.

4.1.5. L'effet de l'anion

Comme mentionné précédemment, la nature des anions joue un rôle cruciale dans la stabilité thermique des ILs [42], et c'est ce qu'on a pu constater de nos résultats. L'analyse des thermogrammes affichés dans les **Figures 4.1.9,10,12** indique que la stabilité thermique des ILs change considérablement en changeant l'anion, ces informations sont bien notées dans les travaux du Huddleston et al [42].

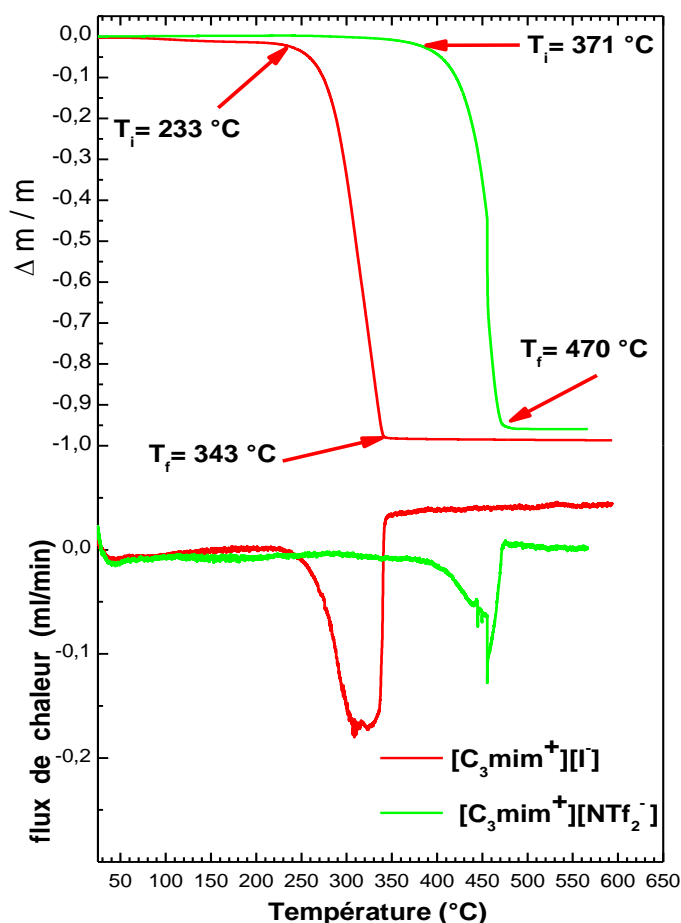


Figure 4.1.9. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[C_3mim^+][I^-]$ et $[C_3mim^+][NTf_2^-]$.

La **Figure 4.1.9.** montre clairement que les températures significative de la dégradation (T_{di} , T_{dm} , T_{df}) passe de 233, 309, 343 °C respectivement pour $[C_3mim^+][I^-]$ à 371, 455, 470 °C pour $[C_3mim^+][NTf_2^-]$ (voir **Tableau 4.1.1**). Où: T_{di} est la température initiale de la décomposition, T_{dm} : la température moyenne de la décomposition est T_{df} : la température finale de la décomposition, les détails sur ces températures sont donnés dans le tableau.

La première remarque tirée est que les liquides ioniques halogénures à base d'iodure et du bromure sont moins stables que les liquides ioniques avec l'anion perfluoré Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, parce que les halogénures possèdent à la fois un caractère nucléophile et basique relativement élevé [12].

Belieres et Angell dans plusieurs travaux [19] ont montré que le liquide ionique étant formé par transfert du proton d'un acide de Brønsted à une base de Brønsted, sa température

de dégradation dépend de l'énergie de transfert du proton durant le processus réversible. Dans le même contexte, Baranyai et al [46] ont confirmé que la faible basicité des anions perfluorés contribue à augmenter la stabilité thermique des liquides ioniques.

Boumediene et al [47], dans ces travaux sur des liquides ioniques dicationniques, ont rapporté que le mécanisme de décomposition thermique des liquides ioniques à base d'imidazolium suit un processus de substitutions nucléophile, la raison pour laquelle, un tel changement d'un caractère de la basicité ou de la nucléophilie des anions est susceptible d'entraîner une modification de la stabilité thermique des liquides ioniques. Ces explications sont relativement logiques avec nos résultats obtenus qui indiquent que $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ présente une dégradation supérieure par rapport aux $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$.

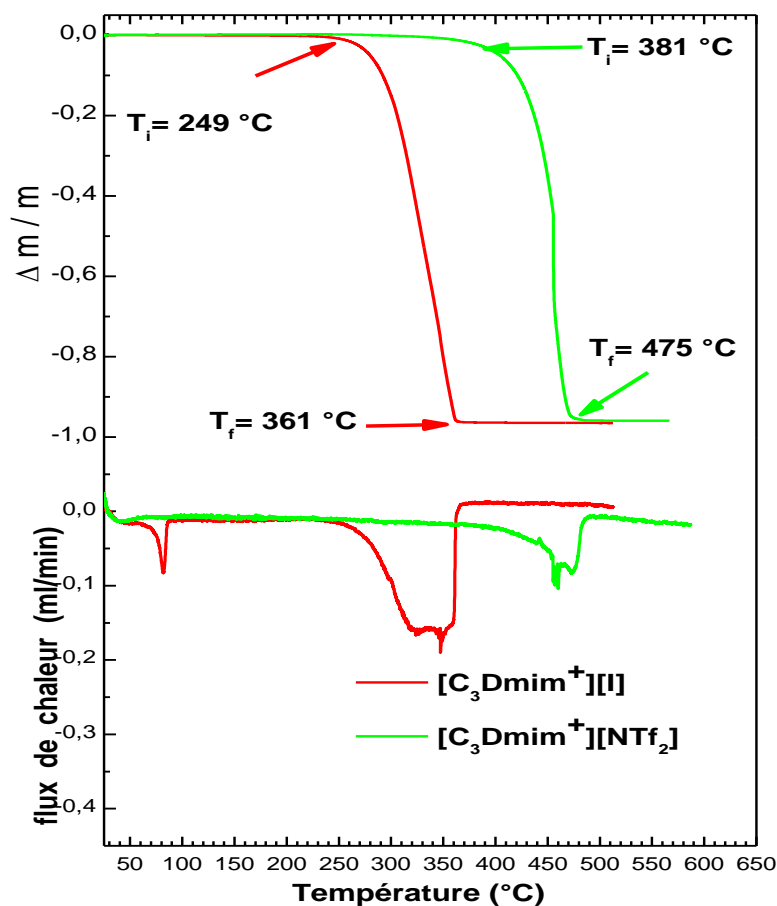


Figure 4.1.10. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

Pour les deux liquides ioniques $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$. On observe que le IL à base du $[\text{NTf}_2^-]$ est plus stable par rapport au IL à base d'iodure $[\text{I}^-]$. En fait, ces deux

liquides ioniques ont la même structure du cation, ils diffèrent seulement par l'anion couplé. Cette grande différence de la stabilité thermique remarquée est due à la nature d'anion [48]. D'un point de vue structurelle, l'anion Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide est un anion complexe qui possède deux conformères Cis et Trans (voir Chapitre 2).

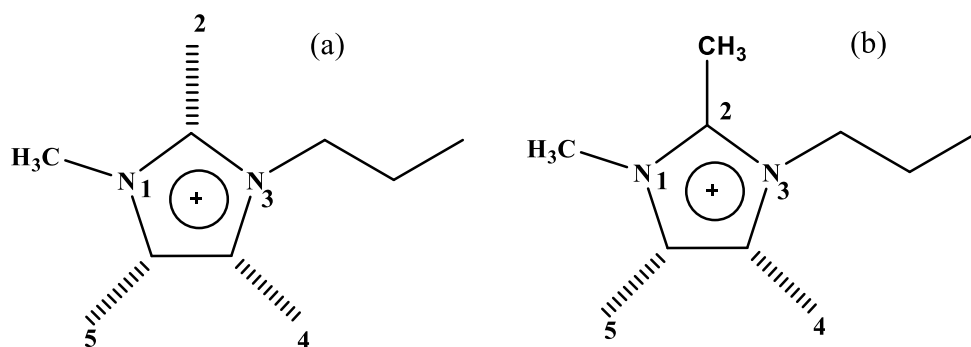


Figure 4.1.11. Schéma représentatif de sites d'interaction pour deux ILs protoné (a) et méthylé (b).

L'étude par la spectroscopie IR/Raman montre que cet anion développe plusieurs interactions selon le conformère adapté, d'autre part, la méthylation supprime l'interaction via le site C₂ (voir **Figure 4.1.11**), alors que l'augmentation de ces interactions au niveau de liquide ionique protoné [C₃mim⁺][NTf₂⁻] entraîne une diminution importante de la température de dégradation. Ces constats ont été également approuvés par Noack et al [21], Endo et al [33] et Fumino et al [34].

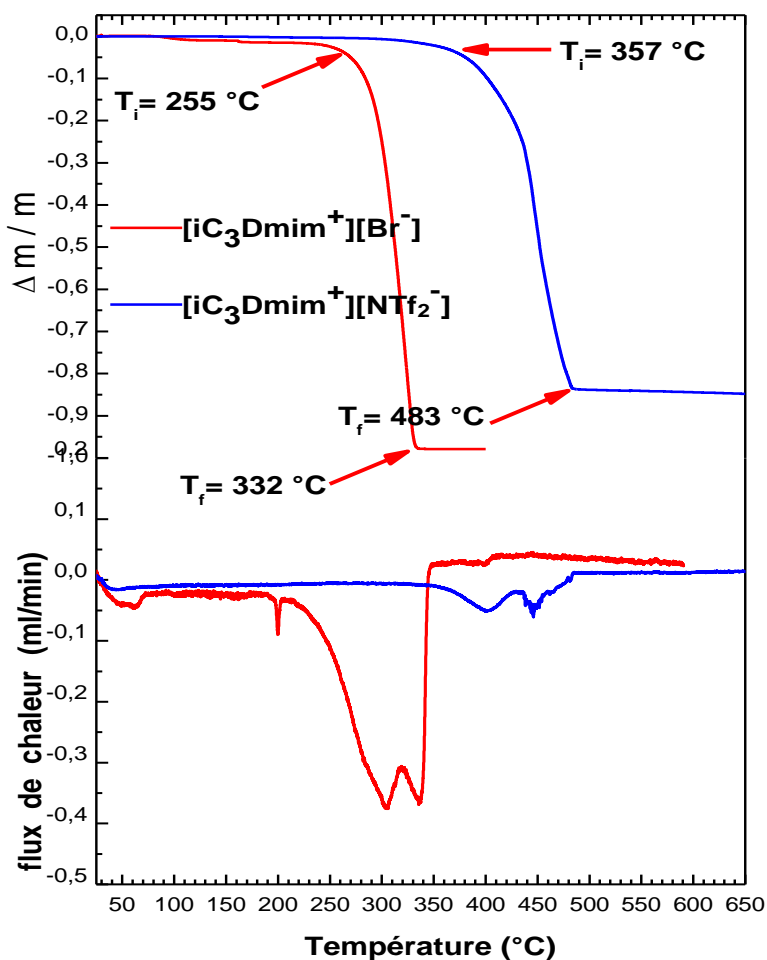


Figure 4.1.12. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les ILs [iC₃Dmim⁺][Br⁻] et [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻].

Dans le cas de deux liquides ioniques [iC₃Dmim⁺][Br⁻] et [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻], l'influence de l'anion est similaire, où les données affichées dans les thermogrammes ATG et ATD montrent une augmentation importante de la température de dégradation pour le liquide ionique à base de Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide. Ce comportement thermique observé est presque similaire pour les deux cas précédents.

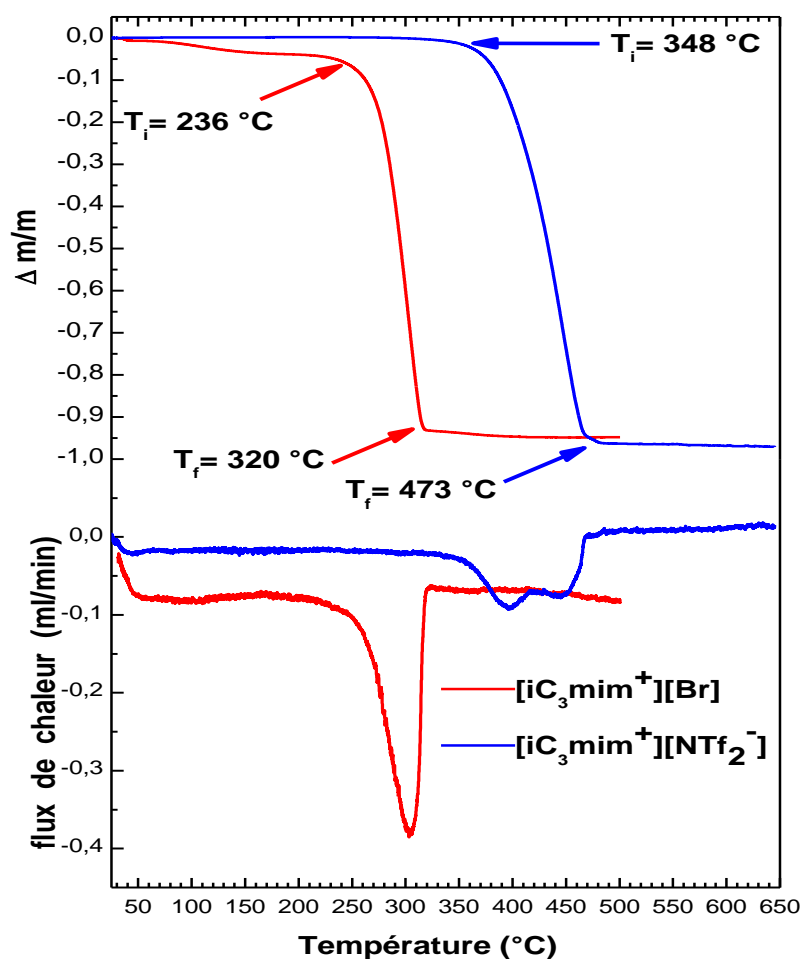


Figure 4.1.13. Thermogrammes par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) pour les liquides ioniques $[iC_3mim^+][Br^-]$ et $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$.

À partir des résultats obtenus lors des mesures ATG et ATD et en s'appuyant sur les travaux bibliographiques des pionniers dans le domaine purement thermique, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

$$T_d [iC_3mim^+][Br^-] < T_d [iC_3Dmim^+][Br^-] < T_d [C_3mim^+][I^-] < T_d [C_3Dmim^+][I^-] < T_d [C_3mim^+][NTf_2^-] < T_d [iC_3mim^+][NTf_2^-] < T_d [C_3Dmim^+][NTf_2^-] < T_d [iC_3Dmim^+][NTf_2^-].$$

De manière générale pour les ILs perfluorés, les deux ILs ramifiées $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$ et $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$ présentent des températures de dégradation inférieures. Cependant, ils sont typiquement moins stables et liés de manière covalente à un point de ramification sur la chaîne principale greffé au noyau d'imidazole, ce qui montre que la ramification abaisse le degré de la stabilité. D'autre part, ces deux liquides ioniques ont la même structure, elles diffèrent seulement par le groupement methyl. Malgré leurs

groupements isopropyl identiques, les deux ILs étudiés présentent des températures différentes. Il apparaît que cette méthylation externe diminue la température de dégradation. Pour cela on trouve que les chaînes latérales ramifiées sont moins stables que leurs homologues non ramifiées. Le **Tableau 4.1.1.** résume les différentes températures de dégradation pour les huit liquides ioniques.

Tableau 4.1. Propriétés thermiques des liquides ioniques étudiés.

Liquide ionique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique 25°C	T _{di} (° C)	T _{dm} (° C)	T _{dr} (° C)
[C ₃ mim ⁺][I ⁻]	252,12	Liquide	233	308	342
[C ₃ Dmim ⁺][I ⁻]	266,12	Liquide	249	329	361
[iC ₃ mim ⁺][Br ⁻]	205,01	Liquide	236	298	320
[iC ₃ Dmim ⁺][Br ⁻]	219,12	Solide	255	314	332
[iC ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻]	405,34	Liquide	348	434	473
[iC ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	419,36	Liquide	357	446	483
[C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻]	405,34	Liquide	371	454	470
[C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	419,36	Solide	381	455	475

Conclusion

Dans cette partie les propriétés thermiques des liquides ioniques synthétisés ont été présentées, il a été montré que les températures de dégradation de nos liquides ioniques couplé avec l'anion Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide sont plus stables par rapport aux ILs avec les anions iodure et bromure. De plus, il est clair que les liquides ioniques qui ont un méthyle CH₃ en position C₂ à savoir; 1,2-Diméthyl-3-propyl imidazolium, 1,2-Diméthyl-3-isopropylimidazolium sont plus stables que les liquides ioniques protonés. Pour une application donnée, la température maximale d'utilisation des liquides ioniques est fixée par sa température de décomposition. Nos résultats également montrent que les liquides ioniques couplés avec le Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide comme anion ont des températures de décomposition supérieures à celles des anions iodure et bromure, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 360°C et dans certains cas supérieures à 400°C [35]. Cette stabilité thermique dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre: [NTf₂⁻] > [I⁻] > [Br⁻], ce qui est en bon accord avec les résultats des travaux récemment publiés.

Nos analyses ATG et ATD qui ont été réalisées sur l'ensemble de huit liquides ioniques montrent que la méthylation en position C₂ augmente la température de dégradation par un pas un peu près de 20°C, ce qu'on appelle une méthylation interne sur le cycle

d'imidazolium, par contre on observe que l'isopropylation, autrement dire, la méthylation externe indique qu'il n'y a pas de grande différence de stabilités entre ces liquides ioniques. Même si on remarque que cette différence reste très faible. On conclut qu'une méthylation interne augmente considérablement la température de dégradation par rapport à une méthylation externe, ceci est très relié avec les mécanismes des interactions créés au niveau de chaque structure entre le couple cation-anion.

Référence

- [1] De Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., & Dupont, J. (2003). Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 5(8), 728-731.
- [2] Scott, M. P., Rahman, M., & Brazel, C. S. (2003). Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA. *European Polymer Journal*, 39(10), 1947-1953.
- [3] Liu, J. F., Jiang, G. B., & Jönsson, J. Å. (2005). Application of ionic liquids in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 20-27.
- [4] Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and applied chemistry*, 72(7), 1391-1398.
- [5] Meine, N., Benedito, F., & Rinaldi, R. (2010). Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration. *Green Chemistry*, 12(10), 1711-1714.
- [6] Baranyai, K. J., Deacon, G. B., MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., & Scott, J. L. (2004). Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures. *Australian journal of chemistry*, 57(2), 145-147.
- [7] Kosmulski, M., Gustafsson, J., & Rosenholm, J. B. (2004). Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta*, 412(1-2), 47-53.
- [8] Bridges, N. J., Visser, A. E., & Fox, E. B. (2011). Potential of nanoparticle-enhanced ionic liquids (NEILs) as advanced heat-transfer fluids. *Energy & Fuels*, 25(10), 4862-4864.
- [9] 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.
- [10] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [11] 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.
- [12] Tokuda, H., Tsuzuki, S., Susan, M. A. B. H., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2006). How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19593-19600.
- [13] Glenn, A. G., & Jones, P. B. (2004). Thermal stability of ionic liquid BMI (BF₄) in the presence of nucleophiles. *Tetrahedron letters*, 45(37), 6967-6969.
- [14] Chen, Y., Cao, Y., Shi, Y., Xue, Z., & Mu, T. (2012). Quantitative research on the vaporization and decomposition of [EMIM][Tf₂N] by thermogravimetric analysis-mass spectrometry. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(21), 7418-7427.
- [15] 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.
- [16] Haddad, B. (2012). *Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique* (Doctoral dissertation).
- [17] Haddad, B., Villemin, D., Belarbi, E. H., Bar, N., & Rahmouni, M. (2014). New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric measurements. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), 781-787.
- [18] Forsyth, S. A., & MacFarlane, D. R. (2003). 1-Alkyl-3-methylbenzotriazolium salts: ionic solvents and electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*, 13(10), 2451-2456.
- [19] Angell, C. A., Byrne, N., & Belieres, J. P. (2007). Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications. *Accounts of chemical research*, 40(11), 1228-1236.
- [20] Xu, W., Cooper, E. I., & Angell, C. A. (2003). Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(25), 6170-6178.
- [21] 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.
- [22] Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2005). Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4), 275-297.
- [23] Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry-A European Journal*, 8(16), 3671-3677.

- [24]Chen, Z. J., & Lee, J. M. (2014). Free volume model for the unexpected effect of C2-methylation on the properties of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(10), 2712-2718.
- [25]Larsen, A. S., Holbrey, J. D., Tham, F. S., & Reed, C. A. (2000). Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions. *Journal of the American Chemical Society*, 122(30), 7264-7272.
- [26]Rooney, D., Jacquemin, J., & Gardas, R. (2009). Thermophysical properties of ionic liquids. In *Ionic liquids* (pp. 185-212). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [27]Endo, T., Kato, T., & Nishikawa, K. (2010). Effects of methylation at the 2 position of the cation ring on phase behaviors and conformational structures of imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(28), 9201-9208.
- [28]Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [29]Zhang, Y., & Maginn, E. J. (2012). The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(35), 12157-12164.
- [30]Blake, D. M., Moens, L., Rudnicki, D., & Pilath, H. (2006). Lifetime of imidazolium salts at elevated temperatures. *J. Sol. Energy Eng. February 2006*, 128(1): 54-57.
- [31]Izgorodina, E. I., Maganti, R., Armel, V., Dean, P. M., Pringle, J. M., Seddon, K. R., & MacFarlane, D. R. (2011). Understanding the effect of the C2 proton in promoting low viscosities and high conductivities in imidazolium-based ionic liquids: part I. weakly coordinating anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(49), 14688-14697.
- [32]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.
- [33]Endo, T., Imanari, M., Seki, H., & Nishikawa, K. (2011). Effects of methylation at position 2 of cation ring on rotational dynamics of imidazolium-based ionic liquids investigated by NMR spectroscopy:[C4C1mim] Br vs [C4C1mim] Br. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(14), 2999-3005.
- [34]Fumino, K., Poppel, T., Geppert-Rybczyńska, M., Zaitsau, D. H., Lehmann, J. K., Verevkin, S. P., ... & Ludwig, R. (2011). The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(31), 14064-14075.
- [35]Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8731-8734.
- [36]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.
- [37]Erdmenger, T., Vitz, J., Wiesbrock, F., & Schubert, U. S. (2008). Influence of different branched alkyl side chains on the properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of materials chemistry*, 18(43), 5267-5273.
- [38]Chan, B. K., Chang, N., & Grimmett, M. R. (1977). The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts. *Australian Journal of Chemistry*, 30(9), 2005-2013.
- [39]Dessiaterik, Y., Baer, T., & Miller, R. E. (2006). Laser ablation of imidazolium based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(4), 1500-1505.
- [40]Fernandez, A., Torrecilla, J. S., García, J., & Rodríguez, F. (2007). Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(5), 1979-1983.
- [41]Kosmulski, M., Gustafsson, J., & Rosenholm, J. B. (2004). Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta*, 412(1-2), 47-53.
- [42]Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green chemistry*, 3(4), 156-164.
- [43]Myneni, R. B., Hoffman, S., Knyazikhin, Y., Privette, J. L., Glassy, J., Tian, Y., ... & Lotsch, A. (2002). Global products of vegetation leaf area and fraction absorbed PAR from year one of MODIS data. *Remote sensing of environment*, 83(1-2), 214-231.

- [44] Angell, C. A., Xu, W., Yoshizawa, M., & Belieres, J. P. (2003, June). Ionic liquids: inorganic vs organic, protic vs aprotic, and Coulomb control vs van der Waals control. In *International Symposium on Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard*.
- [45] Markusson, H., Belieres, J. P., Johansson, P., Angell, C. A., & Jacobsson, P. (2007). Prediction of macroscopic properties of protic ionic liquids by ab initio calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(35), 8717-8723.
- [46] Baranyai, K. J., Deacon, G. B., MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., & Scott, J. L. (2004). Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures. *Australian journal of chemistry*, 57(2), 145-147.
- [47] 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-xyllyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1186, 68-79.
- [48] Haddad, B., Paolone, A., Draï, M., Boumediene, M., Villemin, D., Belarbi, E. H., ... & Abbas, O. (2019). Para-xyllyl 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.

4.2.1. Introduction

L'un des grands avantages des liquides ioniques est que leurs propriétés physico-chimiques sont exceptionnelles et modulables, c'est à dire, en modifiant la nature chimique de la combinaison [cation-anion] par une description de la structuration à l'échelle moléculaire d'un point de vue expérimentale avec une bonne confrontation avec les optimisations théoriques, elles peuvent être finement ajustées en fonction de leur structure [1]. C'est dans ce contexte que s'inscrit une partie de notre sujet de recherche. Après avoir fait une explication détaillée sur les spectres RMN des liquides ioniques synthétisés dans la partie expérimentale (chapitre 3), nous nous intéresserons dans cette partie à la compréhension de l'impact des changements structuraux sur les interactions entre le cation et l'anion dans le même liquide ionique. Pour cela, une étude basée sur la spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est entreprise afin d'examiner les changements de structure du liquide ionique. En effet, de récentes études ont montré que la spectroscopie RMN est un outil puissant permettant de comprendre l'organisation structurale des liquides ioniques [3]. Dans cette première partie, nous aborderons l'étude des propriétés structurales, des liquides ioniques synthétisés.

4.2.2. Etude structurale par spectroscopie RMN des interactions cation-anion

D'un point de vue structurel, nos précurseurs de départ 1-méthylimidazole et 1,2-diméthylimidazole sont des composés aromatiques hétérocycliques contenant trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en position N₁ et N₃ [5]. Dans un premier temps, le doublet électronique libre de l'azote 3 n'entre pas dans l'aromaticité car l'orbitale p est déjà utilisée pour faire une liaison π , alors que celui de l'azote 1 y est inclus: il s'hybride en sp₂ et place son doublet dans une orbitale p pure afin de participer au phénomène de l'interaction avec l'anion.

D'autre part, le cation imidazolium possède une charge positive délocalisée dans un noyau aromatique, les hydrogènes en position 2, 4 et 5 nommés brièvement C-H₍₂₎, C-H₍₄₎ et C-H₍₅₎ sont légèrement acides, dont l'hydrogène C-H₍₂₎ est le plus acide (Voir **Figure 4.2.1**). L'hydrogène C-H₍₂₎ peut être déprotoné pour former un carbène. Dans le cas où l'hydrogène C-H₍₂₎ est substitué, les autres hydrogènes peuvent être déprotonés [6]. Au niveau moléculaire; ces hydrogènes sont capables de faire des liaisons hydrogène [8]. D'autres parts, les sels d'imidazolium possèdent donc la capacité de former des interactions cation-anion,

anion- π et des liaisons hydrogène [10]. Des interactions de type van der Waals peuvent avoir lieu si des chaînes alkyles sont présentes sur les atomes d'azote [12].

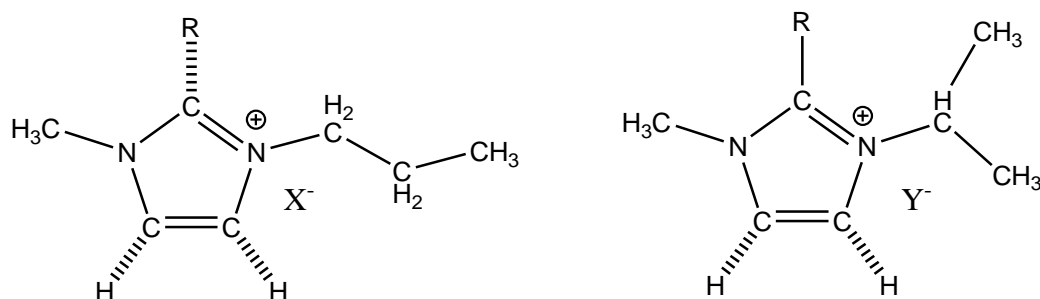
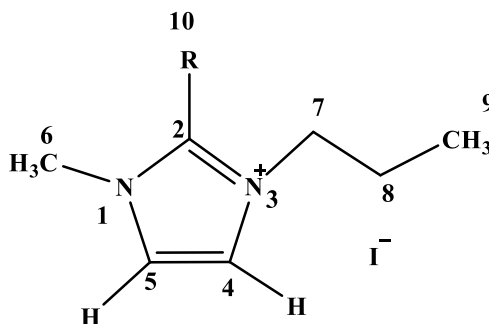


Figure 4.2.1. Représentation schématique générale des ILs: 1-méthyl-3-propyl imidazolium $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{X}^-]$, 1,2-diméthyl-3-isopropylimidazolium $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Y}^-]$

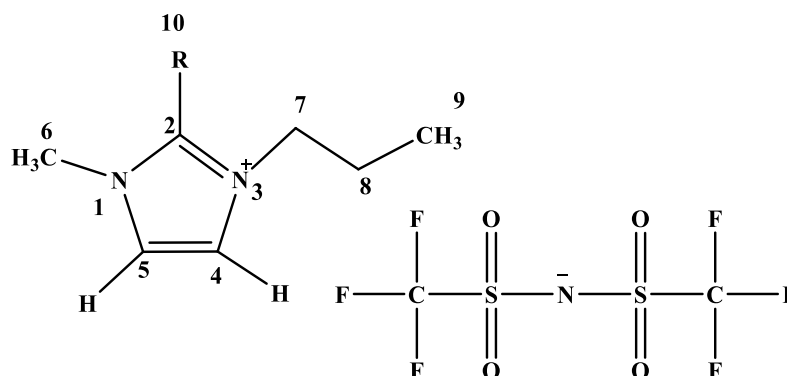
[Où $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 , $\text{X} = [\text{I}^-]$ ou $[\text{NTf}_2^-]$, $\text{Y} = [\text{Br}^-]$ ou $[\text{NTf}_2^-]$.

Pour mieux comprendre l'effet structural de la combinaison anion-cation, les valeurs des déplacements chimiques δ pour chaque proton dans les quatre ILs nommés: $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ sont listées dans les **Tableaux 4.2.1-2** les structures de ces ILs sont représentée sur la **Figure 4.2.3**. En fait, trois paramètres principaux constituent ces changements structuraux: en premier lieu une méthylation (en position C_2), suivie par une propylation (propyl), et finalement l'anion associé ($[\text{I}^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$). Les données spectroscopiques de ^1H -RMN peuvent éclairer davantage pour comprendre les changements structuraux qui se produisent lors de la méthylation en position $\text{C}_{(2)}$, la propylation en position N_3 et l'effet de l'anion. Généralement, les spectres RMN montrent un décalage du champ magnétique après méthylation. Surtout les signaux ^1H -RMN en positions $\text{C}_4\text{---H}$ et $\text{C}_5\text{---H}$ du cycle imidazolium, ces derniers présentent une augmentation de densité électronique dans le cas d'IL méthylié (**Tableau 4.2.1**).



Attribution	IL	[C ₃ mim ⁺][I]	[C ₃ Dmim ⁺][I]	[C ₃ mim ⁺][I]	[C ₃ Dmim ⁺][I]
		¹ H-RMN/ δ_H [ppm]	¹ H-RMN/ δ_H [ppm]	¹³ C-RMN/ δ_H [ppm]	¹³ C-RMN/ δ_H [ppm]
1H, s, N ₃ ⁺ C ₂ HN ₁		9.08		136.0	143.7
1H, s, N ₃ ⁺ C ₄ H		7.72	7.63	122.2	121.3
1H, s, N ₁ C ₅ H		7.67	7.60	123.5	122.8
2H, t, N ₃ ⁺ C ₇ H ₂		4.11-4.14 / J=4 Hz	4.06-4.09 / J=4 Hz	10.4	11.7
3H, s, N ₁ C ₆ H ₃		3.86	3.75	36.8	36.7
3H, s, N ₃ ⁺ C ₂ C ₁₀ H ₃ N			2.58		10.9
2H, m, N ₃ ⁺ C ₇ H ₂ C ₈ H ₂		1.79-1.84 / J=8 Hz	1.71-1.77 / J=4 Hz	51.1	50.4
3H, t, N ₃ ⁺ C ₇ H ₂ C ₈ H ₂ C ₉ H ₃		0.85-0.88 / J=8 Hz	0.86-0.89 / J=4 Hz	23.3	23.2

Tableau 4.2.1. RMN de ¹H et ¹³C des composés [C₃mim⁺][I] et [C₃Dmim⁺][I] dans CDCl₃.



Attribution	Li	[C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻]	[C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	[C ₃ mim ⁺][NTf ₂ ⁻]	[C ₃ Dmim ⁺][NTf ₂ ⁻]
		¹ H-RMN / δ_H [ppm]	¹ H-RMN / δ_H [ppm]	¹³ C-RMN/ δ_H [ppm]	¹³ C-RMN / δ_H [ppm]
1H, s, N ₃ ⁺ C ₂ HN ₁		9.75		144.2	143.2–143.3
1H, s, N ₃ ⁺ C ₄ H		7.55	7.32	122.2	122.3
1H, s, N ₁ C ₅ H		7.52	7.24	122.2	122.4
2H, t, N ₃ ⁺ C ₇ H ₂		4.17-4.21 J=8 Hz	3.85-3.89/ J= 8Hz	49.9	50.0
3H, s, N ₁ C ₆ H ₃		3.99	3.67	22.6	36.3
3H, s, N ₃ ⁺ C ₂ C ₁₀ H ₃ N			2.50		14.8
2H, m, N ₃ ⁺ C ₇ H ₂ C ₈ H ₂		1.82-1.87 / J =8 Hz	1.54-1.59/ J=4Hz	10.4	10.5
3H, t, N ₃ ⁺ C ₇ H ₂ C ₈ H ₂ C ₉ H ₃		0.83-0.87/ J =8 Hz	0.66-0.69/ J=8 Hz	11.6	09.4
(s, (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻)				120.8	120.9

Tableau 4.2.2. RMN ¹H et ¹³C des ILs [C₃mim⁺][NTf₂⁻] et [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻] dans CDCl₃.

Premièrement, après les changements structuraux déjà cités, les cations imidazolium produisent des sites d'interactions dans leurs structures [13]. Nous observons sur les **Figure 4.2.3-4** que les signatures des protons C₍₂₎-H et C₍₁₀₎-H ne peuvent être trouvés que dans les ILs protonés et méthylés, respectivement. Pour les deux couples d'ILs [C₃mim⁺][I] / [C₃Dmim⁺][I] et [C₃mim⁺][NTf₂⁻] / [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻], les déplacements chimiques affichés

dans les **Tableau 4.2.1-2** montrent que lors de la méthylation, les protons $C_{(4/5)}-H$ subissent un décalage vers le bas dans les cas des deux anions; l'Iodure et le Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, du 0.09/0.07 ppm dans $[C_3mim^+][I^-]/[C_3Dmim^+][I^-]$, et vers 0.23/0.28 ppm dans le cas du $[C_3mim^+][NTf_2^-]/[C_3Dmim^+][NTf_2^-]$, ce qui indique une augmentation de la densité électronique après la méthylation [15]. En fait, cette augmentation peut s'expliquer par l'effet inductif du groupe méthyle ajouté et par un transfert de charge via la nouvelle distribution de charge électronique [16]. Ce transfert de charge semble plutôt faible pour l'iodure $[I^-]$, $\Delta_{ppm} = 0.09/0.07$ ppm comparant avec l'anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $[NTf_2^-]$ $\Delta_{ppm} = 0.23/0.28$ ppm. Plus précisément, les déplacements des champs vers les régions plus blindé après méthylation montrent une stabilité de la structure pour les ILs méthylés $[C_3Dmim^+][I^-]$ et $[C_3Dmim^+][NTf_2^-]$. Cependant, l'effet inductif de groupement méthyle augmente la densité électronique autour des atomes d'azote, mais d'autre part, cet effet est contrebalancé par l'encombrement stérique sur l'atome d'azote [18].

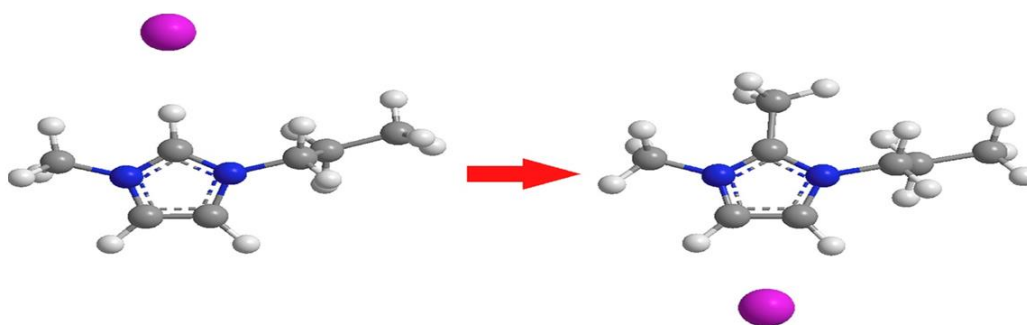


Figure 4.2.2. Représentation schématique de l'orientation de l'anion iodure $[I^-]$ envers les cations: $[C_3mim^+]$ et $[C_3Dmim^+]$.

La variation de ces déplacements chimiques après la méthylation peut être expliquée par la suppression de l'interaction au niveau de cette position $C_{(2)}-H$ [22], parallèlement, une mise à contribution d'interactions $C_{(4/5)}-H$ pour orienter l'anion $[I^-]$ ou $[NTf_2^-]$ de se positionné en haut du cycle du cation imidazolium mais proche de ces deux protons (voir **Figure 4.2.3**).

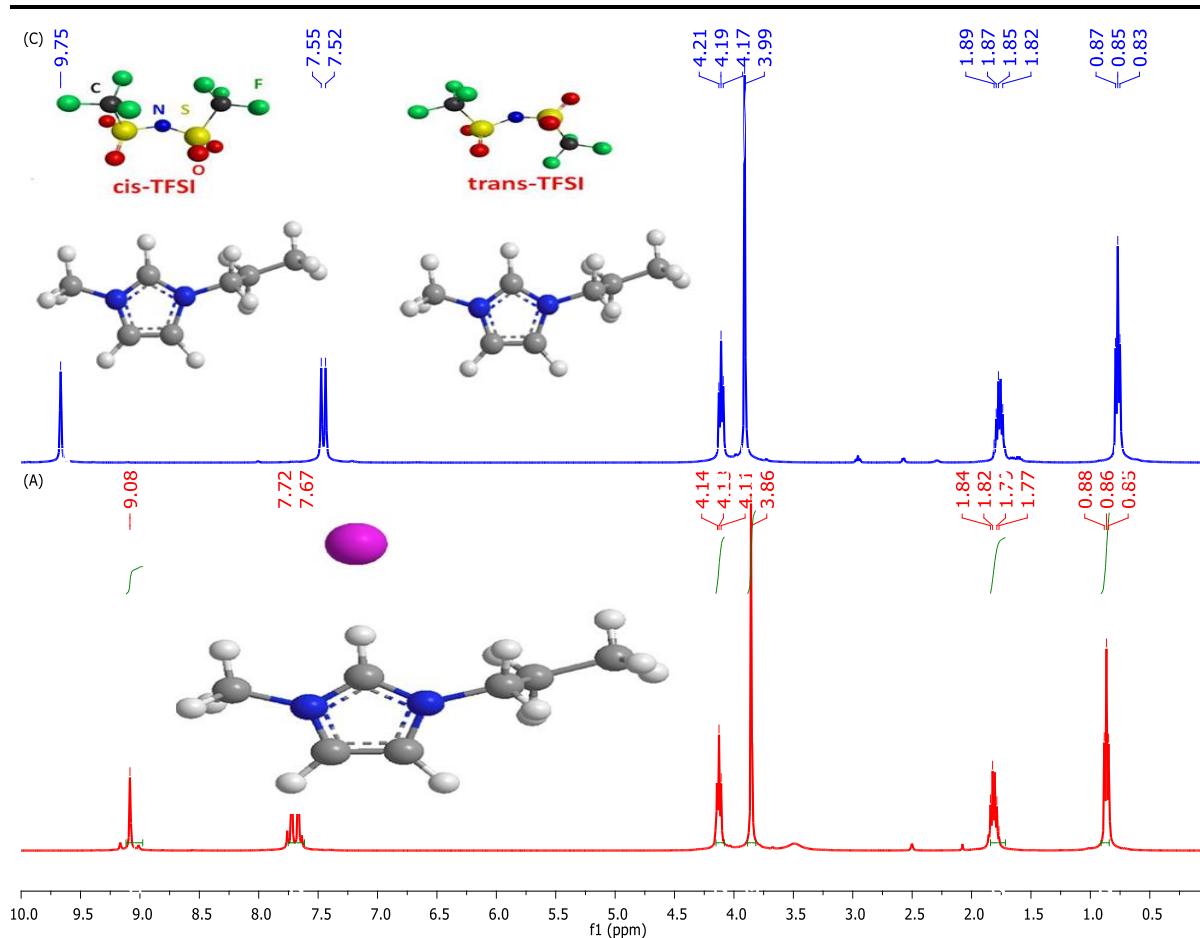


Figure 4.2.3. Comparaison des spectres RMN ^1H expérimentaux des deux ILs protonés $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

En effet, dans le cas des deux ILs méthylés $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, les protons $\text{C}_{(4,5)}\text{-H}$ sont en compétition d'interaction avec l'anion; à savoir l'iodure $[\text{I}^-]$ ou le Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $[\text{NTf}_2^-]$. Dans ce cas le cation $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$ est susceptible d'être un meilleur accepteur de liaison hydrogène dans ces deux positions $\text{C}_{(4,5)}\text{-H}$ [25]. C'est pourquoi l'effet de méthylation entraînera une variation notable dans les déplacements chimiques [25].

D'autres part, pour les ILs protonés, $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, on trouve une forte interaction type électrostatique $\text{C}_{(2)}\text{-}\text{anion}$ dans un premier temps, suivie par d'autres interaction de type $\text{C}_2\text{-H}\text{-}\pi$ généralement appelé: interactions aromatiques (ou π -stacking) [9] entre le cation imidazolium et l'anion, les premières interactions $\text{C}_{(2)}\text{-}\text{anion}$ sont un peu plus fortes que les autres interactions $\text{C}_2\text{-H}\text{-}\pi$ et peuvent induire une variation des déplacements chimiques. En effet, les protons $\text{C}_2\text{-H}\text{-}\text{anion}$ et $\text{C}_{4/5}\text{-H}\text{-}\text{anion}$ sont reconnus pour former de fortes liaisons hydrogène dans les deux ILs $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$. À titre d'exemple, pour le IL $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, le cation $[\text{C}_3\text{mim}^+]$ et l'anion

l'iodure [I⁻] présente une forte combinaison cation-anion. Une lecture détaillée des déplacements chimiques montre que les protons C₍₈₎-H et C₍₉₎-H subissent un effet de «blindage», donc ils ne participent pas dans l'interaction avec le cation [C₃mim⁺], après la méthylation, aucune variation de ces déplacements chimiques C₍₈₎-H et C₍₉₎-H n'a été observée, indiquant de faibles interactions entre l'anion iodure [I⁻] et ces protons. En plus, de fortes variations de déplacements chimiques sont observées sur les protons aromatiques du cation [C₃mim⁺] C₂-H et C_{4/5}-H. Ces variations peuvent être expliquées par une augmentation de la force des liaisons hydrogène C₂-H-----I⁻ et C_{4/5}-H-----I⁻. En effet, ces hydrogènes aromatiques sont en compétition avec l'anion I⁻. Ainsi, après méthylation, les variations de δ peuvent être corrélées à une modification de la structure du IL méthylié due à un changement des distances des liaisons entre le cation et l'anion [26]. Cette observation est en accord avec les travaux de Noack et al [13]. Concernant l'effet de l'alkylation (propylation), en comparant les déplacements chimiques pour la propylation et la méthylation, on constate que l'effet de la méthylation sur la position C₂ dans le [C₃Dmim⁺][I⁻] est plus important que la propylation, les valeurs des déplacements chimiques des protons C₍₆₎-H du groupement méthyle diminuent et deviennent des protons plus «blindés», ceci indique que ces derniers ne participent pas dans l'interaction avec l'anion Iodure [I⁻]. On observe également que les déplacements des protons au niveau du cycle aromatique et ceux dans les chaînes latérales de propyl ne sont pas identiques dans chaque anion. Cela indique que la distribution de charge globale au niveau des protons aromatiques est significativement altérée et indépendante de la position à laquelle l'anion iodure interagit avec le cation [28].

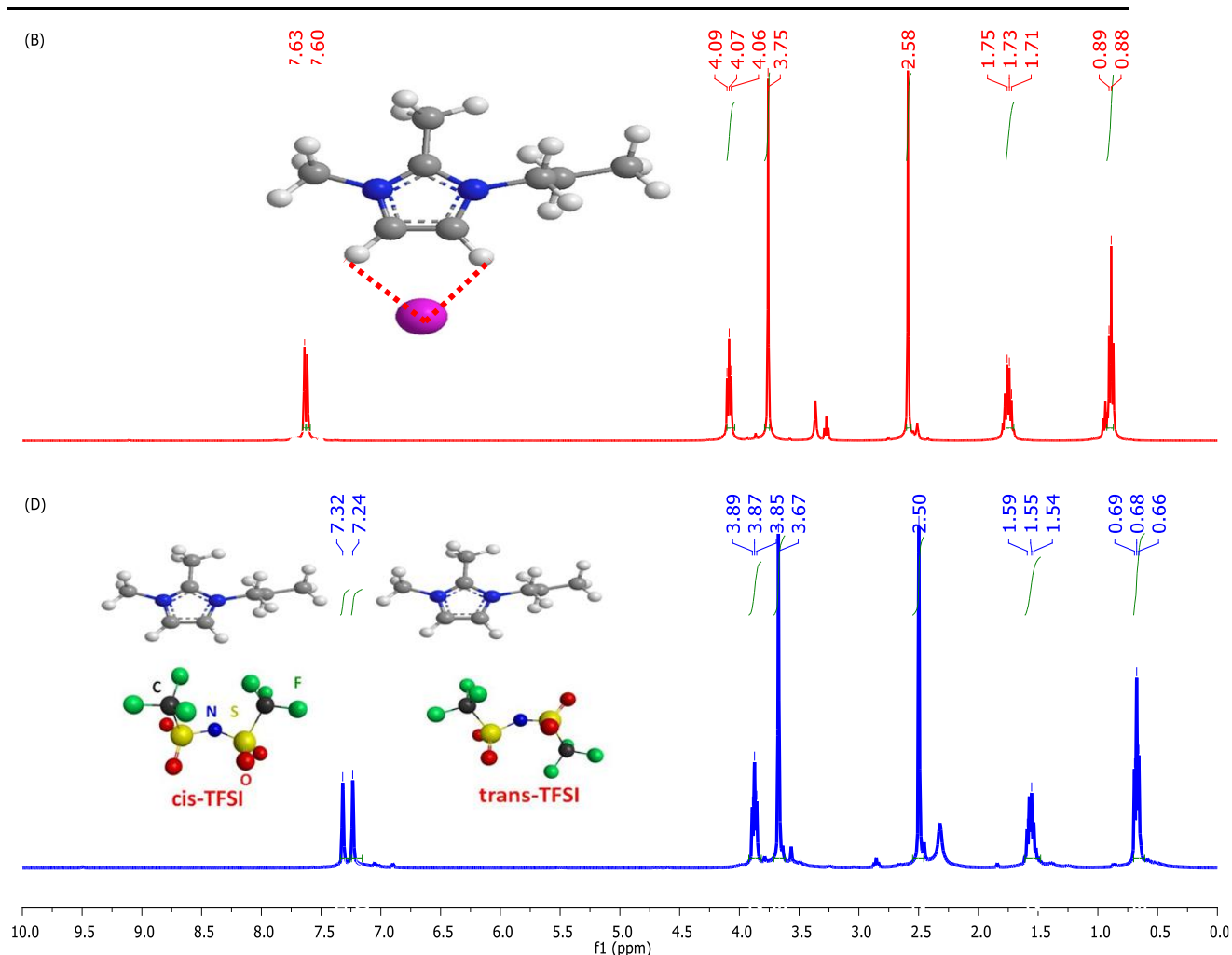


Figure 4.2.4. Comparaison des spectres ^1H -RMN expérimentaux des deux ILs méthylés $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ avec positionnement de chaque ion.

En se basant sur l'effet et la structure de l'anion, l'iodure est purement sphérique et hautement symétrique [30], alors que l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ est un anion complexe qui présente une symétrie planaire la plus faible, en formes Cis ou Trans et possède également une délocalisation des charges sur l'axe S–N–S [35] (voir **Figure 4.2.4.**). Les spectres ^1H -RMN montrent des déplacements chimiques plus importants dans le cas de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ vers les zones blindées. De plus, ces déplacements sont plus forts pour les protons aromatiques que pour les aliphatiques. Les données RMN suggèrent que $[\text{NTf}_2^-]$ transfère plus de charge vers le cation que l'iodure. D'autre part, l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ possèdent des atomes (O, F) électro-négatifs, qui peuvent établir des forces Coulombiennes ou de dispersion supplémentaires avec d'autres fractions du cation, par exemple, les chaînes latérales de propyl.

De nombreuses études, s'appuyant sur les valeurs des déplacements chimiques, ont montré que dans les ILs protonés, le site C₂ est le prédominant pour des interactions interioniques pour former des liaisons hydrogènes [36]. Alors que lorsque le proton est remplacé par un groupe méthyle, cette possibilité est supprimée et l'anion se réarrange sur le côté opposé du cycle imidazolium.

Dans le liquide ionique [C₃mim⁺][NTf₂⁻], un aperçu sur la **Figure 4.2.3** montre que les signaux ¹H-RMN du noyau aromatique sont situés à δ 9.75 C---H₍₂₎, 7.55 C---H₍₄₎ et 7.52 C---H₍₅₎. Ces signaux se déplacent vers les faibles champs avec l'anion iodure [C₃mim⁺][I⁻] jusqu'à δ 9.08 C---H₍₂₎, 7.72 C---H₍₄₎ et 7.67 C---H₍₅₎. En fait, le signal de C---H₍₂₎ se déplace de δ 9.75 à 9.08 tandis que les déplacements des protons 7.55 C---H₍₄₎ et 7.52 C---H₍₅₎ augmentent jusqu'à 7.72 C---H₍₄₎ et 7.67 C---H₍₅₎. La variation du déplacement chimique peut être expliquée par deux phénomènes suivants: i) une présence majoritaire de liaisons hydrogène fortes C---H₍₂₎---[NTf₂⁻] donnant des déplacements chimiques C---H₍₂₎ relativement élevés dans le cas de [C₃mim⁺][NTf₂⁻] et ii) existence essentiellement d'empilements des cycles π qui conduit à des variations vers des déplacements chimiques plus faibles avec les protons C---H₍₄₎ et C---H₍₅₎. Cela montrait clairement que l'anion [NTf₂⁻] est le plus performant de développer des interactions pour former une liaison hydrogène spécifique, ce qui est beaucoup plus fort que celui de l'iodure. D'autre part, certains chercheurs montrent que le déplacement chimique de cette position C₍₂₎-H augmentait significativement avec la basicité anionique de l'anion associé [20]. Parallèlement, les protons C_(4/5)-H subissent un décalage vers le bas dans le cas des ILs méthylés. Ce fait indique que ces atomes d'hydrogène participent également à la liaison d'hydrogène avec les anions; cependant, les C₍₂₎-H (≈0.09/0.070 ppm pour [I⁻]; 0.23/0.10 ppm pour [NTf₂⁻]) sont décalés davantage que les C_(4/5)-H, indiquant que ces protons sont les sites d'interactions préférés pour la liaison hydrogène, ce qui entraîne une interaction hydrogène entre H₍₂₎ et l'anion [NTf₂⁻], dans ce cas-là, H₍₂₎ devient donc plus acide et le déplacement chimique plus élevé.

Fumino et al. [24], Wulf et al [40], Dong et al [41] et Papović et al, [43] qui sont des pionniers dans le domaine de la spectroscopie des liquides ioniques ont étudié l'effet d'interaction du couple cation-anion dans le 1-alkyl-3-méthylimidazolium avec les différents anions nitrate [NO₃⁻], tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate [FAP⁻], tétrafluoroborate [BF₄⁻], hexafluorophosphate [PF₆⁻], trifluorométhylsulfonate [TfO⁻], bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻], dicyanamide [N(CN)₂⁻], thiocyanate [SCN⁻],

ethylsulfate [EtSO₄⁻], diethylphosphate [Et₂PO₄⁻], et acétate [OAc⁻]. Leurs résultats montrent que la quantité du transfert de charge entre les cations et les anions associés augmente, d'un côté, avec la taille et la basicité de l'anion, d'autre côté, la présence des anions perfluorés attracteurs contribue à une forte interaction de ces anions [44]. De même, la présence du groupement nitrile, SCN, CN, entraîne une interaction importante par rapport aux autres anions [46-47]. La même conclusion a été proposée par Ribeiro et ses collaborateurs [26].

Coupler la spectroscopie à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) avec la spectroscopie vibrationnelle en termes de (FT-IR/ATR) et FT-Raman, est une technique largement utilisée afin d'examiner les changements de structure dans un liquide ionique lorsqu'une interaction cation-anion est mise en jeu [49]. En fait, une augmentation de la densité électronique pourrait s'expliquer dans le cas des liquides ioniques méthylés par l'effet inductif positif du groupe méthyle poussant les électrons dans l'anneau imidazolium et augmentant ainsi la densité électronique sur tout le cycle, si les électrons sont uniformément distribués. Notons que dans le cas des deux ILs; [C₃mim⁺][I⁻], [C₃Dmim⁺][I⁻], une interaction C₍₂₎-H représenté par des bandes 3071/3074 cm⁻¹, suivie par une autre interaction C_{(4)/(5)}-H vers 3174/3138 cm⁻¹. Parallèlement, les deux ILs [iC₃mim⁺][Br⁻], [iC₃Dmim⁺][Br⁻] montrent le même comportement vibrationnel 3056/3078 cm⁻¹ pour le C₍₂₎-H et 3104/3139 cm⁻¹ pour C_{(4)/(5)}-H. Nous pouvons conclure cela sur la base de ces décalages des bandes que les étirements C_{(4)/(5)}-H dans le cas du méthylation décalés vers le rouge dans les spectres d'IR et le Raman ce qui indique que les interactions sont plus fortes entre le cation et l'anion à travers ces positions. En conséquence, cela devrait entraîner plus d'atomes protégés et des liaisons plus fortes sur tout l'ensemble du cycle, qui est généralement indiqué par des décalages vers le haut et des décalages vers le bas des fréquences vibrationnelles, en particulier, autour et au niveau de l'atome C₂. Dans le cas d'un liquide ionique protoné; le déplacement fort vers le bas en position C₂, dans les spectres ¹H-RMN suivie par des décalages vers le haut dans les spectres (FT-IR/ATR) et FT-Raman renforcent encore cette conclusion. Dans une étude similaire, Hunt et al [50], ont parvenu à la même conclusion pour des liquides ioniques à base d'une série d'imidazoliums [C₄C₁C₁im⁺] méthylé par rapport aux [C₄C₁im⁺] protoné. En fait, ces auteurs ont montré que la densité électronique diminue, en particulier autour de l'atome C₂ qui est le plus acide, cela provoque une distribution électronique asymétrique des charges dans les anneaux imidazolium. Deuxièmement, les atomes d'azote ont une électronégativité plus élevée que les atomes de carbone ou d'hydrogène, donc ces derniers retirent d'avantage l'ensemble des électrons dans le système.

Troisièmement, la méthylation de la position C₂ élimine totalement une formation de la liaison hydrogène entre la position C₂ et l'anion. D'autres termes, la méthylation supprime la charge forte partielle positive de l'atome d'hydrogène qui conduit à une diminution de la densité électronique au niveau de l'atome C₂, qui n'est pas compensé par l'effet ⁺I du groupe méthyle. Ces changements structuraux après la méthylation conduisent à une stabilisation du cation.

Comme attendu, les mêmes constats spectraux ont été obtenus dans les liquides ioniques à base d'isopropyl. Dans la région entre 3200 et 2700 cm⁻¹, les spectres FT-IR /ATR de [iC₃mim⁺][NTf₂⁻], [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻] présentent une similarité en modes de vibration. En fait, la présence de deux atomes d'azote attracteurs d'électrons dans le cycle imidazolium rend C₍₂₎-H beaucoup plus acide que C_(4,5)-H, et donc C₍₂₎-H sera le site clé de la liaison H donneur.

Conclusion

Dans cette partie, les données de la spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est entreprise afin d'examiner les changements de structure et les interactions entre chaque couple cation-anion dans le liquide ionique, ces données ont permis de mieux comprendre les effets de trois paramètres dans les changements structuraux: en premier lieu une méthylation (en position C₂), suivie par une propylation (propyl), et finalement l'anion associé ([I⁻], [NTf₂⁻]).

Nous avons démontré que les déplacements des champs vers les régions plus blindées après méthylation montre une stabilité de la structure pour les ILs méthylés [C₃Dmim⁺][I⁻] et [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻]. D'autre part, les données RMN suggèrent que [NTf₂⁻] transfère plus de charges vers le cation que l'iodure.

Généralement, les résultats montrent que la distribution de charge globale au niveau des protons aromatiques est significativement altérée et indépendante de la position à laquelle l'anion iodure interagit avec le cation. Ces données expérimentales restent toujours manquantes puisqu'il s'agit de contrôler toutes ces interactions par une méthodologie théorique. La nécessité de cette dernière combinaison entre les résultats expérimentaux et théoriques avérée très efficace pour combler ces lacunes et trouver une meilleure méthodologie d'identification des paramètres clés qui maîtrisent les interactions au niveau de ces composés.

Références

- [1] Lei, Z., Chen, B., Koo, Y. M., & MacFarlane, D. R. (2017). *Introduction: ionic liquids*.
- [2] Longhi, M., Arnaboldi, S., Husanu, E., Grecchi, S., Buzzi, I. F., Cirilli, R., ... & Guazzelli, L. (2019). A family of chiral ionic liquids from the natural pool: Relationships between structure and functional properties and electrochemical enantiodiscrimination tests. *Electrochimica Acta*, 298, 194-209.
- [3] 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.
- [4] Garaga, M. N., Nayeri, M., & Martinelli, A. (2015). Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on inter-molecular interactions and rotational dynamics: A combined vibrational and NMR spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 169-177.
- [5] Haddad, B., Mokhtar, D., Goussef, 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] Booth, R. S., Annesley, C. J., Young, J. W., Vogelhuber, K. M., Boatz, J. A., & Stearns, J. A. (2016). Identification of multiple conformers of the ionic liquid [emim][tf2n] in the gas phase using IR/UV action spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(25), 17037-17043.
- [7] Singh, D. K., Rathke, B., Kiefer, J., & Materny, A. (2016). Molecular structure and interactions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(31), 6274-6286.
- [8] Chengula, P. J., Pogrebnyaya, T., & Pogrebnoi, A. (2020). Ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and anions of tetrafluoroborate and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide: Structural and thermodynamic properties by DFT study. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112209.
- [9] Sanchora, P., Pandey, D. K., Rana, D., Materny, A., & Singh, D. K. (2019). Impact of size and electronegativity of halide anions on hydrogen bonds and properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(23), 4948-4963.
- [10] Marium, M., Auni, A., Rahman, M. M., Mollah, M. Y. A., & Susan, M. A. B. H. (2017). Molecular level interactions between 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulphonate and water: Study of physicochemical properties with variation of temperature. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 621-630.
- [11] Wu, B., Yamashita, Y., Endo, T., Takahashi, K., & Castner Jr, E. W. (2016). Structure and dynamics of ionic liquids: Trimethylsilylpropyl-substituted cations and bis (sulfonyl) amide anions. *The Journal of Chemical Physics*, 145(24), 244506.
- [12] Marekha, B. A., Koverga, V. A., Chesneau, E., Kalugin, O. N., Takamuku, T., Jedlovsky, P., & Idrissi, A. (2016). Local structure in terms of nearest-neighbor approach in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids: MD simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(22), 5029-5041.
- [13] 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.
- [14] Moschovi, A. M., & Dracopoulos, V. (2015). Structure of protic (HCnImNTf2, n= 0–12) and aprotic (C1CnImNTf2, n= 1–12) imidazolium ionic liquids: A vibrational spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 189-199.
- [15] Lehmann, S. B., Roatsch, M., Schöppke, M., & Kirchner, B. (2010). On the physical origin of the cation–anion intermediate bond in ionic liquids Part I. Placing a (weak) hydrogen bond between two charges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(27), 7473-7486.
- [16] Dong, K., Zhang, S., Wang, D., & Yao, X. (2006). Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(31), 9775-9782.
- [17] Morrow, T. I., & Maginn, E. J. (2002). Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(49), 12807-12813.
- [18] Gutel, T., Santini, C. C., Padua, A. A., Fenet, B., Chauvin, Y., Canongia Lopes, J. N., ... & Pensado, A. S. (2009). Interaction between the π -system of toluene and the imidazolium ring of ionic liquids: a combined NMR and molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(1), 170-177.

- [19] Mao, J. X., Lee, A. S., Kitchin, J. R., Nulwala, H. B., Luebke, D. R., & Damodaran, K. (2013). Interactions in 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate ion pair: Spectroscopic and density functional study. *Journal of Molecular Structure*, 1038, 12-18.
- [20] Cremer, T., Kolbeck, C., Lovelock, K. R., Paape, N., Wölfel, R., Schulz, P. S., ... & Maier, F. (2010). Towards a Molecular Understanding of Cation–Anion Interactions—Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. *Chemistry—A European Journal*, 16(30), 9018-9033.
- [21] Mao, J. X., Nulwala, H. B., Luebke, D. R., & Damodaran, K. (2012). Spectroscopic and computational analysis of the molecular interactions in the ionic liquid ion pair [BMP]⁺[TFSI]⁻. *Journal of Molecular Liquids*, 175, 141-147.
- [22] Chen, Z. J., & Lee, J. M. (2014). Free volume model for the unexpected effect of C2-methylation on the properties of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(10), 2712-2718.
- [23] Endo, T., Kato, T., & Nishikawa, K. (2010). Effects of methylation at the 2 position of the cation ring on phase behaviors and conformational structures of imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(28), 9201-9208.
- [24] Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8731-8734.
- [25] Fumino, K., & Ludwig, R. (2014). Analyzing the interaction energies between cation and anion in ionic liquids: The subtle balance between Coulomb forces and hydrogen bonding. *Journal of Molecular Liquids*, 192, 94-102.
- [26] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational spectroscopy of ionic liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.
- [27] 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.
- [28] Fei, Z., Bobbink, F. D., Păunescu, E., Scopelliti, R., & Dyson, P. J. (2015). Influence of elemental iodine on imidazolium-based ionic liquids: solution and solid-state effects. *Inorganic chemistry*, 54(21), 10504-10512.
- [29] Mele, A., Tran, C. D., & De Paoli Lacerda, S. H. (2003). The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C□H...O and C□H...F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Angewandte Chemie*, 115(36), 4500-4502.
- [30] Katayanagi, H., Hayashi, S., Hamaguchi, H. O., & Nishikawa, K. (2004). Structure of an ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 392(4-6), 460-464.
- [31] Zhuravlev, Y., Gordienko, K., Dyagilev, D., Luzgarev, S., Ivanova, S., & Prosekov, A. (2020). Structural, electronic, and vibrational properties of choline halides. *Materials Chemistry and Physics*, 246, 122787.
- [32] Katoh, R., Hara, M., & Tsuzuki, S. (2008). Ion pair formation in [bmim] I ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(48), 15426-15430.
- [33] Fujimori, T., Fujii, K., Kanzaki, R., Chiba, K., Yamamoto, H., Umebayashi, Y., & Ishiguro, S. I. (2007). Conformational structure of room temperature ionic liquid N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide—Raman spectroscopic study and DFT calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 131, 216-224.
- [34] Blokhin, A. V., Paulechka, Y. U., Strechan, A. A., & Kabo, G. J. (2008). Physicochemical properties, structure, and conformations of 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide [C4mim] NTf2 ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(14), 4357-4364.
- [35] Paulechka, Y. U., Kabo, G. J., & Emel'yanenko, V. N. (2008). Structure, conformations, vibrations, and ideal-gas properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic pairs and constituent ions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(49), 15708-15717.
- [36] Allerhand, A., & Schleyer, P. V. R. (1963). Solvent effects in infrared spectroscopic studies of hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 85(4), 371-380.
- [37] Buckingham, A. D., Del Bene, J. E., & McDowell, S. A. C. (2008). The hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, 463(1-3), 1-10.
- [38] Dong, K., Song, Y., Liu, X., Cheng, W., Yao, X., & Zhang, S. (2012). Understanding structures and hydrogen bonds of ionic liquids at the electronic level. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(3), 1007-1017.

- [39] Fumino, K., Reimann, S., & Ludwig, R. (2014). Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(40), 21903-21929.
- [40] Wulf, A., Fumino, K., & Ludwig, R. (2010). Comment on “new interpretation of the ch stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(1), 685-686.
- [41] Dong, K., & Zhang, S. (2012). Hydrogen bonds: a structural insight into ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*, 18(10), 2748-2761.
- [42] Dong, K., Zhao, L., Wang, Q., Song, Y., & Zhang, S. (2013). Are ionic liquids pairwise in gas phase? A cluster approach and in situ IR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(16), 6034-6040.
- [43] Papović, S., Vraneš, M., Armaković, S., Armaković, S. J., Szécsényi, K. M., Bešter-Rogač, M., & Gadžurić, S. (2017). Investigation of 1, 2, 3-trialkylimidazolium ionic liquids: experiment and density functional theory calculations. *New Journal of Chemistry*, 41(2), 650-660.
- [44] Rey, I., Johansson, P., Lindgren, J., Lassegues, J. C., Grondin, J., & Servant, L. (1998). Spectroscopic and theoretical study of (CF₃SO₂)²N⁻(TFSI⁻) and (CF₃SO₂)²NH⁺(HTFSI⁻). *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(19), 3249-3258.
- [45] Herstedt, M., Smirnov, M., Johansson, P., Chami, M., Grondin, J., Servant, L., & Lassegues, J. C. (2005). Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI⁻). *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 36(8), 762-770.
- [46] Chabanel, M., Bencheikh, A., & Puchalska, D. (1989). Vibrational study of ionic association in aprotic solvents. Part 12. Isothiocyanate M (NCS) complexes of non-transition-metal ions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2193-2197.
- [47] Hips, K. W., & Aplin, A. T. (1985). The tricyanomethanide ion: an infrared, Raman, and tunneling spectroscopy study including isotopic substitution. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(25), 5459-5464.
- [48] Cha, S., Ao, M., Sung, W., Moon, B., Ahlström, B., Johansson, P., ... & Kim, D. (2014). Structures of ionic liquid–water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20), 9591-9601.
- [49] Zhang, Y., & Maginn, E. J. (2012). The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(35), 12157-12164.
- [50] Hunt, P. A., Kirchner, B., & Welton, T. (2006). Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chemistry–A European Journal*, 12(26), 6762-6775.

4.3.1. Introduction

Les liquides ioniques (ILs) à base d'imidazolium sont généralement synthétisés en utilisant des précurseurs de départ non-ioniques [1]. Les ILs sont largement étudiés en synthèse organique [2-3], contrairement à leurs précurseurs. Alors que l'analyse de ces derniers puisse offrir une opportunité pour mieux comprendre le comportement de ces homologues ioniques.

Dans notre travail, une première étude comparative de huit liquides ioniques et de leurs précurseurs d'imidazole est présentée. Les précurseurs; 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim] sont comparés afin d'expliquer les influences du groupe méthyle en position C₍₂₎ (méthylation) dans ces deux composés non ioniques.

D'un point de vue méthodologique, l'investigation des liquides ioniques par spectroscopie vibrationnelle est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la structure moléculaire [4], ainsi qu'aux interactions qui ont lieu entre les cations et les anions qui les composent [5-6]. Étant donné que les composés d'imidazole sont non ioniques, leurs propriétés spectroscopiques ne sont pas affectées par les interactions cation-anion. De plus, les produits obtenus par alkylation à l'aide d'iodure de propyle et le bromure d'isopropyl conduisent aux sels ioniques correspondants à savoir: l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C₃mim⁺][I⁻], l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C₃Dmim⁺][I⁻], le bromure de 1-méthyl-3-isopropylimidazolium [iC₃mim⁺][Br⁻] et le bromure de 1,2-diméthyl-3-isopropylimidazolium [iC₃Dmim⁺][Br⁻].

Comme indiqué auparavant dans la partie expérimentale, on a fait une réaction d'échange anionique sur ces liquides ioniques pour obtenir quatre nouveaux liquides ioniques à base de Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻] comme anion. Les huit liquides ioniques synthétisés et leurs précurseurs ont été étudiés. Le choix des liquides ioniques s'est porté sur des liquides ioniques constitués de deux cations le 1-méthyl-3-propylimidazolium [C₃mim⁺] et 1-méthyl-3-isopropylimidazolium [iC₃mim⁺] et leurs analogues méthylés associé à des anions différents: Iodure [I⁻], Bromure [Br⁻] et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻] afin de déterminer l'influence de la méthylation et de l'anion sur le comportement vibrationnel spectroscopique des liquides ioniques.

A cet effet, la spectroscopie vibrationnelle en termes de FT-Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier/ La réflectance totale atténuée (FT-IR / ATR) à température ambiante dans la gamme de nombre d'onde de [45 à 3500 cm⁻¹] et de

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

[600 à 4000 cm^{-1}], respectivement, a été réalisée. L'objectif était d'étudier le comportement vibrationnel, de comprendre les effets du groupe propyle en $\text{N}_{(3)}$ et du groupe méthyle en position $\text{C}_{(2)}$ et d'analyser les différentes interactions cation-anion résultantes et qui sont mis en jeu dans ces systèmes.

Afin de mieux expliquer le comportement spectral et les différentes attributions dans nos deux précurseurs non ioniques de départ, sur les **Figures 4.3.1-4**, on présente les spectres FT-IR / ATR du 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim]. Les spectres sont partagés sur trois gammes fréquentielles à savoir; 600-1000, 1000-1700 et 2800-3200 cm^{-1} respectivement. Les bandes FT-IR / ATR observées et leurs affectations sont répertoriées dans le **Tableau 4.3.1**.

Dans un autre côté et pour bien prédire les différents modes, une étude d'optimisation par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée dans la prochaine partie.

4.3.2. FT-IR / ATR des précurseurs de départ

Dans la première région, les bandes comprises entre 600 et 1000 cm^{-1} peuvent être principalement attribuées aux contributions des modes de déformation des anneaux de l'imidazole (**Figure 4.3.1**). La bande très forte à 615 cm^{-1} en [1-mim] est attribuée à l'oscillation de la liaison CN [10-11]. Théoriquement, la DFT suggère un pic très faible pour ce mode et aucune intensité pour les espèces méthylées. Ce dernier est confirmé par l'absence de ce pic dans le spectre de [1,2-Dmim]. Les bandes à 734 cm^{-1} pour [1-mim] et 723 cm^{-1} pour [1,2-Dmim] sont liées au mode de vibration des groupes N-C-H [12]. Le pic à 815 cm^{-1} pour [1-mim] est attribué à la contribution du mouvement de la fraction N-C₂-H. Le pic [1-mim] plutôt fort à 906/907 cm^{-1} est attribué à la vibration de flexion du groupement N-C₂-N [13]. La bande correspondante dans l'espèce méthylée [1,2-Dmim] est faible et observée à 925/920 cm^{-1} [10,14]. Nos résultats spectroscopiques sont en conformité avec les données bibliographiques. L'attribution des signaux caractéristiques de la structure des précurseurs; 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim] est essentiellement basée sur les travaux de Carter et al [15].

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

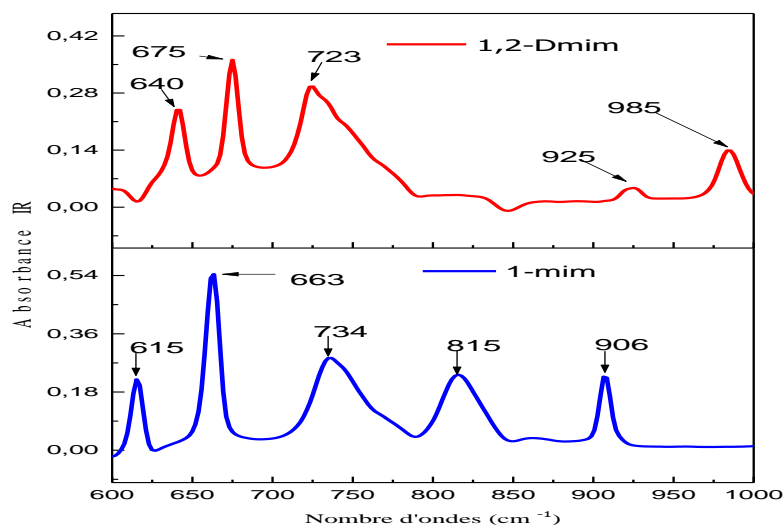


Figure 4.3.1. Spectres FT-IR / ATR de [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm^{-1} .

Dans la deuxième zone spectrale, la bande IR située vers 1438 cm^{-1} est attribuée au cisaillement $(\text{CH}_3)\text{-C}_2$ dans [1,2-Dmim] [16]. Ce mode vibrationnel qui correspond à la vibration du groupe méthyle est totalement absent dans le spectre de [1-mim]. En revanche, [1-mim] présente un mode de basculement $\text{NC}_2\text{-H}$ à $1230/1231 \text{ cm}^{-1}$, qui est absent dans le précurseur méthylé.

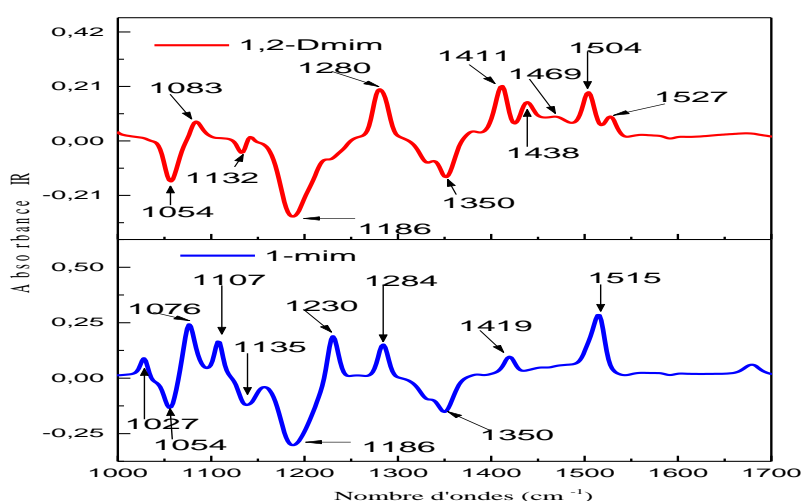


Figure 4.3.2. Spectres FT-IR / ATR de [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale : 1000-1700 cm^{-1} .

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

D'autres parts, les bandes comprises entre 1200 et 1380 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons C-H, C-N et C-C, ces attributions ont été confirmées par les travaux de Silverstein et al. [17]. On note également un comportement vibrationnel situés vers 1504 , 1527 cm^{-1} pour [1-mim] et vers 1515 cm^{-1} pour [1,2-Dmim] correspondent aux vibrations C=C [13, 15].

Dans cette dernière partie de l'étude des précurseurs, nous avons tracé le spectre FT-IR / ATR dans la région $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ pour que nous puissions voir les différentes vibrations dans ces deux molécules non ioniques. Les travaux de Carter et al. [13] ont montré que cette gamme spectrale contient des vibrations d'étirement de CH du cycle imidazole. Les spectres IR dans cette plage sont présentés sur la **Figure 4.3.4**. Les signaux sont relativement faibles dans l'IR en raison des règles de sélection pour l'absorption.

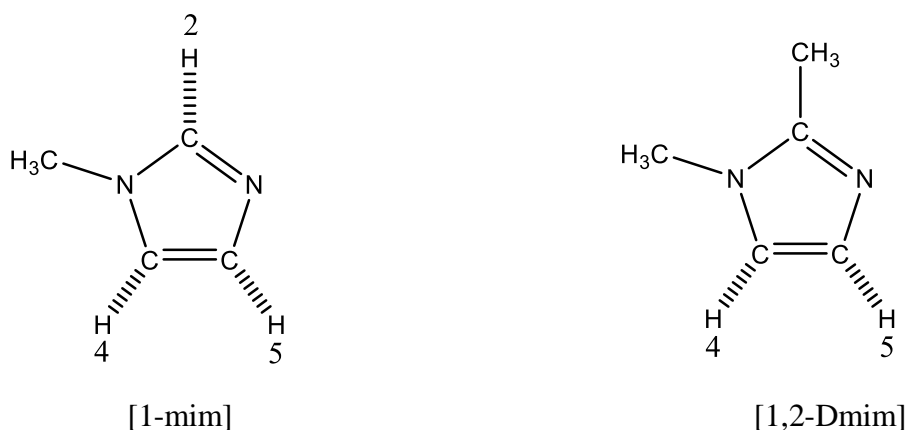


Figure 4.3.3. Structure des précurseurs non ioniques de départ.

D'autre part, les bandes à faible nombre d'onde sont attribuées à l'étirement CH dans les groupes méthyles attachés sur les atomes d'azote du cycle. Parallèlement, les deux bandes faibles à 2950 et 2952 cm^{-1} dans les spectres des précurseurs, [1-mim] et [1,2-Dmim] respectivement, sont dues aux groupes N₁-méthyle attachés aux cycles imidazole. Les bandes aux nombres d'ondes plus élevés, c'est-à-dire autour de 3130 et 3178 cm^{-1} , sont le résultat des vibrations CH de l'anneau aromatique (C₂---H, C₄---H et C₅---H) [18-21].

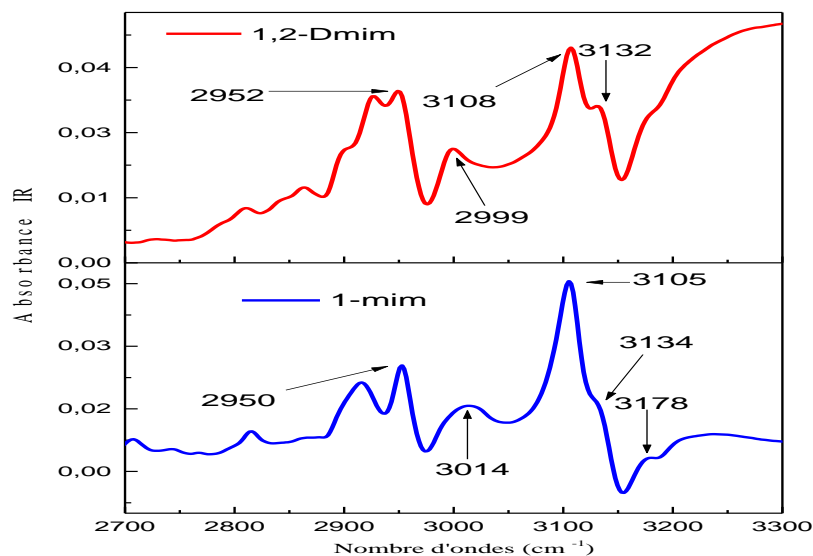


Figure 4.3.4. Spectres FT-IR / ATR de [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale: 2700-3300 cm^{-1} .

En comparant les modes vibrationnels dans cette région, la **Figure 4.3.4** montre que les spectres IR des deux précurseurs [1-mim] et [1,2-Dmim] sont très similaires. En revanche, les bandes aux fréquences plus élevées, 3132 cm^{-1} pour [1,2-Dmim] et 3134 cm^{-1} pour [1-mim], sont affectées aux modes d'étirement symétrique de CH aux positions 4 et 5 de l'anneau imidazole [5,13,18-21]. Le mode d'étirement $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ dans [1-mim] n'est pas observé comme un pic individuel car la fréquence est assez similaire à celle des modes $\text{C}_{4,5}\text{-H}$ [5,13,20-21]. Il faut noter que l'absence de l'anion dans ces précurseurs non ioniques provoque une similarité totale qui ne présente aucun type d'interaction dans ces composés.

Tableau 4.3.1. Bandes FT-IR / ATR et FT-RAMAN observées et affectées pour les ILs ; [1-mim], [1,2-Dmim] à température ambiante.

[1-mim]		[1,2-Dmim]		Attributions vibrationnelles	Références
IR	Raman	IR	Raman		
615(m)		640(m)	642(vw)	C-N	[10-22]/[32-34]
663(s)	668(s)			N3-C4-H wag	[10-22]/[32-34]
		675(s)		C-N	[10-22]/[32-34]
734(m)		723(m)	725(vw)	N3-C4-H wag	[10-22]/[32-34]
815(m)				N1-C2-H wag	[10-22]/[32-34]
906(m)		925(vw)	920(vw)	N1-C2-N3 bend	[10-22]/[32-34]
	907(vw)	985(w)		N1-C2-N3 bend; CH_3 wag	[10-22]/[32-34]
	1029(w)			N1-C2-N3 symstr	[10-22]/[32-34]
1054		1054		CH_3sci	[10-22]/[32-34]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

1076(w)	1077(w)	1083(vw)	1084(w)	H-C4-C5-H sci	[10-22]/[32-34]
1107(vw)		1109			[10-22]/[32-34]
1135		1132	1143(vw)	N1-C5-H rock	[10-22]/[32-34]
1186		1186			[10-22]/[32-34]
1230(w)	1231(vw)			N1-C2-H rock	[10-22]/[32-34]
1284(w)	1285	1280(w)		H-C4-C5-H rock	[10-22]/[32-34]
1350	1348(s)	1350		CN str + CH ₃ Rock	[10-22]/[32-34]
1419(vw)	1420(vw)	1411(w)		CH ₃ rock	[10-22]/[32-34]
		1438		CH ₃ (C2) Sci + CH ₃ Rock	[10-22]/[32-34]
	1467(vw)				[10-22]/[32-34]
		1469	1465(m)	CH ₃ (C2) Rock	[10-22]/[32-34]
		1504(w)	1504(m)	N3-C4-H rock + CH ₃ rock	[10-22]/[32-34]
1515(vw)	1516(sh)			CH ₃ Sci	[10-22]/[32-34]
		1527(vw)		CN str	[10-22]/[32-34]
	2816		2815	over	[10-22]/[32-34]
	2917(vw)		2928(w)	CH ₃ over	[10-22]/[32-34]
2950(w)	2953(m)			CH ₃ symstr	[10-22]/[32-34]
		2952(sh)	2953(m)	CH ₃ (C2) symstr	[10-22]/[32-34]
		2999		CH ₃ (C2) asymstr	[10-22]/[32-34]
3014				CH ₃ asymstr	[10-22]/[32-34]
3105(s)	3109(w)	3108(w)	3109(vw)	CH ₃ asymstr	[10-22]/[32-34]
3134	3135 (w)	3132(vw)	3135(vw)	H-C4-C5-H asymstr	[10-22]/[32-34]
3178(vw)		3179		H-C4-C5-H symstr	[10-22]/[32-34]

Vw = très faible; w = faible; m = moyen, s= fort; sh= épaule; Str = étirement; δ = déformation; ω = agitation; ρ = bascule; τ = torsion, s = symétrique; as = antisymétrique.

4.3.3. FT-Raman des précurseurs de départ

Contrairement à FT-IR / ATR, l'instrument Raman permet d'enregistrer le spectre vibrationnel dans la région à faible nombre d'ondes jusqu'à 45 cm^{-1} , les spectres de [1-mim] et [1,2-Dmim] sont présentés sur la **Figure 4.3.5**. Il est a noté que les pics en dessous de 200 cm^{-1} sont dominés par une forte interférence de la lumière diffusée élastiquement et donc les caractéristiques observées ne correspond pas à la structure des échantillons analysés. Au-delà de 200 cm^{-1} , les spectres montrent principalement des pics qui peuvent être attribués aux vibrations N-CH₃ [10, 22].

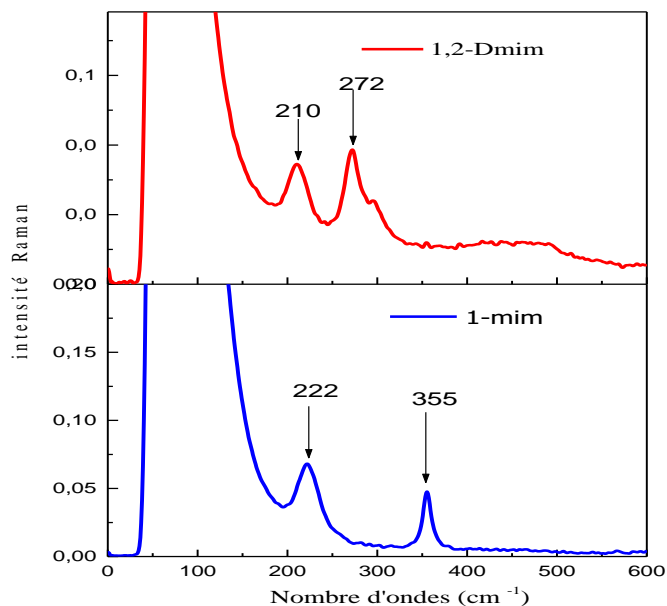


Figure 4.3.5. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale: 0-600 cm^{-1} .

Les bandes comprises entre 600 et 1000 cm^{-1} peuvent être principalement attribuées aux contributions des modes de déformation des anneaux de l'imidazole (**Figure 4.3.6**). On remarque aussi la présence d'une bande (moyenne) à 668 cm^{-1} dans [1-mim] et 642 cm^{-1} dans [1,2-Dmim] qui sont attribuées à l'oscillation de la liaison CN, cette bande a été attribuée à la liaison C-N dans les travaux de Paschoal et al [22], tandis que Carter et al. ont attribué ce mode au groupe N-CH₃ [15]. D'autre part, la bande à 725 cm^{-1} pour [1,2-Dmim] est liée aux modes d'agitation N-C-H [13,22]. Alors que la contribution de la fraction N-C₂-H est remarquée par un pic vers 815 cm^{-1} pour [1-mim]. Toujours dans le cadre de la contribution du cycle imidazolium des modes vibrationnels, le pic assez fort de [1-mim] à 907 cm^{-1} est attribué à la vibration de flexion du fragment N-C₂-N. En fin d'analyse de cette région, la bande correspondante dans les espèces méthylées [1,2-Dmim] est faible et observée à 920 cm^{-1} [13, 22], comme cela a été remarqué dans les spectres des ILs [1,2-Etmim] [NTf₂] dans les travaux du noak et al [16]

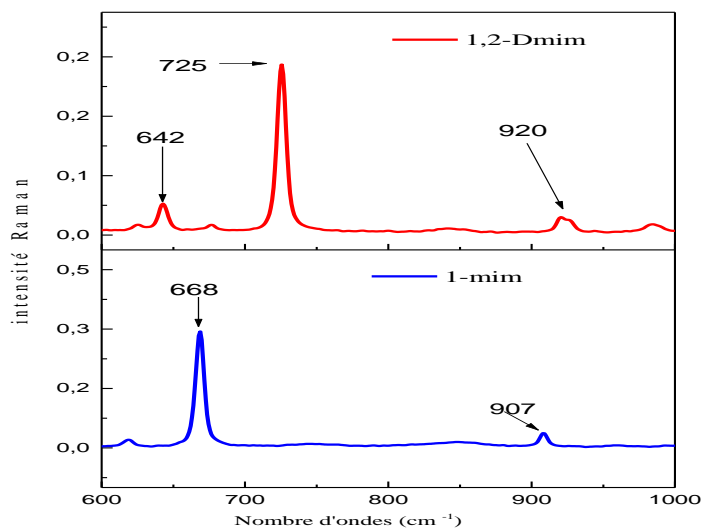


Figure 4.3.6. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm^{-1} .

La substitution par un groupe méthyle provoque un changement structural, par conséquent, affecte énormément les spectres Raman des composés étudiés [19, 22-25]. Par exemple, la bande à 1465 cm^{-1} est attribuée au cisaillement $(\text{CH}_3)\text{-C}_2$ dans [1,2-Dmim] [16, 22]. D'autre part, l'IL protoné présente un mode de basculement à 1348 cm^{-1} qui est celui du fragment $\text{NC}_2\text{-H}$, qui est absent dans le précurseur méthylé [13,22]. Ceci pourrait expliquer par la désactivation totale du site d'interaction au niveau du méthyle dans cette position. Les travaux menés dans ce domaine de la spectroscopie montrent que la gamme spectrale $2800\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ contient deux régions fréquentielles; les vibrations d'étirement CH des groupes alkyle ainsi que celles du cycle imidazole [10,13]. Les bandes à faible fréquences sont attribuées à l'étirement CH dans les groupes méthyles attachés sur l'azote [12-16]. Pour cela, les faibles pics dans le spectre Raman situés vers 2816 et 2815 cm^{-1} pour [1-mim] et [1,2-Dmim], respectivement, correspondent aux vibrations harmoniques des modes de basculement méthylique (N-CH_3) en relation avec les deux modes vibrationnels déjà observés auparavant autour du 1420 et 1412 cm^{-1} [22].

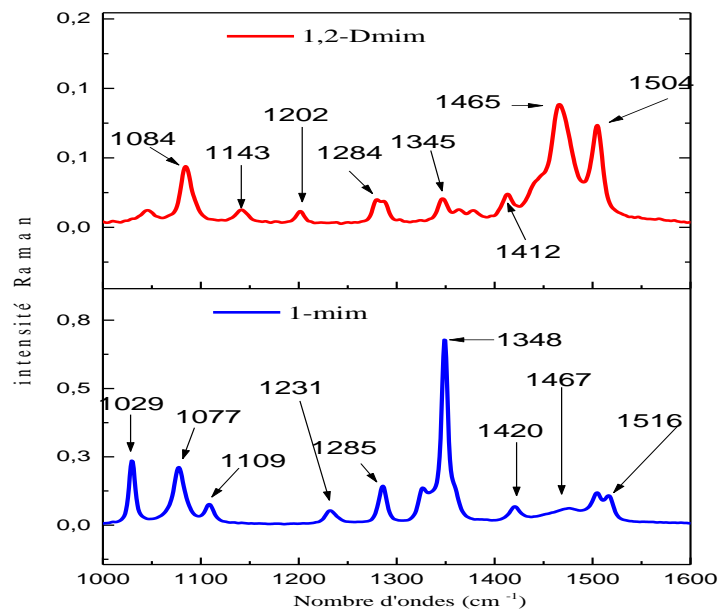


Figure 4.3.7. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale: 1000-1600 cm^{-1} .

Leur apparition à un nombre d'onde légèrement inférieur aux valeurs doublées des modes fondamentaux peut s'expliquer par des effets d'anharmonicité [27-28]. Les modes situées vers les hauts nombres d'ondes à savoir 2928/2953 cm^{-1} pour le [1,2-Dmim] et vers 2917/2953 cm^{-1} pour le [1,2-mim] sont attribuées aux vibrations du groupement N-CH₃ [16].

Finalement, les modes C₂-H, C_{4/5}-H sont représentés par les bandes 3109/3135 cm^{-1} dans [1,2-Dmim] et par deux autres bandes vers 3109/3135 cm^{-1} dans [1-mim].

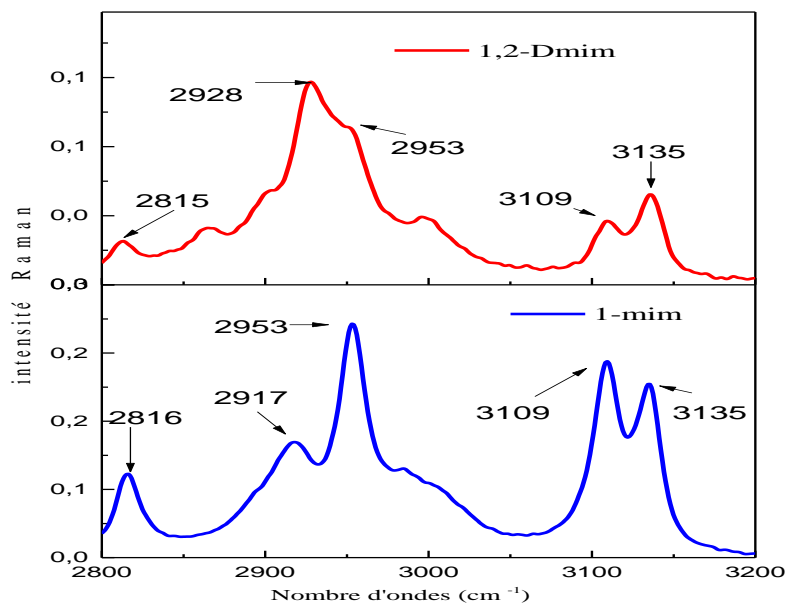


Figure 4.3.8. Spectres FT-Raman [1-mim], [1,2-Dmim] dans la gamme spectrale: 2800-3200 cm^{-1} .

4.3.4. FT-IR / ATR des liquides ioniques halogénures

La méthylation d'un liquide ionique est l'attache ou la substitution d'un groupement $-(\text{CH}_3)$ - méthyle sur le substrat d'imidazole, ce qui confère de nouvelles propriétés physico-chimiques de son environnement. Dans ce contexte et afin d'estimer l'ensemble des sites d'attaque dans chaque couple cation-anion et leurs positions d'interactions, il est important de clarifier les modes de vibration et d'étudier les caractéristiques spectrales pour les spectres FT-IR / ATR et Raman pour chaque IL dans plusieurs régions. Les spectres d'absorption expérimentaux pour les deux liquides ioniques halogénures étudiés à savoir $[\text{C}_3\text{mim}^+]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$ couplés à l'anion $[\text{I}^-]$ mesurés à température ambiante sont rapportés et étudiés.

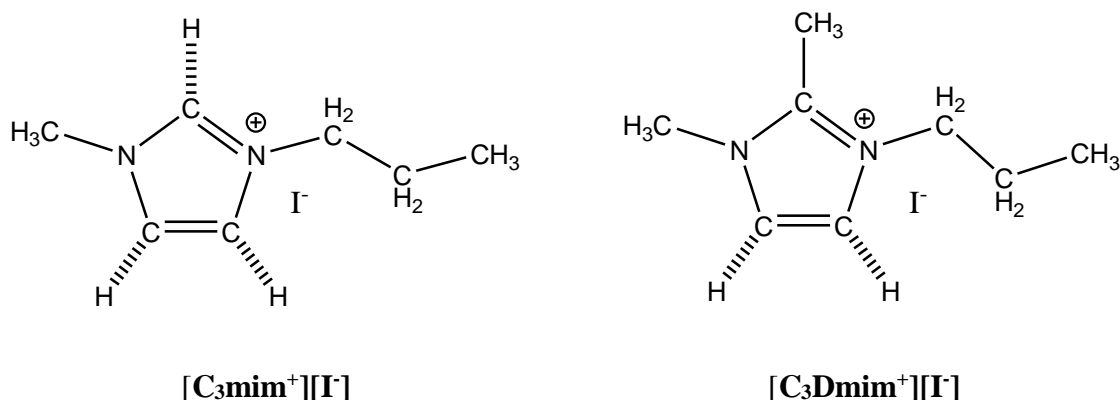


Figure 4.3.9. Structure du l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C₃mim⁺][I⁻], l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C₃Dmim⁺][I⁻].

Contrairement aux précurseurs non ioniques du départ [1-mim], [1,2-Dmim] qui ne présentent aucune charge dans leurs structures, les huit liquides ioniques synthétisés au cours de notre travail sont composés des cations et des anions. Pour cela, nous avons souhaité confirmer dans cette partie spectroscopique, non seulement la synthèse de ces liquides ioniques, mais notre objectif est de confirmer l'intérêt de ces méthodes spectroscopiques à savoir FT-IR / ATR et FT-Raman sur la détection des interactions cation-anion. Tout d'abord, nous discuterons les principales caractéristiques des spectres infrarouges de liquides ioniques à base d'iodure. Les données spectroscopiques sont en conformité avec les données bibliographiques. Comme évoqué précédemment, les bandes comprises entre 600 et 1000 cm⁻¹ peuvent être principalement attribuées aux contributions du cation imidazolium (**Figure 4.3.10**). Comme dans [1-mim], nous avons remarqué une bande très forte à 615/619 cm⁻¹ dans [C₃mim⁺][I⁻]. Cette bande est affectée aux oscillations des liaisons CN [10, 13, 15-22]. Le mode correspondant chez les espèces méthylées en position C₂ est totalement absent. Cependant, selon les calculs DFT, il est probablement situé en dehors de la plage accessible par l'instrument IR.

Contrairement au comportement observé pour les deux précurseurs, les bandes IR des précurseurs à 734 cm⁻¹ pour [1-mim] et 723 cm⁻¹ pour [1,2-Dmim] sont décalées après propylation à 748 cm⁻¹ pour [C₃mim⁺][I⁻] et à 752 cm⁻¹ pour [C₃Dmim⁺][I⁻], respectivement. Ces bandes sont attribuées aux vibrations de la fraction N-C-N et sont donc fortement affectées par la méthylation en C₂ et la propylation en N₃ [13, 27].

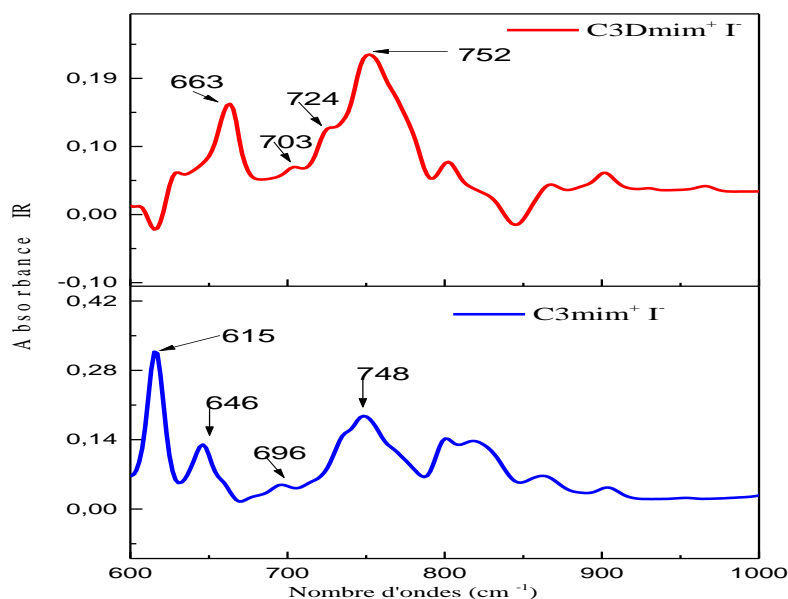


Figure 4.3.10. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ dans la gamme spectrale: $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

La bande forte à 1164 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ qui est affectée au basculement (N)- $\text{C}_2\text{-H}$ est une bande spécifique du liquide ionique protoné. Alors que le mode IR à 1351 cm^{-1} est attribué au basculement du groupement méthylène $--\text{CH}_2--$ dans la chaîne propyle. Dans cette gamme, le spectre FT-IR /ATR présente également des bandes à $1351/1328\text{ cm}^{-1}$ pour les deux cations $[\text{C}_3\text{mim}^+]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$, qui sont dues à l'étirement CN et au basculement CH_3 . Ces valeurs sont en bon accord avec les données FT-IR / ATR publiées pour les ILs apparentés [11, 13, 22, 27]. Parallèlement, les bandes observées à 1351 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ correspondent aux modes vibrationnels $\text{CH}_2(\text{N})$ et $\text{CH}_3(\text{N})$ CN du cation imidazolium. Les bandes d'intensité moyenne centrées autour de 1456 cm^{-1} dans les spectres IR des deux composés propylés $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ peuvent être attribuées aux vibrations de ciseaux dans le groupement méthyle CH_3 et aux modes de vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupement $\text{CH}_3(\text{N})$ HCH [11,14]. Ce qui est en accord avec ce qui a été rapporté par Noack et al. [16-29].

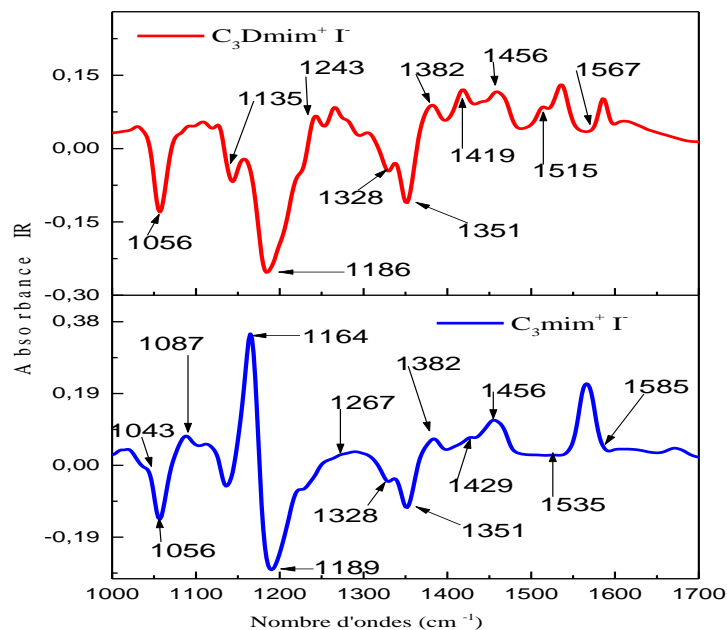


Figure 4.3.11. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ dans la gamme spectrale: 1000-17000 cm^{-1} .

Parallèlement, l'analyse des spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ obtenus, montre des bandes caractéristiques attendues dans la région des hautes fréquences. L'élongation des liaisons C–H des cations 1-propyl-3-méthylimidazolium peut être séparée en deux groupes distingués: 2800-3000 cm^{-1} , appartenant aux modes CH des chaînes propyles attachées au cycle imidazolium, et 3000-3200 cm^{-1} , appartenant à CH du cycle imidazolium. Ces derniers sont porteurs d'informations sur d'éventuelles interactions de liaison hydrogène interioniques. Les spectres IR dans cette plage sont montrés sur **Figure 4.3.12**. Les deux liquides ioniques présentent des bandes à 2875 et 2933 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et à 2875 et 2933 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ qui sont attribuées aux vibrations CH dans la chaîne propyle [16, 18, 28].

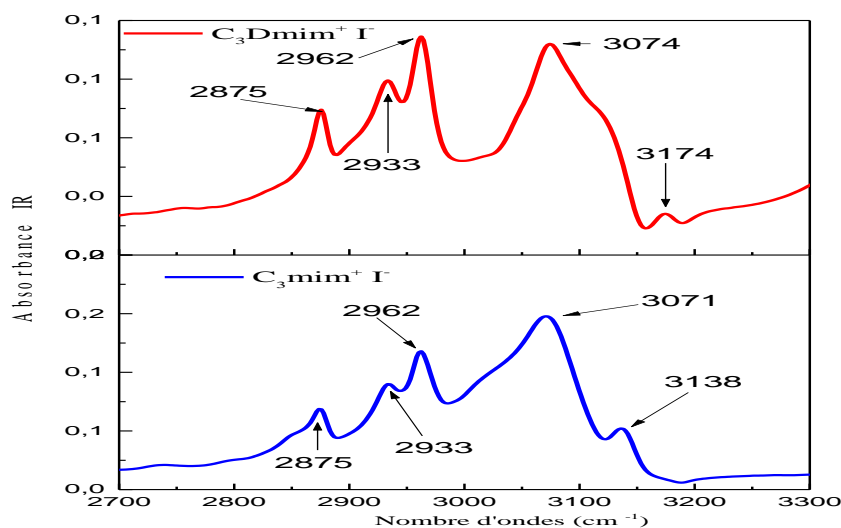


Figure 4.3.12. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ dans la gamme spectrale: 2700-3300 cm^{-1} .

De plus, les deux ILs présentent une bande forte à 2962 cm^{-1} , ce qui est encore une fois une contribution de la chaîne propyle [22, 28]. Des changements dans les spectres IR ont été observés en passant du IL protoné vers l'IL méthylé. En particulier, une troisième bande a été apparue qui est due à une différence significative dans le type d'interaction entre ces deux ILs. Les bandes au nombre d'ondes plus élevé, c'est-à-dire au-delà de 3100 cm^{-1} , sont le résultat des vibrations CH de l'anneau aromatique. Seul le mode d'étirement C₂-H est significativement décalé à 2849 cm^{-1} à cause d'une interaction interionique entre le cation 1-méthyl-3-propylimidazolium $[\text{C}_3\text{mim}^+]$ et l'iodure $[\text{I}^-]$ dans laquelle l'anion $[\text{I}^-]$ pointe vers l'atome C₂ du cation $[\text{C}_3\text{mim}^+]$ avec des liaisons hydrogène cation-anion. Alors que dans le cas de liquide ionique méthylé cette position est totalement désactivée à cause d'un remplacement par un groupement méthyle.

Afin de mieux comprendre la différence d'interaction entre les deux ILs, l'emplacement et la position de l'iodure envers les deux cations $[\text{C}_3\text{mim}^+]$, et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$ est reproduits dans la **Figure 4.3.13**.

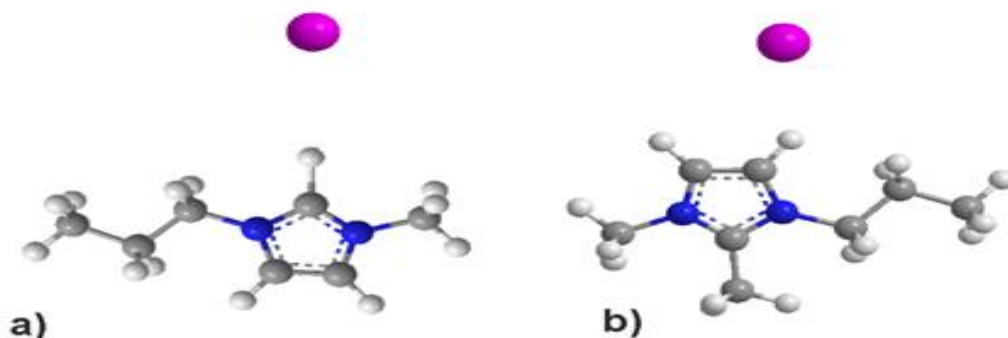


Figure 4.3.13. Structure et type d'interaction de 1-méthyl-3-propyl imidazolium [C_3mim^+], et 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C_3Dmim^+][I^-] avec l'anion iodure.

Les bandes vibrationnelles affichées montrent qu'une interaction très forte via $C_{(2)}-H$ dans le cas de liquide ionique protoné, tandis que les modes d'élongation dans le liquide ionique méthylé montrent d'autres interactions via $C_{(4,5)}-H$ et parallèlement, une désactivation totale de cette position dans ce dernier IL.

4.3.5. FT-IR / ATR des liquides ioniques halogénures à base d'isopropyle

À fin de comprendre le comportement vibrationnel dans les ILs halogénures à base d'isopropyle [iC_3mim^+] et [iC_3Dmim^+] avec [Br^-] comme anion, nous avons jugé utile, comme précédemment, de les partager dans deux gammes fréquentielles comprise entre 500-1700 et 2700-3300 cm^{-1} , respectivement. Leurs spectres FT-IR sont présentés sur les **Figures 4.3.14-17**. L'affectation vibrationnelle détaillée est résumée dans le **Tableau 4.3.2**. À première vue, les spectres comparés FT-IR de [iC_3mim^+] et [iC_3Dmim^+] manifestent des tendances non similaires pour des caractéristiques spectrales avec les ILs à base iodure de [C_3mim^+] et [C_3Dmim^+].

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

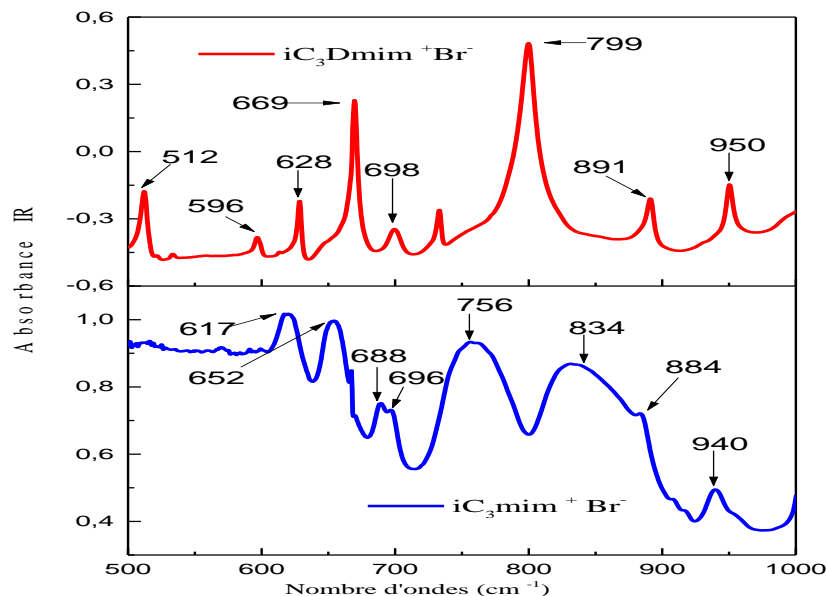


Figure 4.3.14. Spectres FT-IR / ATR de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: 500-1000 cm^{-1} .

Les deux ILs à base isopropyle $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ ont été analysés par la spectroscopie FT-IR / ATR, leurs spectres ont été mesurés dans la gamme de fréquences 500–3200 cm^{-1} . Les caractéristiques de FT-IR / ATR comprennent les vibrations d'élongation C–H et C–C, notamment les régions squelettiques ν (C–H) (2800 à 3000 cm^{-1}), ν (C–C) (1000 à 1200 cm^{-1}) et δ (CH₂) région de déformation (1400–1500 cm^{-1}). On observe quasiment le même comportement vibrationnel, en fait, les bandes comprises entre 500 et 1000 cm^{-1} peuvent être principalement attribuées aux contributions du cycle imidazolium comme le montre la **Figure 4.3.14**. nous avons remarqué des bandes moyennes à 617/652 cm^{-1} dans $[iC_3mim^+][Br^-]$, ces bandes sont affectées aux oscillations des liaisons CN [10, 13, 15, 22]. Cependant, deux bandes moyennes sont observées à 669 et 799 cm^{-1} caractérisant l'IL méthylé, ces bandes sont attribuées aux vibrations N-CH₃ [22]. Une remarque importante est que nos data FT-IR / ATR sont en accord avec ceux publiés par Paschoal [22].

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

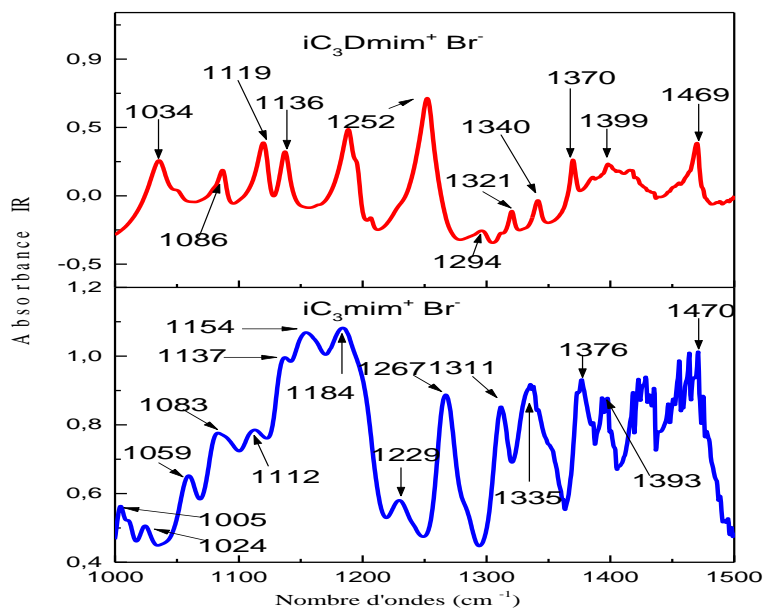


Figure 4.3.15. Spectres FT-IR / ATR de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: 1000-1500 cm^{-1} .

Comme une indication importante de l'effet de méthylation en position C₂, le spectre FT-IR du IL méthylyé présente une bande caractéristique à 1537 cm^{-1} , l'absence de cette bande dans le IL protoné indique essentiellement que cette bande est attribuée à un étirement CH₃- (C₂). Koichi Fumino est parvenu à la même conclusion pour ses liquides ioniques à base d'une série d'imidazoliums associés aux anions TFSI et triflate [35-38]. Cette affectation des modes vibrationnels est également en très bon accord avec celle trouvée par Noack et al [16] autour de 1540 cm^{-1} . Cette dernière bande est décalée dans le cas du IL protoné et centrée autour de 1556 cm^{-1} . Dans cette zone spectrale, on observe que le IL protoné $[iC_3mim^+]$ est plus riche en mode vibrationnel par rapport au IL méthylyé $[iC_3Dmim^+]$.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

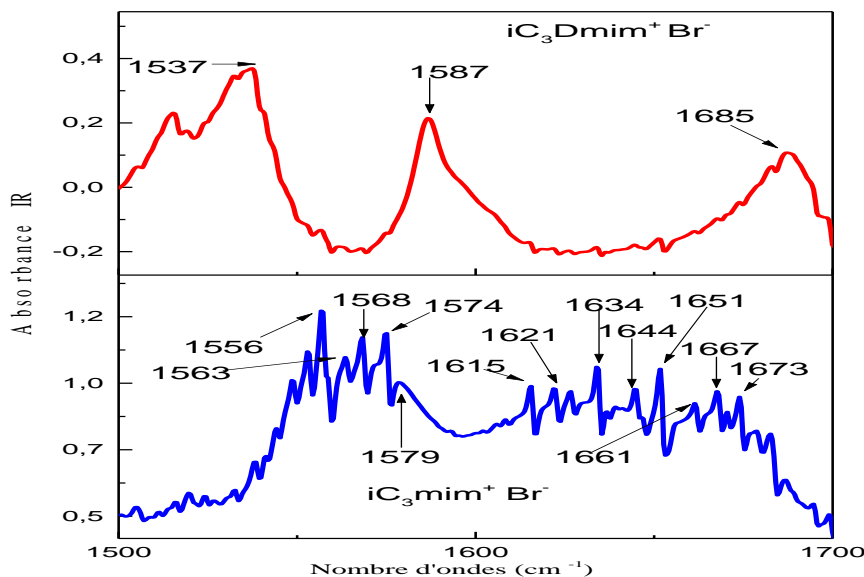


Figure 4.3.16. Spectres FT-IR / ATR de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: $1500-1700\text{ cm}^{-1}$.

La **Figure 4.3.17.** présente la région spectrale: $2700-3200\text{ cm}^{-1}$, nommée la région C-H, qui est caractéristique notamment par les vibrations d'élongation des liaisons CH attribuées à des modes d'élongation symétriques et asymétriques de CH aliphatique, tandis que les groupes CH aromatiques vibrent à une fréquence plus élevée, se manifestant entre 3000 et 3200 cm^{-1} . Plus précisément, les pics présents autour de 2766 , 2830 , 2872 cm^{-1} pour $[iC_3mim^+]$ et 2742 , 2825 , 2875 cm^{-1} pour $[iC_3Dmim^+]$ sont attribués à l'élongation symétrique CH_3 dans le groupe isopropyle et les pics 2952 , $2985/2937$ et 2978 cm^{-1} sont affectés à l'élongation asymétrique du même groupement méthyle CH_3 [13, 15, 22-35].

D'autre part, les bandes autour de 3056 , 3103 cm^{-1} pour $[iC_3mim^+]$ et vers 3078 cm^{-1} et 3139 cm^{-1} sont attribués à HCCH dans les trois positions C_2-H et $C_{4/5}-H$, qui sont appelé les sites d'attaque de l'anion. La deuxième section $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ appelée section des interactions cation/anion.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

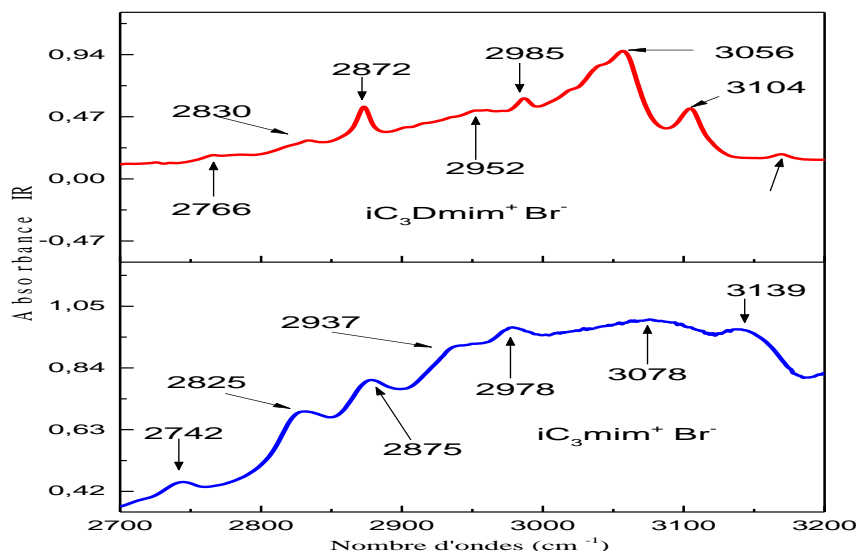


Figure 4.3.17. Spectres FT-IR / ATR de [iC₃mim⁺][Br⁻], [iC₃Dmim⁺][Br⁻] dans la gamme spectrale: 2700-3200 cm⁻¹.

Les bandes de vibrations caractéristiques des ILs [C₃mim⁺][I⁻], [iC₃mim⁺][Br⁻] et leurs analogues méthylés sont attribuées et résumée dans le **Tableau** suivant:

Tableau 4.3.2. Bandes FT-IR / ATR observées et affectées pour les ILs; [C₃mim⁺][I⁻], [C₃Dmim⁺][I⁻] et [iC₃mim⁺][Br⁻], [iC₃Dmim⁺][Br⁻] à température ambiante.

IR				Attributions vibrationnelles	Références
[I ⁻]		[Br ⁻]			
C ₃ mim ⁺	C ₃ Dmim ⁺	iC ₃ mim ⁺	iC ₃ Dmim ⁺		
			596(W)		[10-18]/[20-22]
615 (s)		617(W)	512 (W)	γC _{(2)-H/} CH ₃ (N)CNStr, N-CH ₃ C-N	[10-18]/[20-22]
		652(W)	628(W)	CH ₃ (N) CN Str,C-N	[10-18]/[20-22]
646 (m)	663 (m)			C-N	[10-18]/[20-22]
696 (w)	703 (w)			H-C4-C5-H wag	[10-18]/[20-22]
		670(Sh)		ω(C-H)	[10-18]/[20-22]
			669(W)	CH ₃ (N) CN Str, , C-N	[10-18]/[20-22]
	724				[10-18]/[20-22]
		688(W)	698(W)	CH(N)/CH ₃ (N)CN bend	[10-18]/[20-22]
		696(W)		Ring HCCH sym bend,	[10-18]/[20-22]
748 (m)	752 (m)			CN str	[10-18]/[20-22]
		756(W)		γ C(4,5)-H/H-C-C-H, symstr, isopropyle HCH bend	[10-18]/[20-22]
		834(W)	799(W)	ringHCCHasym bend/ω(CH) Rock.	[10-18]/[20-22]
		884(Sh)	891(W)	NC(H)N bend/ CCH bend	[10-18]/[20-22]
		940(W)	950	δ _{asym} (H-C-C-H)/CH ₃ (N)CN/CH(N) bend	[10-18]/[20-22]
		1005(W)		CH ₃ (N)CN bend	[10-18]/[20-22]
		1024(W)		CH ₃ (N)CN bend	[10-18]/[20-22]
			1034(W)	CH ₃ (C ₂) wagbend, CC Str	[10-18]/[20-22]
1043(sh)				C-C (chaîne de propyle) str	[10-18]/[20-22]
		1059(W)		CH ₃ (N)CN Str/CC Str,	[10-18]/[20-22]
	1056 (m)			CH ₃ (C ₂) wag	[10-18]/[20-22]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

1056(m)				CH ₃ rock	[10-18]/[20-22]
		1083(W)	1086(W)	CH ₃ (N)CN Str/CC Str	[10-18]/[20-22]
1087(m)				H-C4-C5-H Sci	[10-18]/[20-22]
		1112(W)	1119(W)	ringasymstr,CH ₃ (N)bend, ring HCCH sym	[10-18]/[20-22] [10-18]/[20-22]
	1135 (m)			CH ₃ (C ₂) rock	[10-18]/[20-22]
		1137(W)	1136(W)	CC str,	[10-18]/[20-22]
		1154(M)		(N)CH et (N)CH ₃ CN str	[10-18]/[20-22]
1164 (s)				N ₁ -C ₂ -H rock	[10-18]/[20-22]
		1184(M)	1178(W)	(N)CH ₃ CN str, CH(N) et CH ₃ (N)CN Str/CC Str.	[10-18]/[20-22]
1189 (s)	1186 (s)			CH ₂ (chaîne propyle) twist	[10-18]/[20-22]
		1229(W)		(N)CH ₃ CN str, CH(N) et CH ₃ (N)CN Str/CC Str	[10-18]/[20-22]
			1252(M)		[10-18]/[20-22]
1267(m)	1243 (w)			H-C4-C5-H rock	[10-18]/[20-22]
		1267(W)		δ (C-H), CH ₃ (N)CN Str/CC Str.	[10-18]/[20-22]
			1294(W)	ring asymstr, CCCH bend, ring HCCH sym bend,	[10-18]/[20-22]
		1311(W)	1321(W)		[10-18]/[20-22]
1328(sh)	1328(sh)			N ₁ -C ₂ -N ₃ bend	[10-18]/[20-22]
		1335(W)	1340(W)	CC str/CH(N) str ,CH ₃ (N) CN str.	[10-18]/[20-22]
1351(m)	1351 (m)			CH ₂ (chaîne propyle)rock	[10-18]/[20-22]
		1376(M)	1370(W)	δ(CH)δsym(CH ₃),CH(N),CH ₃ (N)CN str,CH ₃ (C ₂) rock	[10-18]/[20-22]
1382(m)	1382 (m)			CH ₂ (chaîne propyle) rock	[10-18]/[20-22]
		1393(W)		δ(CH)δsym(CH ₃),CH(N),CH ₃ (N)CN str	[10-18]/[20-22]
		1397(W)	1399(W)	CH ₃ (N) CN str	[10-18]/[20-22]
		1418(W)		CH ₃ (N) CN str	[10-18]/[20-22]
	1419			CH ₃ Sci	[10-18]/[20-22]
		1422(W)		CH ₃ (N) CN str	[10-18]/[20-22]
		1428(W)		CCHHCH asym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminal CH ₃ HCH asym bend	[10-18]/[20-22]
1429(m)				CH ₃ Rock	[10-18]/[20-22]
		1455(W)		CCH HCH asym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminal CH ₃ HCH asym bend	[10-18]/[20-22] [10-18]/[20-22]
1456(m)	1456 (m)			CH ₃ Sci	[10-18]/[20-22]
				(N)CH ₃ HCH sym bend,(N)CH ₃ CN str	[10-18]/[20-22]
		1463(W)		v(C ₂)N)+δ(CH)+ v(CCring), asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[10-18]/[20-22]
			1469(W)	CH ₃ (C ₂) Sci, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminal CH ₃ HCH asym bend	[10-18]/[20-22]
		1470(W)		asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[10-18]/[20-22]
	1515			N ₁ -C ₂ -N ₃ str+ CH ₃ (C ₂) rock	[10-18]/[20-22]
		1556(W)	1534(W)	NC(CH ₃)N CC, asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[10-18]/[20-22]
1535				N ₁ -C ₂ -H rock	[10-18]/[20-22]
		1563(W)		asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[10-18]/[20-22]
		1568(W)		CCH HCH asym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminalCH ₃ HCH asym bend	[10-18]/[20-22]
		1574(W)		v(C ₂)N) + δ(CH) + v(CCring), asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[10-18]/[20-22]
		1579(W)	1587(W)	asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[10-18]/[20-22]
1585	1567 (m)			C ₄ -C ₅ + C-N str	[26-34]/[39-54]
		1615(W)		asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[26-34]/[39-54]
		1621(W)		str/vC=C	[26-34]/[39-54]
		1634(W)		str/vC=C	[26-34]/[39-54]
		1644(W)		str/vC=C	[26-34]/[39-54]
		1651(W)		str/vC=C	[10-18]/[20-22]
		1661(W)		str/vC=C	[10-18]/[20-22]
		1667(W)		str/vC=C	[26-34]/[39-54]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

		1673(W)	1685(W)	str/vC=C	[10-18]/[20-22]
		2766(VW)	2742(VW)	vssCH isopropyle	[26-34]/[39-54]
		2830(VW)	2825(VW)	vssCH isopropyle	[10-18]/[20-22]
2849				C ₂ -H str	[26-34]/[39-54]
		2872 (W)	2875(VW)	vssCH isopropyle	[10-18]/[20-22]
2875(w)	2875(w)			CH ₂ (chaîne propyle) symstr	[26-34]/[39-54]
	2933(w)			CH ₃ (C ₂) symstr	[26-34]/[39-54]
2933(vw)				CH ₂ (chaîne propyle) symstr	[26-34]/[39-54]
		2952 (W)	2937(VW)	vssCH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
2962(w)	2962(m)			CH ₂ (chaîne propyle) symstr	[26-34]/[39-54]
		2985(VW)	2978(W)	vssCH ₃ isopropyle	[10-18]/[20-22]
		3056(VW)	3078(W)	vss N-CH ₃	[26-34]/[39-54]
3071(m)	3074(m)			CH ₃ (chaîne propyle) asymstr	[26-34]/[39-54]
			3104(VW)	vasCH ₃ (C ₂)	[26-34]/[39-54]
3138(w)	3121			H-C-C-H asymstr	[26-34]/[39-54]
		3169(VW)	3139(M)	vssC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54]
	3174(vw)			H-C-C-H symstr	[26-34]/[39-54]

Vw = très faible; w = faible; m = moyen, s = fort; sh = épaulement; Str = étirement; δ = déformation; ω = agitation; ρ = bascule; τ = torsion, s = symétrique; as = antisymétrique.

4.3.6. FT-IR / ATR des liquides ioniques perfluorés

Dans la suite, nous nous intéresserons à l'analyse vibrationnelle de nos liquides ioniques couplés avec l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide [NTf₂⁻], ce dernier est considéré comme l'un des anions les plus populaires associé avec différents liquides ioniques, vu son importance dans tous les domaines de la chimie. Les spectres FT-IR / ATR [600–3400 cm⁻¹] des deux ILs étudiés, à savoir, [C₃mim⁺][NTf₂⁻] et [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻] sont présentés sur les **Figures 4.3.18-20**, divisés en trois régions spectrales: 600–900, 1000–1700 et 2700–3300 cm⁻¹ respectivement.

Les spectres des deux ILs se ressemblent. Cependant, deux pics sont observés dans cette région caractérisant l'effet de méthylation en position C₂. Une première différence entre les spectres des ILs [C₃Dmim⁺][NTf₂⁻] méthylé et de [C₃mim⁺][NTf₂⁻] protoné se produit autour de 844 cm⁻¹; cette bande est affectée aux vibrations de flexion CH dans l'anneau NC(H)-N [13, 15, 22].

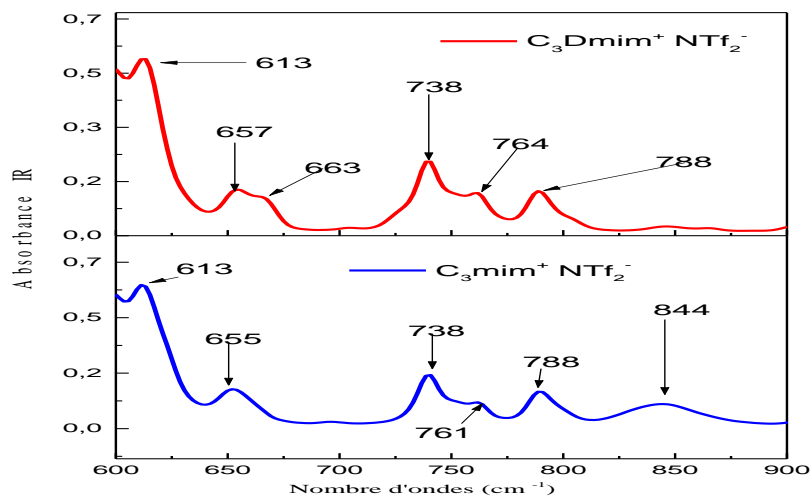


Figure 4.3.18. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: 600-1000 cm^{-1} .

L'absence de ce mode dans le $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ méthylé considéré comme un bon indicateur de l'effet de protonation [13, 32]. De plus, la présence d'une bande caractéristique à 1540 cm^{-1} dans $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et à 1571 cm^{-1} dans $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, ces deux bandes sont attribuées à un étirement C-C dans l'anneau NC-(CH₃)-N et l'anneau NC₂(H)-N; là encore, l'effet de méthylation est clairement observé. D'autre part, le mode vibrationnel concernant la méthylation trouve son origine dans les travaux de Noack et al [16]. Cette attribution a été bien identifiée dans notre article publié dans Journal of Chemical Sciences, de plus, cette dernière affectation du mode vibrationnel est également en bon accord avec celle proposée et discutée par notre collaborateur Kiefer et al [26], qui ont également constaté qu'il existe un large pic d'environ 1540 cm^{-1} attribué à l'étirement CC dans l'anneau NC-(CH₃)-N. Comme indiqué dans le **Tableau 4.3.3**, toutes les bandes dans les spectres FT-IR / ATR apparaissant dans cette région peuvent être principalement attribuées aux contributions des modes de flexion en anneau du cation imidazolium et aux modes de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ [26-32, 56]. Par exemple, les bandes IR les plus intenses à 1051, 1132, 1174, 1226, 1330, 1346 et 1446 cm^{-1} sont communes dans les deux ILs, car elles sont dominées par les vibrations de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ [26]. La signature de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ apparaît dans ces bandes citées auparavant [26], leurs intensités sont principalement associées aux vibrations de l'anion, en particulier aux modes d'élongation O=S=O et C-F [26-32, 57].

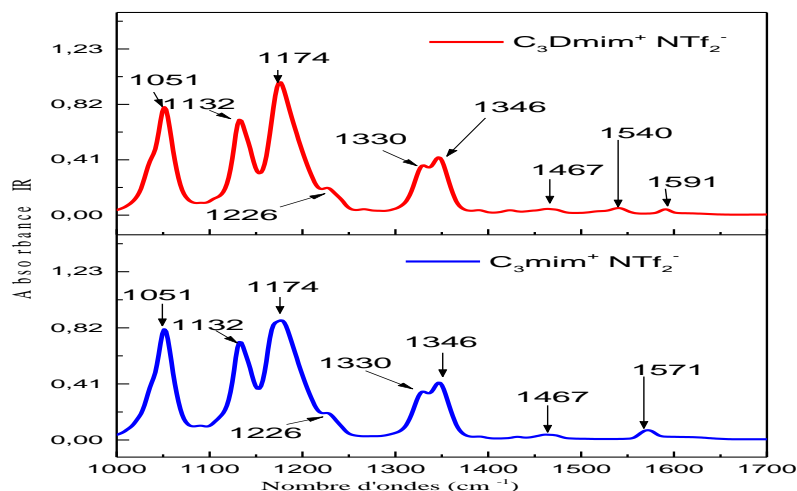


Figure 4.3.19. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$

Comme cité précédemment, les mêmes bandes d'absorption peuvent être observées dans les spectres FT-IR / ATR des deux ILs en dessous de 3000 cm^{-1} . Les bandes à faible nombre d'onde sont affectées à l'étirement CH dans les groupes propyle. Les deux ILs présentent des bandes à 2885 et 2943 cm^{-1} dans les deux ILs $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, qui peuvent être attribuées aux vibrations CH dans la chaîne propyle [39-34]. De plus, les spectres dans cette région présentent une bande forte à 2975 cm^{-1} , ce qui est encore une contribution de la chaîne propyle [36-37].

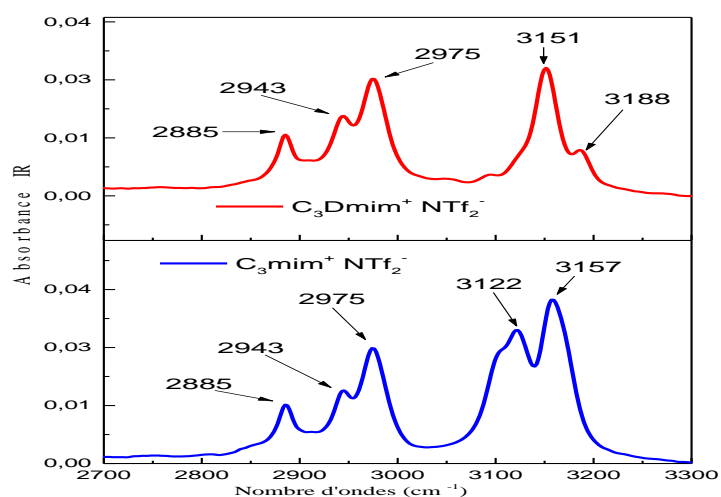


Figure 4.3.20. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $2700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Concernant les bandes supérieures à 3000 cm^{-1} , toute la littérature spectroscopique mentionne que les bandes vibrationnelles aux nombres d'ondes supérieurs correspondent aux modes d'étirement $C_{(4/5)}\text{-H}$, tandis que celles aux nombres d'ondes inférieurs peuvent être affectées aux modes d'étirement $C_{(2)}\text{-H}$ [26,32]. Dans le premier IL protoné; $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, des bandes d'absorption se produisent à 3103, 3122 et 3157 cm^{-1} , qui sont attribués aux étirements des liaisons $C_{(2)}\text{-H}$ et $\text{H-C}_{(4)}\text{-C}_{(5)}\text{-H}$ du cycle imidazolium respectivement. Au contraire, dans l'IL méthylé, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, deux bandes importantes sont observées à 3151 et 3188 cm^{-1} et qui peuvent être affectées aux modes de vibrations antisymétriques et symétriques des vibrations d'étirement $\text{HC}_4\text{-C}_5\text{-H}$.

Plus précisément, les modes vibrationnels autour de $3103, 3122\text{ cm}^{-1}$ et vers 3157 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique de H-C-C-H et à la vibration $\text{NC}_2(\text{H})\text{N}$ $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, ce qui provoque une interaction interionique entre les atomes du fluor de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ à travers une paire libre et l'atome d'hydrogène attaché au C_2 . De plus, d'autres chercheurs montrent qu'il y a aussi des interactions faibles avec la chaîne latérale propyle adjacente. Par contre, une lecture détaillée des bandes apparues dans le IL méthylé $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ montre seulement l'apparition de deux bandes 3151 et 3188 cm^{-1} , ces dernières correspondent à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique de H-C-C-H $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, ce qui n'est pas suffisant pour établir une interaction avec l'hydrogène de la position C_2 qui était désactivée totalement. Donc, dans ce cas-là, une interaction des atomes fluor de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ avec les deux atomes hydrogène attachés sur les deux positions $\text{H}(\text{C}_{4,5})$ formant une liaison hydrogène.

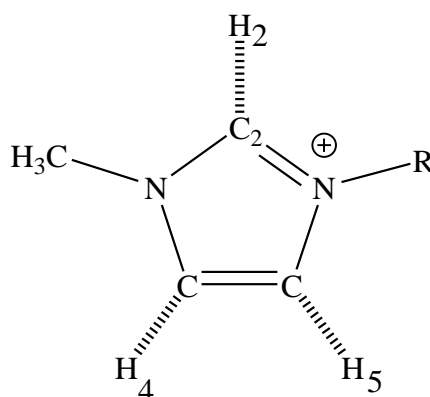


Figure 4.3.21. Structure/numérotation d'un IL à base de 1-méthyl-3-alkylimidazolium.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Dans le cas du l'IL non méthylé, $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ trois positions d'interaction sont possibles: $\text{C}_{(2)}\text{-H}$ et $\text{C}_{(4/5)}\text{-H}$, comme rapporté par Fumino et al. [35-37], lorsque l'atome H en $\text{C}_{(2)}$ est remplacé par un groupe CH_3 , l'interaction cation-anion à cette position est désactivée. Ainsi, lorsque nous regardons dans nos spectres, les modes d'étirement entre 3103 et 3122 cm^{-1} sont complètement absents dans les spectres FT-IR / ATR du l'IL méthylé. Pour le liquide ionique $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, la bande à 3157 cm^{-1} est affectée au mode d'étirement symétrique $\text{C}_{(4)}\text{-H}/\text{C}_{(5)}\text{-H}$, tandis que la même bande dans $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ est décalée vers le bleu à une fréquence de 3188 cm^{-1} . Cette découverte indique que l'interaction cation-anion par la position $\text{C}_{(4)}\text{-H} / \text{C}_{(5)}\text{-H}$ dans l'IL méthylé ne peut avoir lieu que par ces positions.

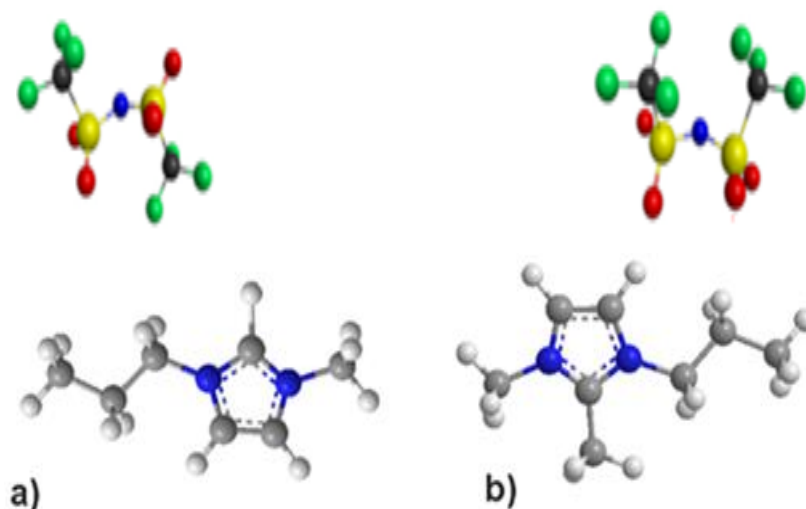


Figure 4.3.22. Structure et type d'interaction de 1-méthyl-3-propylimidazolium $[\text{C}_3\text{mim}^+]$, et 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ avec l'anion $[\text{NTf}_2^-]$.

4.3.7. FT-IR / ATR des liquides ioniques perfluorés à base d'isopropyle

Pour bien comprendre l'interprétation spectrale, il est important d'étudier les caractéristiques spectrales pour les spectres FT-IR / ATR des liquides ioniques perfluorés à base d'isopropyle, dans plusieurs zones, afin de bien clarifier les modes vibrationnel mise en jeu. Les spectres FT-IR / ATR pour les deux ILs $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ sont donnés dans les **Figures 4.3.23-25** ci-dessous. Les bandes apparaissant dans ces figures seront discutées en termes de vibrations, comme suit:

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Premièrement, dans le cas des liquides ioniques perfluorés à base d'isopropyle, nous observons un pic à 674 cm^{-1} dans l'IL méthylé, tandis qu'il est absent dans le protoné.

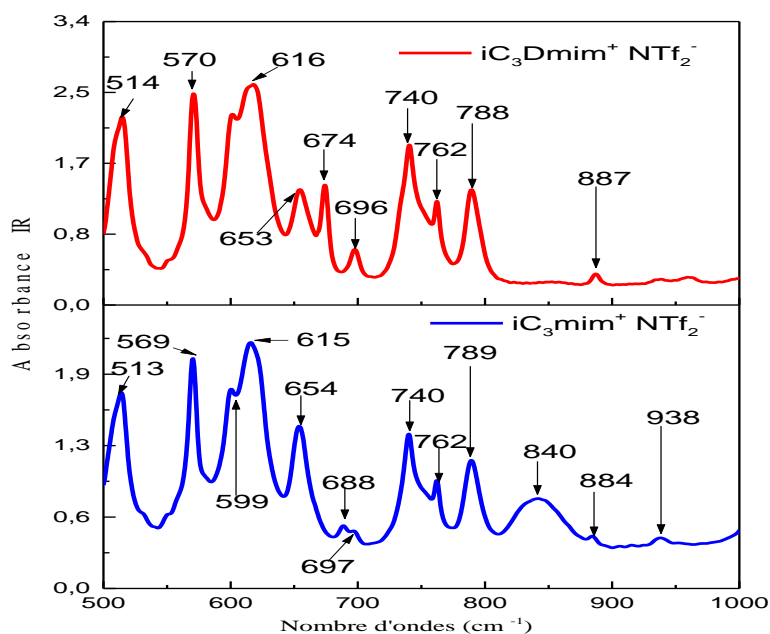


Figure 4.3.23. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Toutes les bandes apparaissant dans cette région peuvent être principalement attribuées aux contributions des modes de flexion en anneau du cation imidazolium et aux modes de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$. Parallèlement, Les bandes $615/616\text{ cm}^{-1}$ correspondant à $\text{CH}_2(\text{N})$ et $\text{CH}_3(\text{N})$ CN dans les deux ILs $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ respectivement. D'autre part, les bandes $599, 654, 884\text{ cm}^{-1}$ et $696, 740, 887\text{ cm}^{-1}$ [26-32] correspondent aux $\text{CH}_3(\text{N})$. Les bandes IR les plus intenses à $1056/1057, 1135/1134, 1227/1226, 1332/1330, 1351/1349, 1428/1420$ et $1465/1463\text{ cm}^{-1}$ sont courantes dans les deux ILs protoné et méthylé respectivement sont dues à l'empreinte de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$, dans ce cas-là, les deux cations $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ sont dominés par les vibrations de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ [33].

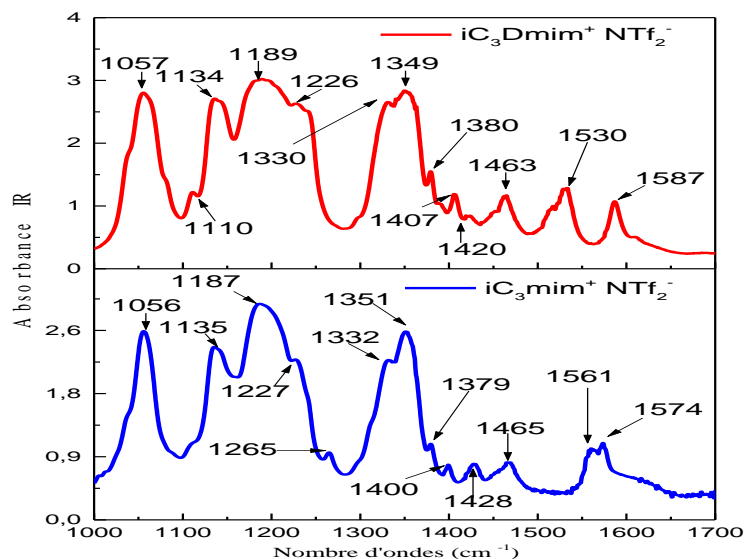


Figure 4.3.24. Spectres FT-IR / ATR de $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.

L'effet de méthylation en position C_2 est bien claire dans le spectre FT-IR du IL méthylé présentant des bande spécifiques à 1530 cm^{-1} , l'absence de cette bande dans le IL protoné indique essentiellement que ces bandes peuvent être attribuées à un étirement CH_3 - (C_2). Cette affectation des modes vibrationnels est également en accord avec celle trouvée par Noack et al [16] autour de 1540 cm^{-1} . Cette dernière bande est décalée dans le cas de IL protoné et centrée autour de 1574 cm^{-1} . Ces bandes sont probablement attribuées à des bandes d'étirement $\text{N-C}_{(2)}$ - N dans le IL protoné [13, 15, 32].

Comme attendu, les mêmes constats spectraux ont été obtenus dans les liquides ioniques à base d'isopropyle, dans cette région entre 3200 et 2700 cm^{-1} , les spectres FT-IR / ATR de $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ présentent une similarité en modes de vibration. En fait, les pics présents autour de 2829 , 2884 , 2944 , 2988 cm^{-1} sont attribués à l'élongation symétrique de la chaîne isopropyle--- $(\text{CH}_3)_2$ et de $2988/2991\text{ cm}^{-1}$ sont affectés au mode asymétrique du même groupe. Les bandes autour de 3115 , 3155 cm^{-1} dans $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, et autour de 3151 , 3183 cm^{-1} dans le IL méthylé sont attribuées aux $(\text{HC}_4\text{---C}_5\text{H})$ [13, 15, 22].

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

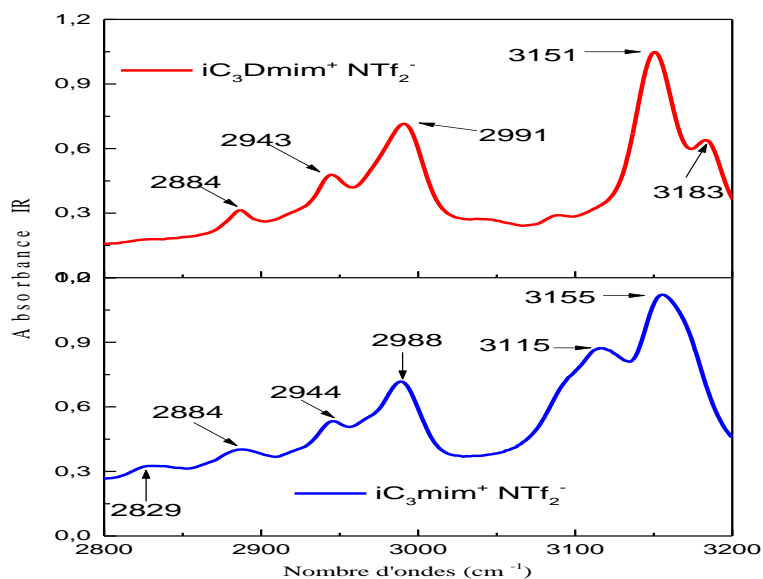


Figure 4.3.25. Spectres FT-IR / ATR de $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$, $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$ dans la gamme spectrale: 2800-3200 cm^{-1} .

Ce comportement est assimilé à ce qu'on a observé dans les deux ILs $[C_3mim^+]$ et $[C_3Dmim^+]$ couplés avec le même anion $[NTf_2^-]$, de même, plusieurs travaux ont indiqué les mêmes constatations[36-40].

Tableau 4.3.3. Bandes FT-IR / ATR observées et affectées pour les ILs; $[C_3mim^+]$, $[C_3Dmim^+]$, $[iC_3mim^+]$, $[iC_3Dmim^+]$ avec l'anion $[NTf_2^-]$ à température ambiante.

IR				Attributions vibrationnelles	Références
[NTf ₂ ⁻]					
C ₃ mim ⁺	C ₃ Dmim ⁺	iC ₃ mim ⁺	iC ₃ Dmim ⁺		
		513 (M)	514 (M)	N-CH ₃	[26-34]/[39-54]
		569 (M)	570 (M)		[26-34]/[39-54]
		599(Sh)			[26-34]/[39-54]
613 (s)	613 (s)			Trans-TFSI: δSNS	[26-34]/[39-54]
		615 (M)	616 (M)	CH ₃ (N) CN Str, Trans-TFSI: δSNS, CN bond oscillation	[26-34]/[39-54]
		654 (M)	653 (M)	CH ₃ (N) CN Str, , CN bond oscillation	[26-34]/[39-54]
655 (w)	657 (w)			CH ₂ (N) str, CH ₃ (N)CN str /νN-CH ₃	[26-34]/[39-54]
	663			Ring HCCH sym bend,CH ₂ (N) et CH ₃ (N)CN	[26-34]/[39-54]
			674 (M)		[26-34]/[39-54]
		688 (W)		ω(C-H)	[26-34]/[39-54]
		697(W)	696 (W)	CH(N)/CH ₃ (N)CN bend	[26-34]/[39-54] [26-34]/[39-54]
738 (m)	738 (m)			Trans TFSI: δs(CF ₃)	[26-34]/[39-54]
		740(M)	740(M)	Ring HCCH sym bend, Trans TFSI: δs(CF ₃)	[26-34]/[39-54]
761 (w)	764 (w)			ring HCCH asym bend/ω(CH ₂) Rock.	[26-34]/[39-54]
		762 (W)	762 (M)	γ C _(4,5) -H/H-C-C-H, isopropyle HCH bend	[26-34]/[39-54]
788 (w)	788 (w)			Trans TFSI: δs(CF ₃)	[26-34]/[39-54]
		789(M)	788(M)	ing HCCH asymbend/ω(CH) Rock.Trans-TFSI:	[26-34]/[39-54]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

				vas SN + vs CF	
		840(M)		Ring HCCH asym bend, NC ₂ (H)N CH bend	[26-34]/[39-54]
844 (w)				NC ₂ (H)N CH bend	[26-34]/[39-54]
		884(W)	887(W)	NC(H)N bend/ CCH bend	[26-34]/[39-54]
		938 (W)		δ _{asym} (H-C-C-H)/CH ₃ (N)CN/CH(N) bend	[26-34]/[39-54]
1051 (s)	1051 (s)			Trans TFSI: vs(SO ₂)/ vsym(chain CCC)	[26-34]/[39-54] [26-34]/[39-54]
		1056 (M)		CH ₃ (N)CN Str/CC Str, Trans TFSI: vs(SO ₂)	[26-34]/[39-54]
			1057 (M)	CH ₃ (C ₂) wagbend,CCStr,TransTFSI: vs(SO ₂)	[26-34]/[39-54]
			1110 (M)	ring asymstr, CH ₃ (N) bend, ring HCCH sym	[26-34]/[39-54]
1132 (s)	1132 (s)			Trans TFSI: vs(SO ₂)/ vsym(chain CCC)	[26-34]/[39-54]
		1135(M)	1134(M)	CC str, Trans TFSI: vs(SO ₂)	[26-34]/[39-54]
1174 (s)	1174 (s)			Trans-TFSI vs(SO ₂)	[26-34]/[39-54]
		1187(M)	1189(M)	(N)CH ₃ CN str, CH(N) et CH ₃ (N)CN Str/CC Str, Trans-TFSI vs(SO ₂)	[26-34]/[39-54]
1226(sh)	1226 (sh)			CC Str , Trans TFSI: vs(SO ₂)	[26-34]/[39-54]
		1227(M)	1226(M)	(N)CH ₃ CNstr,CH(N)etCH ₃ (N)CN Str/CC Str	[26-34]/[39-54]
		1265 (M)		δ (C-H), CH ₃ (N)CN Str/CC Str, Trans TFSI: vs(CF ₃)	[26-34]/[39-54]
1330 (m)	1330 (m)			Trans TFSI:vas(SO ₂),CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[26-34]/[39-54]
		1332(M)	1330(M)	CC str/CH(N) str ,CH ₃ (N) CN str, Trans TFSI: vas(SO ₂),	[26-34]/[39-54]
1346 (m)	1346 (m)			Trans TFSI:vas(SO ₂),CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str	[26-34]/[39-54]
		1351 (M)	1349 (M)	v C-C, CH(N),CH ₃ (N) CN str	[26-34]/[39-54]
		1379 (W)	1380 (W)	δ (CH) δ _{sym} (CH ₃), CH(N),CH ₃ (N) CN str, CH ₃ (C ₂) rock	[26-34]/[39-54]
		1400 (W)	1407 (W)	CH ₃ (N) CN str	[26-34]/[39-54]
			1420 (W)	CH ₃ (N) CN str/CH ₃ (C ₂) Sci	[26-34]/[39-54]
		1428 (W)		CCH HCH asym bend, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminal CH ₃ HCH asym bend	[26-34]/[39-54] [26-34]/[39-54]
		1463 (W)		CH ₃ (C ₂) Sci, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminal CH ₃ HCH asym bend	[26-34]/[39-54]
		1465 (W)		v(C ₂)N + δ(CH) + v(CCring), asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[26-34]/[39-54]
1467(w)	1467(w)			(N)CH ₃ HCH symbend, (N)CH ₃ CN str	[26-34]/[39-54]
	1540 (w)			NC(CH ₃)N CC	[26-34]/[39-54]
		1561 (W)	1530 (M)	NC(CH ₃)N CC, asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[26-34]/[39-54]
1571 (w)				NC ₂ (H)N CH bend	[26-34]/[39-54]
		1574 (W)	1587 (W)	v(C ₂)N + δ(CH) + v(CCring), asymStr CH(N)/CH ₃ (N)CN str/vC=C	[26-34]/[39-54]
		2829(W)		vssCHisopropyle	[26-34]/[39-54]
		2884(W)	2884(VW)	vasCHisopropyle	[26-34]/[39-54]
2885 (w)	2885 (w)			vsymCH ₃ / propyle C-H	[26-34]/[39-54]
2943 (w)	2943 (w)			vs(CH ₃)/ propyle C-H	[26-34]/[39-54]
		2944(W)	2943(VW)	vssCH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
2975 (w)	2975 (w)			vasym CH ₃	[26-34]/[39-54]
			2991(W)	vas CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
		2988 (M)		vss N-CH ₃	[26-34]/[39-54]
3103 (w)		3115 (M)		vC ₂ -H/vas(N)CH ₃	[26-34]/[39-54]
3122 (m)				vC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54]
3157 (m)	3151 (m)	3155 (M)	3151(M)	vasC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54] [26-34]/[39-54]
			3183(VW)	vssC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54]
	3188 (sh)			vsC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54]

Vw = très faible; w = faible; m = moyen, s= fort; sh= épaule; Str = étirement; δ = déformation; ω = agitation; ρ = bascule; τ = torsion, s = symétrique; as = antisymétrique.

4.3.8. FT-Raman des liquides ioniques halogénures

Les spectres Raman dans la région $[45\text{--}3500\text{ cm}^{-1}]$ de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ sont illustrés sur les **Figures 4.3.26-30**. et les bandes FT-Raman observées et leur affectation sont répertoriées dans le **Tableau 4.3.4**.

Les spectres Raman dans la région à faible nombre d'ondes jusqu'à 600 cm^{-1} sont représentés sur la **Figure 4.3.26**. En dessous de 200 cm^{-1} , les spectres des ILs sont dominés par une forte interférence de la lumière diffusée élastiquement comme pour les précurseurs non ioniques. Au-delà de 200 cm^{-1} , les spectres montrent principalement des pics qui peuvent être attribués aux vibrations N-CH₃ [7, 13, 15, 32]. Les bandes comprises entre 600 et 1000 cm^{-1} peuvent être principalement attribuées aux contributions des modes de déformations du cycle imidazolium. Comme dans [1-mim], nous avons remarqué une bande très forte à 619 cm^{-1} dans $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$. D'après Penna et al [56], cette bande est affectée aux oscillations des liaisons CN.

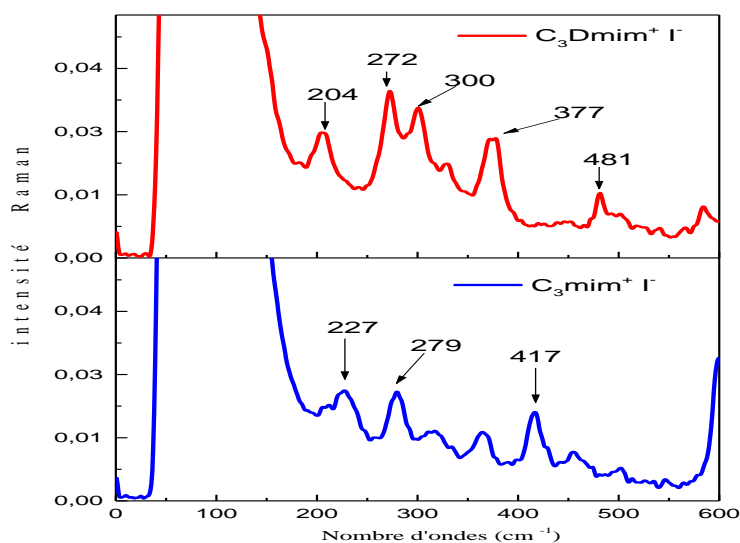


Figure 4.3.26. Spectres FT-Raman de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ dans la gamme spectrale: $0\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

Le mode correspondant chez les composés méthylés en position C₂ est absent. Cependant, selon les simulations DFT, il est probablement situé en dehors de la plage accessible par l'instrument IR. Les bandes IR des précurseurs à 734 cm^{-1} pour [1-mim], et $723/725\text{ cm}^{-1}$ pour [1,2-Dmim] sont décalées après propylation à 748 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$ et à 752 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$, respectivement. Ces bandes sont attribuées

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

aux vibrations de la fraction N-C-N et sont donc fortement affectées par la méthylation en C₂ et la propylation en N₃. Dans cette région spectrale, on peut voir les bandes remarquables qui différencient entre les composés méthylés et protonés, la méthylation a d'autres effets caractéristiques.

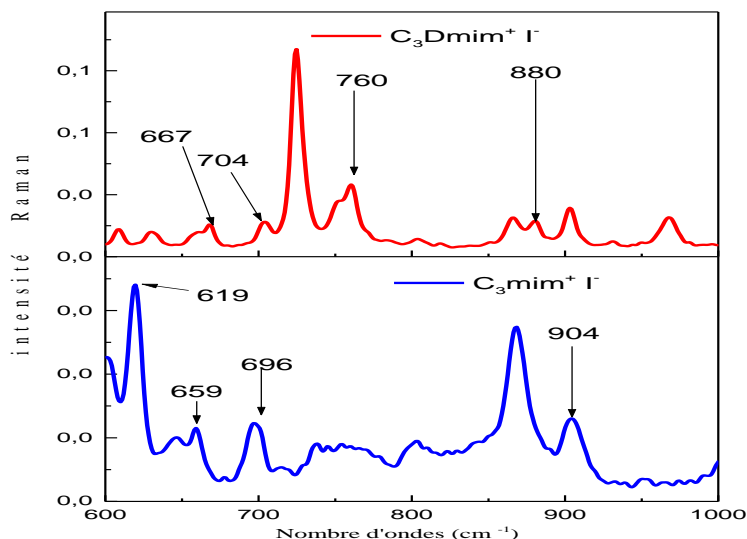


Figure 4.3.27. Spectres FT-Raman de [C₃mim⁺][I⁻], [C₃Dmim⁺][I⁻] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm⁻¹.

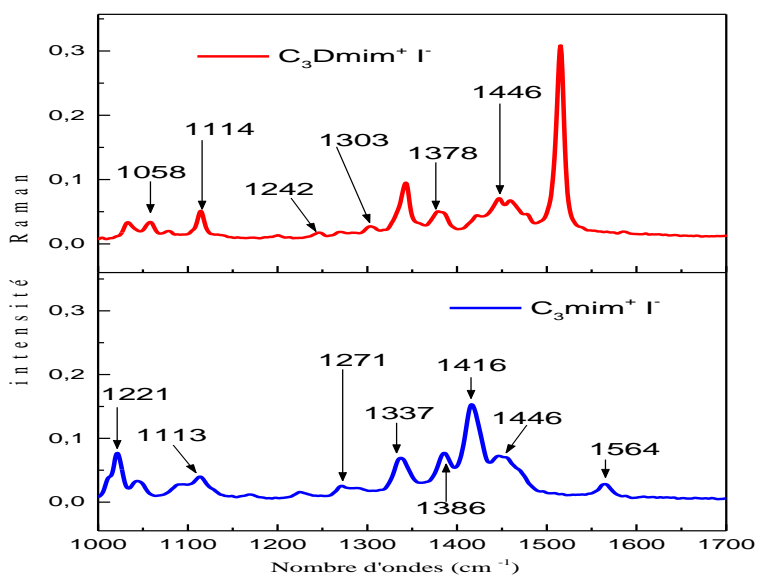


Figure 4.3.28. Spectres FT-Raman de [C₃mim⁺][I⁻], [C₃Dmim⁺][I⁻] dans la gamme spectrale: 1000-1700 cm⁻¹.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Dans ce cadre, la bande à 1446 cm^{-1} peut être attribuée au mode de cisaillement $(\text{CH}_3)\text{-C}_2$ dans $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$, alors que ce mode est absent dans le spectre de $[1\text{-mim}]$. En revanche, $[1\text{-mim}]$, présente un mode de basculement $\text{NC}_2\text{-H}$ à $1230/1231\text{ cm}^{-1}$, qui est absent dans le précurseur méthylé. La gamme spectrale $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ contient les vibrations d'étirement CH des groupes alkyle ainsi que celles du cycle imidazole.

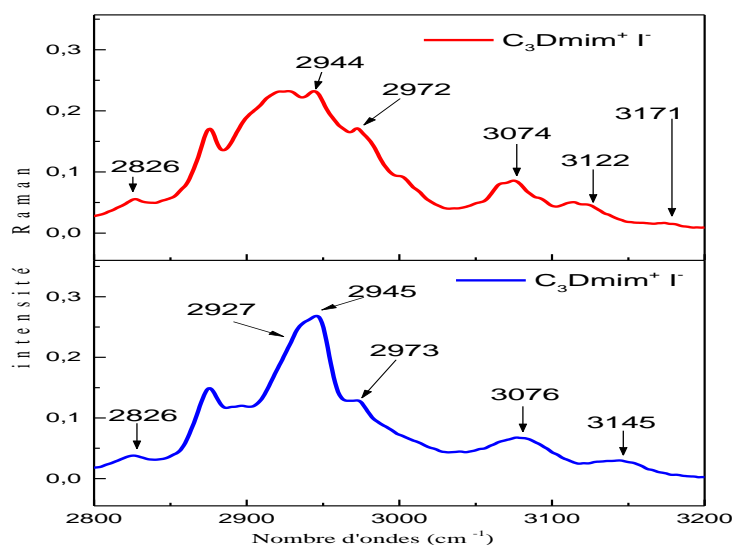


Figure 4.3.29. Spectres FT-Raman de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{I}^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{I}^-]$ dans la gamme spectrale: $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres Raman dans cette plage sont présentés sur la **Figure 4.3.29**. Les bandes à faible nombre d'onde sont attribuées à l'étirement CH dans les groupes aliphatiques.

4.3.9. FT-Raman des liquides ioniques halogénures à base d'isopropyle

Les spectres Raman de $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ avec $[\text{Br}^-]$ dans la gamme de fréquences $50\text{-}1700$ et $2700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ sont illustrés dans les **Figures 4.3.30-33**. Les bandes Raman observées et leur affectation sont répertoriées dans le **Tableau 4.3.4**.

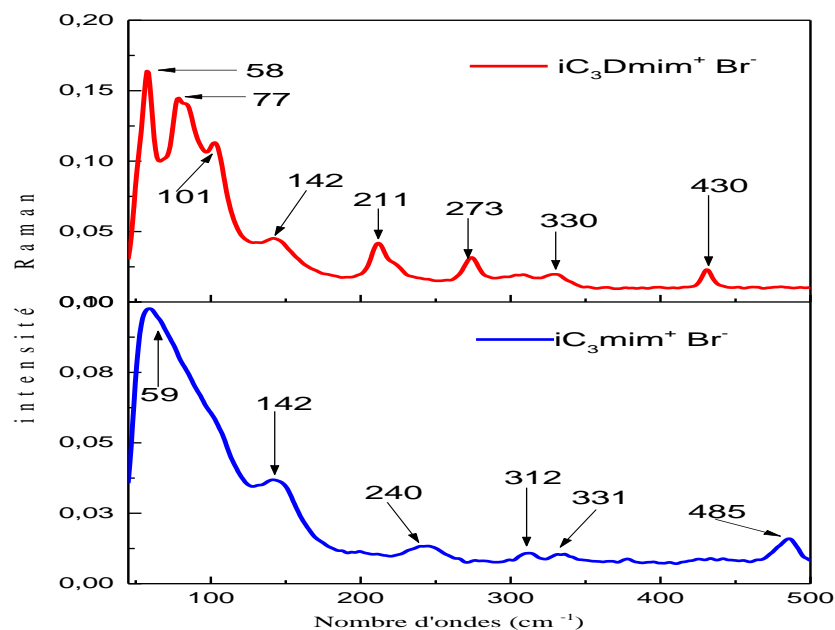


Figure 4.3.30. Spectres FT-Raman de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: 0-500 cm⁻¹.

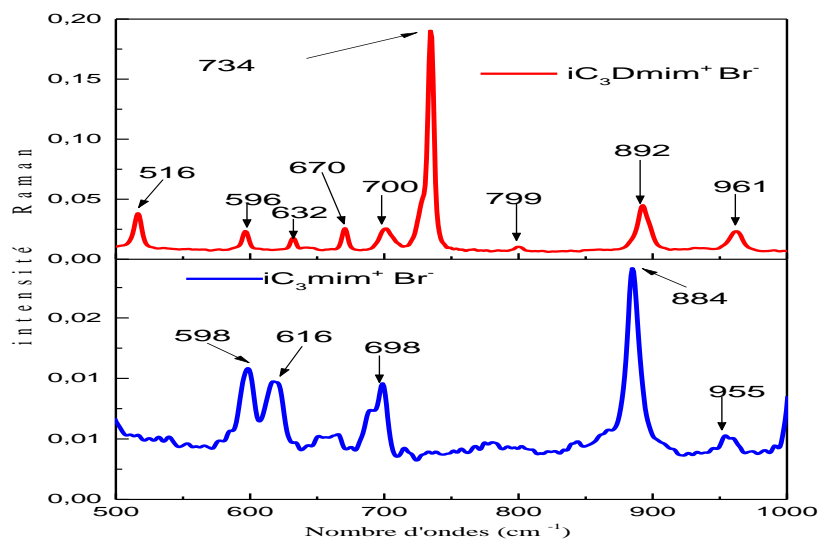


Figure 4.3.31. Spectres FT-Raman de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: 500-1000 cm⁻¹.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

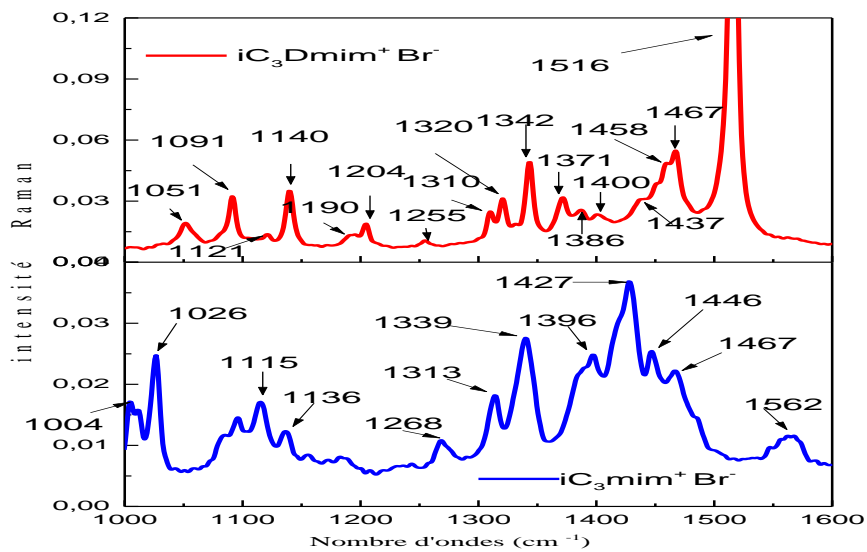


Figure 4.3.32. Spectres FT-Raman de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: $1000-1600\text{ cm}^{-1}$.

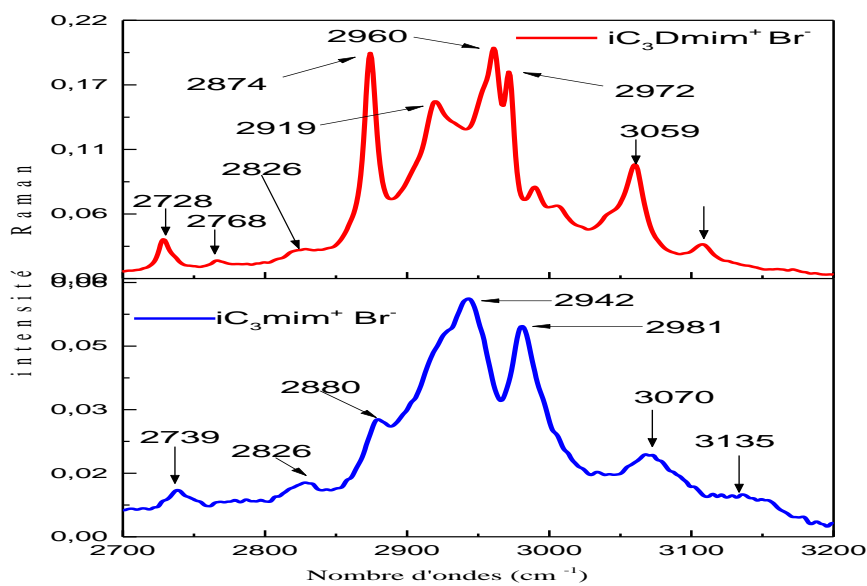


Figure 4.3.33. Spectres FT-Raman de $[iC_3mim^+][Br^-]$, $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ dans la gamme spectrale: $2700-3200\text{ cm}^{-1}$.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Tableau 4.3.4. Bandes FT-RAMAN observées et affectées pour les ILs; ($[C_3mim^+]$, $[C_3Dmim^+]$) avec $[I^-]$ ($[iC_3mim^+]$, $[iC_3Dmim^+]$) avec $[Br^-]$ à température ambiante.

Raman				Atributions	Références
[I ⁻]		[Br ⁻]			
C_3mim^+	C_3Dmim^+	iC_3mim^+	iC_3Dmim^+		
		59(S)	58(S)	Interaction vibrationnelle	[26-34]/[39-54]
		142(Sh)	77(M)	Interaction vibrationnelle	[26-34]/[39-54]
			101(W)	Interaction vibrationnelle, $\omega(N-C)$	[26-34]/[39-54]
			142(W)	Interaction vibrationnelle, $\omega(N-C)$	[26-34]/[39-54]
			211(W)	$\omega(N-C)$, $\gamma N-CH_3$	[26-34]/[39-54]
227 (vw)	204 (vw)			$\gamma N-CH_3/CH_3(N)$ bend, $CH_2(N)$ bend	[26-34]/[39-54]
		240(W)	273(W)	$\gamma NCH_3/CH_3(N)$ bend, $CH_2(N)$ bend , Trans-TFSI: ρCF_3	[26-34]/[39-54]
279 (vw)	272 (vw)			$CH_3(N)$ et $CH_2(N)$ CN bend	[26-34]/[39-54]
		312(W)		Trans-TFSI: $\rho(SO_2)$, $\rho(CF_3)$	[26-34]/[39-54]
		331(W)	330(W)	SC Str	[26-34]/[39-54]
417 (vw)	300 (vw)			$CH_2(N)$, $CH_3(N)CH$ bend	[26-34]/[39-54]
	377 (vw)			$CH_3(N)$ et $CH_2(N)$ CN bend, CCC bend	[26-34]/[39-54]
			430(W)	Trans-TFSI: $\delta_s(SO_2)$	[26-34]/[39-54]
	481 (vw)			δNCH_3	[26-34]/[39-54]
		485(W)	516(W)		[26-34]/[39-54]
		598(W)	596(W)	Trans-TFSI: $\delta_{as}(CF_3)$, δ_{ip} as (SO_2), $\delta_s(NSO_2)$,	[26-34]/[39-54]
		616(W)		$\gamma C_{(2)-H}/CH_3(N)$ CN Str Trans-TFSI: δSNS ,	[26-34]/[39-54]
619				$\gamma C_{(2)-H}/CH_3(N)CN$ Str, N- CH_3 C-N	[26-34]/[39-54]
			632(W)	CN bond oscillation	[26-34]/[39-54]
659	667			C-N	[26-34]/[39-54]
			670(W)	CN bond oscillation	[26-34]/[39-54]
696	704			H-C4-C5-H wag	[26-34]/[39-54]
		698 (W)	700(W)	$CH(N)/CH_3(N)CN$ Str, $\nu N-CH_3$	[26-34]/[39-54]
			734(M)	Trans TFSI: $\delta_s(CF_3)$	[26-34]/[39-54]
	760			CN str	[26-34]/[39-54]
			799(W)	$CH(N)/CH_3(N)CN$ Str	[26-34]/[39-54]
	880			CH_3 (chaîne propyle) wag	[26-34]/[39-54]
		884(M)		NC(H)N/ CCC symstr isopropyle CCC symstr, ring HCCH asym bend	[26-34]/[39-54]
904				N1-C2-H wag	[26-34]/[39-54]
			892(M)	NC(H)N/isopropyle CCC symstr isopropyle CCC symstr, ring HCCH asym bend	[26-34]/[39-54]
		955(W)			[26-34]/[39-54]
			961(W)	$\nu_{sym}CH-(CH_3)_2$	[26-34]/[39-54]
		1004(W)		$CH_2(N)$ et $CH_3(N)CN$ str , $\nu_{sym}(iso$ chain CCC)	[26-34]/[39-54]
1021				Ring breathing	[26-34]/[39-54]
		1026(W)	1051(W)	$\nu(C-C)/CH(N)/CH_3(N)CN$ Str	[26-34]/[39-54]
	1058			CH_3 (C2) wag	[26-34]/[39-54]
			1091(W)	$CH_3(N)$ CH bend, ring CN asymstr	[26-34]/[39-54]
		1115(W)	1121(W)	ν asym(isopr CCC)/ $\delta C-H$	[26-34]/[39-54]
		1136(W)	1140(W)	Trans TFSI: $\nu_s(SO_2)/\nu_{sym}(isopr$ CCC), $CH_3(N)CN$ bend	[26-34]/[39-54]
1113	1114			CH_2 (chaîne propyle) twist	[26-34]/[39-54]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

			1190(W)		[26-34]/[39-54]
			1204(W)	CH ₃ (N) CN bend	[26-34]/[39-54]
1235					[26-34]/[39-54]
			1255(W)	CH ₃ (N) CN bend	[26-34]/[39-54]
1271				H-C ₄ -C ₅ -H rock	[26-34]/[39-54]
				δ (C-H), CH ₃ (N)CN Str/CC Str.	[26-34]/[39-54]
		1268(W)		δCH	[26-34]/[39-54]
			1310(W)	CH(N)/CH ₃ (N)CN Str	[26-34]/[39-54]
		1313(W)	1320(W)	CH(N)/CH ₃ (N)CN Str	[26-34]/[39-54]
1337	1242			N ₁ -C ₂ -N ₃ bend	[26-34]/[39-54]
		1339(W)	1342(W)	Trans TFSI: vas(SO ₂), CH(N)/CH ₃ (N)CN Str	[26-34]/[39-54]
	1303			CH ₂ (chaîne propyle)rock	[26-34]/[39-54]
			1371(W)	CH ₃ (C ₂) rock	[26-34]/[39-54]
	1378			CH ₂ (chaîne propyle) rock	[26-34]/[39-54]
			1386(W)		[26-34]/[39-54]
1386				CH ₃ (chaîne propyle) rock	[26-34]/[39-54]
		1396(W)		δsCH ₃ /vas(C ₂)N ₍₁₎ C ₍₅₎	[26-34]/[39-54]
			1400(W)		[26-34]/[39-54]
1416				CH ₂ (chaîne propyle) Rock + C-N str	[26-34]/[39-54]
		1427(W)	1437(W)	δsCH ₃ /CH(N)/CH ₃ (N)CN Str, δ(CH ₂)	[26-34]/[39-54]
		1446(W)		vC-C, vCH ₃ -N-CN	[26-34]/[39-54]
1446				CH ₂ (chaîne propyle) Sci	[26-34]/[39-54]
		1467(W)	1458(W)	(N)CH ₃ HCHsym bend, (N)CH ₃ CN str	[26-34]/[39-54]
			1467(W)	CH ₃ (C ₂) Sci	[26-34]/[39-54]
	1446			CH ₃ (C ₂) Sci, CH ₃ (N)HCH sym bend, terminal CH ₃ HCH asym bend	[26-34]/[39-54]
			1516 (S)	CH ₃ (C ₂) Rock	[26-34]/[39-54]
		1562(W)		NC ₂ (H)N CH bend	[26-34]/[39-54]
1564				C ₄ -C ₅ + C-N str	[26-34]/[39-54]
		2739(VW)	2728	v _{ss} CH, v _{ss} CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
			2768	v _{ss} CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
		2826(VW)	2826	v _{as} CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
2826	2826			over	[26-34]/[39-54]
			2874	v _{ss} CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
		2880(VW)		Nas CH isopropyle	[26-34]/[39-54]
2927				CH ₂ (chaîne propyle) sym str	[26-34]/[39-54]
		2942(VW)	2960	v _{ss} N-CH ₃ + vCH ₃ (C ₂)	[26-34]/[39-54]
2945	2944			CH ₃ (chaîne propyle) sym str	[26-34]/[39-54]
2973				CH ₂ (chaîne propyle) sym str	[26-34]/[39-54]
			2972	v _{as} N-CH ₃	[26-34]/[39-54]
	2972			CH ₃ sym str	[26-34]/[39-54]
		2981(VW)	2919	vCH isopropyle, v _{as} CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
			3059	v _{ss} CH ₃ (C ₂)	[26-34]/[39-54]
		3070(VW)		v C ₍₂₎ -H	
3076	3074			CH ₃ (chaîne propyle) asym str	
			3110	v _{as} CH ₃ (C ₂)	
3145	3122			H-C-C-H asym str	
		3135(VW)		v _{as} C _(4,5) -H	
		3145(VW)		v _{ss} C _(4,5) -H	
	3171			H-C-C-H sym str	

Vw = très faible; w = faible; m = moyen, s= fort; sh= épaulement; Str = étirement; δ = déformation; ω = agitation; ρ = bascule; τ = torsion, s = symétrique; as = antisymétrique.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

4.3.10. FT-Raman des liquides ioniques perfluorés

Les spectres Raman entre 45 et 3500 cm^{-1} de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ sont illustrés sur les **Figures 4.3.34-37** et les bandes FT-Raman observées et leur affectation sont répertoriées dans le **Tableau 4.3.5** Comme montre la **Figure 4.3.34** dans la plage de 45-200 cm^{-1} , aucune différence significative entre les deux ILs n'a été observée; trois bandes sont visibles pour les deux ILs.

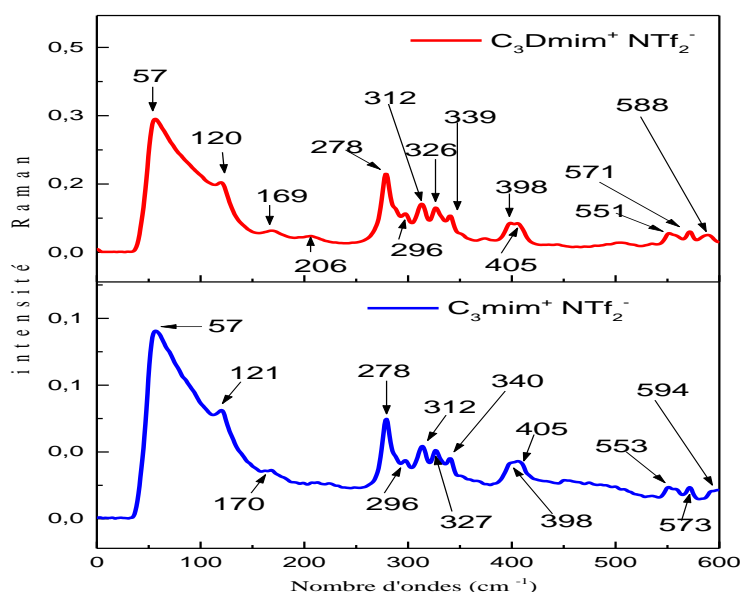


Figure 4.3.34. Spectres FT-Raman de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: 0-600 cm^{-1} .

Ces raies proviennent principalement des vibrations intramoléculaires. Ces interactions sont affectées par la présence de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ [13]. Les modes Raman à 56 cm^{-1} et 57 cm^{-1} sont attribués à des excitations acoustiques, tandis que le mode à 120 cm^{-1} est affecté à un mode normal intramoléculaire d'anion $[\text{NTf}_2^-]$, tandis que le mode à 204 cm^{-1} est lié au mouvement vibratoire de l'anneau d'imidazolium [13, 15, 32]. Par ailleurs, la zone spectrale 200-340 cm^{-1} est contribution totale de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ que nous notons 6 bandes avec des intensités faibles à 278, 296, 312, 327 et 340 cm^{-1} .

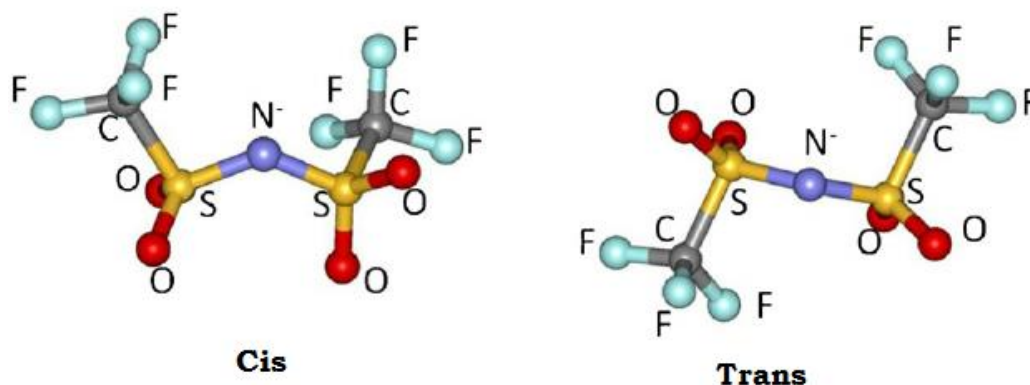


Figure 4.3.35. Structures des conformères de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$.

Concernant les spectres Raman dans $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$, des études récentes ont indiqué que les bandes Raman à 278, 312, 326, 340, 398, 405, 551, 571, 588, 726, 741, 797, 866, 904 cm^{-1} peuvent être attribués à l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ [13]. Ces bandes ont également été trouvées dans nos mesures. La littérature précédente a fourni des preuves que les bandes à 278, 297, 312 et 398 cm^{-1} sont dues à la fois aux conformères Trans et Cis de $[\text{NTf}_2^-]$ (**Figure 4.3.35**). Cependant, la bande à 326 cm^{-1} a été assignée au conformère Cis, tandis que la bande à 340 cm^{-1} ne peut être associée qu'au $[\text{NTf}_2^-]$ Trans [26, 57]. Dans nos spectres expérimentaux, nous observons les bandes attendues pour les deux conformères de $[\text{NTf}_2^-]$. À un décalage Raman plus élevé, les deux ILs affichent une bande à 742 cm^{-1} , ce qui est dû à l'étirement symétrique du CF_3 et aux bandes de déformation dans l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ selon la littérature [42]. D'après des études antérieures, les bandes 1035, 1137, 1242 et 1338 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de vibration pour l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ [26, 61].

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

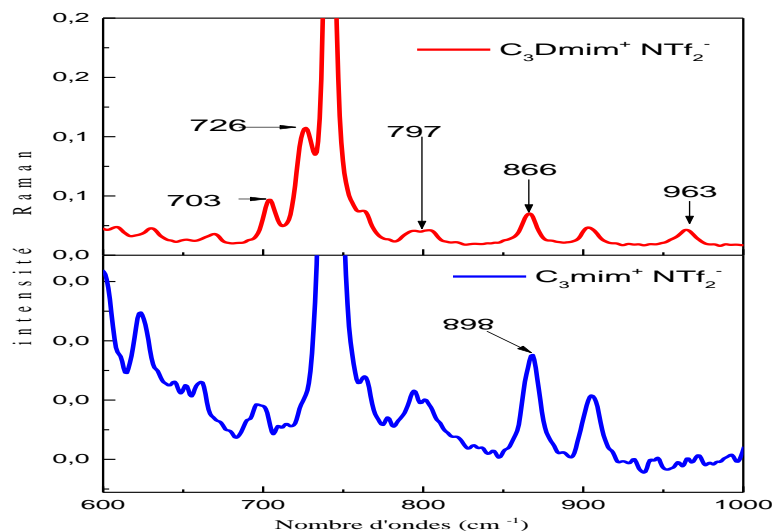


Figure 4.3.36. Spectres FT-Raman de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

Il a été clairement mis en évidence que, du fait de l'interaction ionique entre les cations $[\text{C}_3\text{mim}^+]/[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$ et l'anion de $[\text{NTf}_2^-]$, les modes vibrationnels n'étaient pas affectés significativement dans les zones de basses fréquences même si de légères perturbations ont pu être identifiées.

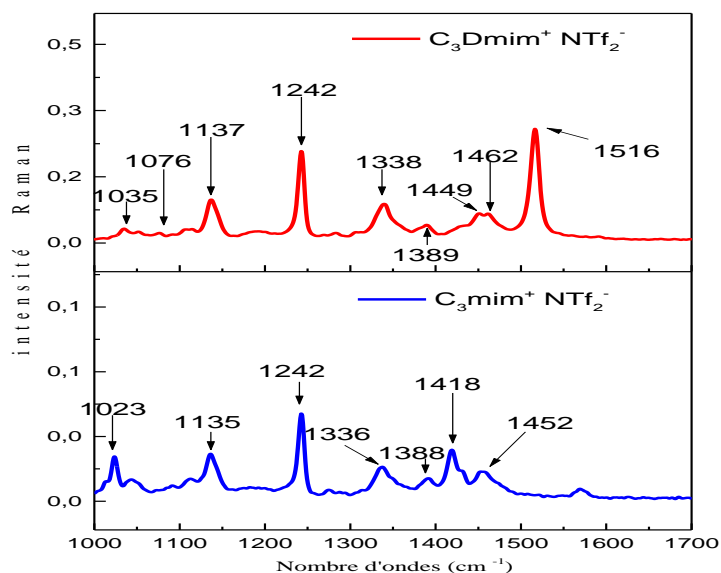


Figure 4.3.37. Spectres FT-Raman de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Selon la revue de Paschoal et al [22], la bande à 1242 cm^{-1} , est due à l'étirement symétrique du CF_3 et aux bandes de déformation dans l'anion $[\text{NTf}_2^-]$. Comme le montre la **Figure 4.3.37.** pour $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ méthylé, ayant un groupe méthyle supplémentaire (CH_3 en position C_2), présente une bande intense d'environ 1516 cm^{-1} , qui n'est pas observable dans $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$; cette bande est attribuée au groupe $\text{C}_2\text{-CH}_3$, ce groupe étant absent dans l'IL non méthylé. Ainsi qu'une bande vers 1242 cm^{-1} , correspond à l'étirement symétrique du CF_3 et aux bandes de déformation dans l'anion $[\text{NTf}_2^-]$, cette bande a été observée par Palumbo et al [50]. En outre, les bandes de vibration de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ sont présentées dans cette gamme spectrale à $1023/1035$, $1135/1137$, $1242/1242$, 1336 cm^{-1} , ce qui, à l'origine, est considéré comme étant exclusivement dû à l'élongation symétrique des groupes CF anioniques et à l'élongation symétrique des groupes SO_2 . La **Figure 4.3.38.** montre les spectres Raman de haute fréquence pour le $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$.

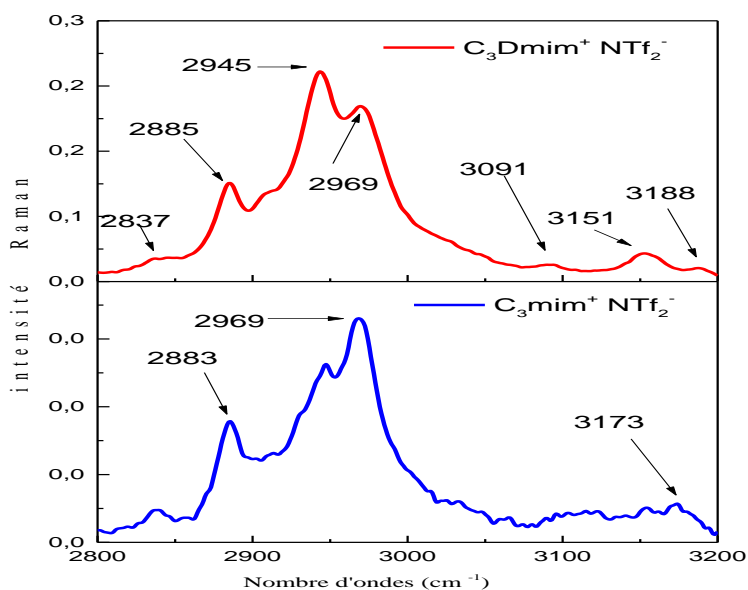


Figure 4.3.38. Spectres FT-Raman de $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

Dans cette région, nous observons de nombreuses différences dans les spectres vibrationnels des ILs. Les modes Raman sont situés à 2839 , 2883 , 2945 , 2969 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et à 2764 , 2837 , 2885 , 2943 , 2969 cm^{-1} pour $[\text{C}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$. Tous peuvent être affectés à la vibration d'étirement CH des cations $[\text{C}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$ [20-22, 26-34, 39-54]. De plus, trois bandes sont détectées à 3091 , 3151 , 3188 cm^{-1} pour

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

$[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, alors que seule une bande Raman très faible à 3173 cm^{-1} est observée pour le cas non méthylé. La première bande à 3091 cm^{-1} provient de l'étirement asymétrique de N-CH₃, tandis que les bandes à $3151, 3188\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations antisymétriques et symétriques de C₍₄₎-H/C₍₅₎-H, respectivement. La vibration C₍₂₎-H pour le $[\text{C}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ non méthylé est de 3171 cm^{-1} ; cela démontre que l'interaction entre l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ et le cycle imidazolium est totalement différente dans les deux ILs. Le fait que les bandes Raman subissent un décalage vers le bleu après la méthylation suggère que les liaisons hydrogène à travers la position C_(4/5)-H sont plus fortes dans l'IL méthylé.

4.3.11. FT-Raman des liquides ioniques perfluorés à base d'isopropyle

Les spectres Raman de $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ avec l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme de fréquences $45\text{-}1700$ et $2700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ sont illustrés dans les **Figures 4.3.39-42** respectivement. D'autre part, les bandes Raman observées et leur affectation sont répertoriées dans le **Tableau 4.3.5**.

Premièrement, dans la gamme $45\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, il y'a une différence significative entre l'IL halogénure et perfluoré, ce dernier est beaucoup plus riche que l'IL avec le $[\text{Br}^-]$ comme anion. Les raies observées proviennent principalement des vibrations intramoléculaires affectées par la présence de l'anion $[\text{NTf}_2^-]$.

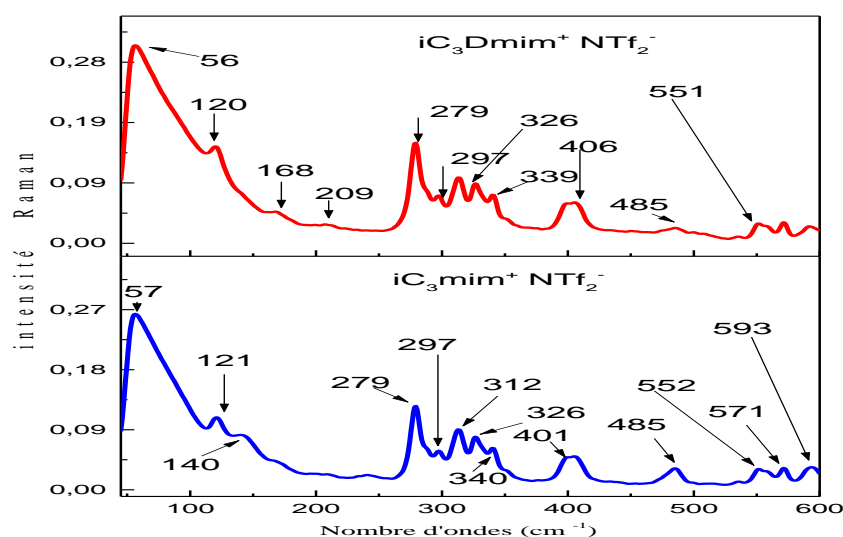


Figure 4.3.39. Spectres FT-Raman de $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$, $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ dans la gamme spectrale: $0\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Les modes Raman initiaux entre 56 cm⁻¹ et 61 cm⁻¹ dans les deux ILs ont été attribués à des excitations acoustiques. Concernant les spectres Raman dans les deux ILs protonés et méthylés avec l'anion [NTf₂⁻], les bandes situées entre 260-370 cm⁻¹ sont plus appropriées pour identifier la conformation [NTf₂⁻]. Les pics trouvés à 312, 326, 340, 551, 571 peuvent être attribués à l'anion [NTf₂⁻]. Un examen plus approfondi a indiqué que la bande à 326 cm⁻¹ a été attribuée au conformere Cis, tandis que la bande à 340 cm⁻¹ ne peut être associée qu'au conformer [NTf₂⁻] Trans. Aussi, la bande à 312 cm⁻¹ est due à la présence d'un mélange mixte pour les deux conformères Trans et Cis de [NTf₂⁻]. Les bandes affichées vers 741 et 742 cm⁻¹ sont dues aux bandes d'étirement et de déformation symétriques CF₃ dans l'anion [NTf₂⁻].

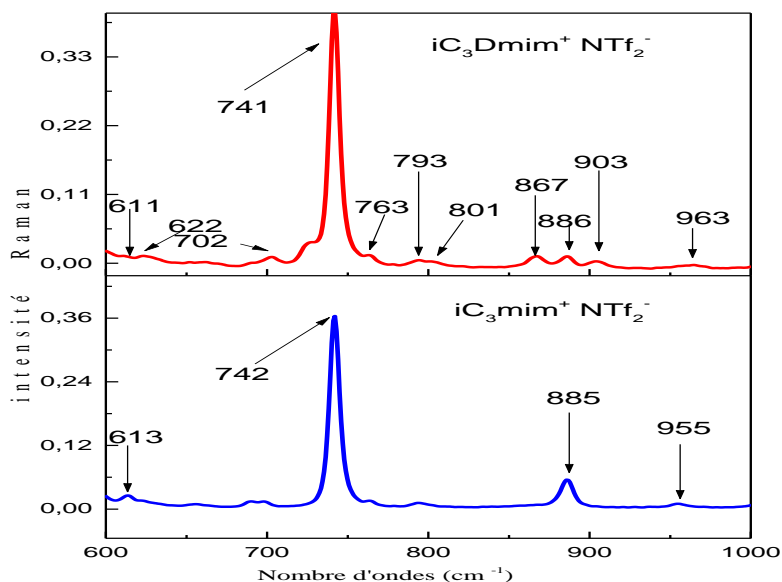


Figure 4.3.40. Spectres FT-Raman de [iC₃mim⁺][NTf₂⁻],[iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻] dans la gamme spectrale: 600-1000 cm⁻¹.

Tableau 4.3.5. FT-RAMAN observées et affectées pour les ILs ; [C₃mim⁺], [C₃Dmim⁺], [iC₃mim⁺], [iC₃Dmim⁺] avec l'anion [NTf₂⁻] à température ambiante.

Raman				Attributions vibrationnelles	Références
[NTf ₂ ⁻]					
C ₃ mim ⁺	C ₃ Dmim ⁺	iC ₃ mim ⁺	iC ₃ Dmim ⁺		
57 (s)	56 (s)	57(S)	56(S)	Vibration intermoleculaire	[26-34]/[39-54]
121 (m)	120 (m)			Vibration intermoleculaire	[26-34]/[39-54]
		121(Sh)	120(Sh)	Interaction vibrationnelle, ω(N-C)	[26-34]/[39-54]
170 (vw)	169 (vw)	140(Sh)	168(W)	Vibration intermoleculaire	[26-34]/[39-54]
	206 (vw)			γN-CH ₃	[26-34]/[39-54]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

			209(W)	$\omega(N-C), \gamma N-CH_3$	[26-34]/[39-54]
278 (m)	278 (m)			Trans-TFSI: ρCF_3	[26-34]/[39-54]
		279(M)	279(M)	$\gamma N-CH_3/CH_3(N)$ bend, $CH_2(N)$ bend, Trans-TFSI: ρCF_3	[26-34]/[39-54]
296 (w)	296 (w)	297(W)	297(W)	$CH_2(N), CH_3(N)CH$ bend, Trans-TFSI: $\rho(CF_3), \nu_{as}(CS)$	[26-34]/[39-54]
312 (w)	312 (w)	312(M)	321(M)	Trans-TFSI: $\rho(SO_2), \rho(CF_3)$	[26-34]/[39-54]
327 (w)	326 (w)	326(W)	326(M)	SC Str	[26-34]/[39-54]
					[26-34]/[39-54]
340 (w)	339 (w)	340(M)	339(M)	Trans-TFSI: $\tau(SO_2)$	[26-34]/[39-54]
398 (w)	398 (w)	401(W)	399(M)	$CH_2(N), CH_3(N)CH$ bend, Trans-TFSI: $\omega(SO_2)$	[26-34]/[39-54]
405 (vw)	405 (vw)		406(M)	Trans-TFSI: $\omega(SO_2)$	[26-34]/[39-54]
		485(W)	485(W)		[26-34]/[39-54]
			500(W)		[26-34]/[39-54]
			535(W)	CN str, $\nu_{sym}(iso\ chain\ CCC)$	[26-34]/[39-54]
553 (vw)	551 (vw)	552(W)	551(W)	Trans-TFSI: $\delta_s(SO_2)$	[26-34]/[39-54]
573 (vw)	571 (vw)	571(W)	578(W)	Trans-TFSI: $\delta_{as}(CF_3)$	[26-34]/[39-54]
594 (vw)	588 (vw)	593(W)		Trans-TFSI: $\delta_{as}(CF_3), \delta_{ip\ as}(SO_2), \delta_s(NSO_2)$	[26-34]/[39-54]
		613(W)	611(W)	$CH_3(N)$ CN Str Trans-TFSI: δ_{SNS} ,	[26-34]/[39-54]
			622(W)	CN bond oscillation	[26-34]/[39-54]
	703 (w)		702(W)	$CH_2(N)$ str, $CH_3(N)CN$ str/ $\nu\ N-CH_3$	[26-34]/[39-54]
	726 (m)			Ring HCCH sym bend, $CH_2(N)$ et $CH_3(N)$ CN	[26-34]/[39-54]
742 (s)	741 (s)	742(S)	741(S)	Trans TFSI: $\delta_s(CF_3)$	[26-34]/[39-54]
			763(W)	$CH(N)/CH_3(N)CN$ Str,	[26-34]/[39-54]
			793(W)	$CH(N)/CH_3(N)CN$ Str,	[26-34]/[39-54]
	797 (vw)			Trans-TFSI: $\nu_{as}\ SN + \nu_{s}\ CF$	[26-34]/[39-54]
			801(W)	$CH(N)/CH_3(N)CN$ Str,	[26-34]/[39-54]
868 (vw)	866(vw)			NC(H)N/propyle CCC symstr	[26-34]/[39-54]
			867(W)	NC(H)N/isopropyle CCC symstr, ring HCCH asym bend	[26-34]/[39-54]
		885(M)	886(W)	NC(H)N/CCCsymstr iso chaîne propyle, ring HCCH asym bend	[26-34]/[39-54]
			903(W)	CCC str	[26-34]/[39-54]
		955(W)	963(W)	$\nu_{sym}CH-(CH_3)_2$	[26-34]/[39-54]
	963(vw)				[26-34]/[39-54]
		1014(W)	1013	$CH_2(N)$ et $CH_3(N)CN$ str, $\nu_{sym}(iso\ chain\ CCC)$	[26-34]/[39-54]
			1024(M)	$CH_2(N)$ et $CH_3(N)CN$ str, $\nu_{sym}(iso\ chain\ CCC)$	[26-34]/[39-54]
1023 (vw)	1035 (vw)	1025(W)		$\nu(C-C)/CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str.	[26-34]/[39-54]
	1076 (vw)				[26-34]/[39-54]
			1093(W)	$CH_3(N)$ CH bend, ring CN asymstr,	[26-34]/[39-54]
		1111(W)	1110(W)	$\nu_{sym}(isopr\ CCC\ chain)/\delta\ C-H$	[26-34]/[39-54]
1135 (w)	1137 (w)			Trans TFSI: $\nu_s(SO_2)/\nu_{sym}(chain\ CCC)$	[26-34]/[39-54]
		1136(M)	1136(W)	Trans TFSI: $\nu_s(SO_2)/\nu_{sym}(isopr\ chain\ CCC), CH_3(N)CN$ bend	[26-34]/[39-54]
			1182(W)	$\delta_{ip\ as}(SO_2), \delta_s(NSO_2),$	[26-34]/[39-54]
			1238(W)	$CH_3(N)$ CN bend	[26-34]/[39-54]
1242 (m)	1242 (vw)	1242(S)		Trans TFSI: $\nu_s(CF_3)$	[26-34]/[39-54]
			1271(W)		[26-34]/[39-54]
		1312(W)	1312(W)	$CH(N)/CH_3(N)CN$ Str	[26-34]/[39-54]
1336 (vw)	1338 (vw)	1335(W)	1336(M)	Trans TFSI: $\nu_{as}(SO_2), CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str	[26-34]/[39-54]
1388 (vw)	1389 (vw)	1345(M)		$\delta_sCH_3/\nu_{as}(C_{(2)}N_{(1)}C_{(5)})$	[26-34]/[39-54]
1418 (vw)	1418 (vw)	1391(W)	1391(W)	$\delta_sCH_3/CH_2(N)/CH_3(N)CN$ Str, $\delta(CH_2)$	[26-34]/[39-54]
		1401(W)	1419(W)	$\delta_sCH_3/CH(N)/CH_3(N)CN$ Str, $\delta(CH_2)$	[26-34]/[39-54]
			1430(W)	(N) CH_3 HCH symbend, (N) CH_3 CN str	[26-34]/[39-54]
1452 (w)	1449 (w)	1432(W)		$\nu C-C, \nu CH_3-N-CN$	[26-34]/[39-54]
		1450(W)		$\delta CH_3/CH_3(N)HCH$ sym bend	[26-34]/[39-54]
			1451(W)	$CH_3(C_2)$ Sci	[26-34]/[39-54]
			1460(W)	$CH_3(C_2)$ Rock	[26-34]/[39-54]
	1462 (w)			symbend, (N) CH_3 CN Str	[26-34]/[39-54]
			1516 (M)	$CH_3(C_2)$ Rock	[26-34]/[39-54]
	1516 (m)			Ring CH_3 HCH asym bend	[26-34]/[39-54]

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

		1467(W)	1569(W)	(N)CH ₃ HCH symbend, (N)CH ₃ CN str	[26-34]/[39-54]
		1572(W)		NC(H)N, v(R)-Mim ⁺ / CH ₂ (N) str, CH ₃ (N)CNstr	[26-34]/[39-54]
		2747(VW)		vss CH isopropyle	[26-34]/[39-54]
			2747(VW)	vas CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
		2792(VW)		vss CH isopropyle	[26-34]/[39-54]
XXX	2837 (vw)			Propyl CH ₃	[26-34]/[39-54]
		2839(VW)		vasCH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
		2885(VW)	2838(VW)	vss CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
			2885(W)	vssCH ₃ (C2)	[26-34]/[39-54]
2883(vw)	2885 (sh)			vsymCH ₃ / propyle C-H	[26-34]/[39-54]
		2926(sh)		vas CH ₃ isopropyle	[26-34]/[39-54]
2943 (vw)	2945 (sh)			vs(CH ₃)/ propyle C-H	[26-34]/[39-54]
		2952(M)	2948(M)	vss N-CH ₃	[26-34]/[39-54]
		2969(W)	2967(M)	vasN-CH ₃	[26-34]/[39-54]
2969 (w)	2969 (m)			vasymCH ₃	[26-34]/[39-54]
		2997(VW)			[26-34]/[39-54]
	3091 (vw)			vC ₍₂₎ -H/vas(N)CH ₃	[26-34]/[39-54]
		3100(W)		vC ₍₂₎ -H	[26-34]/[39-54]
		3129(VW)		vC ₍₂₎ -H	[26-34]/[39-54]
	3151 (w)	3153(W)	3152(W)	vasC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54]
3173(vw)				vC ₍₂₎ -H	[26-34]/[39-54]
	3188 (vw)	3179(VW)	3174(VW)	vssC _(4,5) -H	[26-34]/[39-54]

Vw = très faible; w = faible; m = moyen, s = fort; sh = épaule; Str = étirement; δ = déformation; ω = agitation; ρ = bascule; τ = torsion, s = symétrique; as = antisymétrique.

Ces bandes ont été bien confirmées dans les études de Herstedt et al [60-61] et Fujii et al [62]. Le liquide ionique méthylé [iC₃Dmim⁺], ayant un groupe méthyle supplémentaire (CH₃ en position C₂), montre des bandes intenses autour de 1516 cm⁻¹, ces bandes sont attribuées au groupe C₂-CH₃, encore une fois, l'effet de méthylation est clairement observé dans les résultats Raman et ces modes correspondants étant presque absents pour les ILs protonés. Ceci peut provenir de l'interaction entre les deux couples [C₃mim⁺]/[C₃Dmim⁺] et l'anion [NTf₂⁻]. En effet, le IL [C₃Dmim⁺] possède une terminaison méthyle dans la position C₂ qui été la plus acide et permettre de faire l'interaction, la substitution de l'hydrogène par un méthyle rendre l'interaction moins active chimiquement pour favoriser une interaction. D'autre part, les deux hydrogènes C₄-H / C₅-H deviennent après méthylation des sites réactives pour des interactions plus stables.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

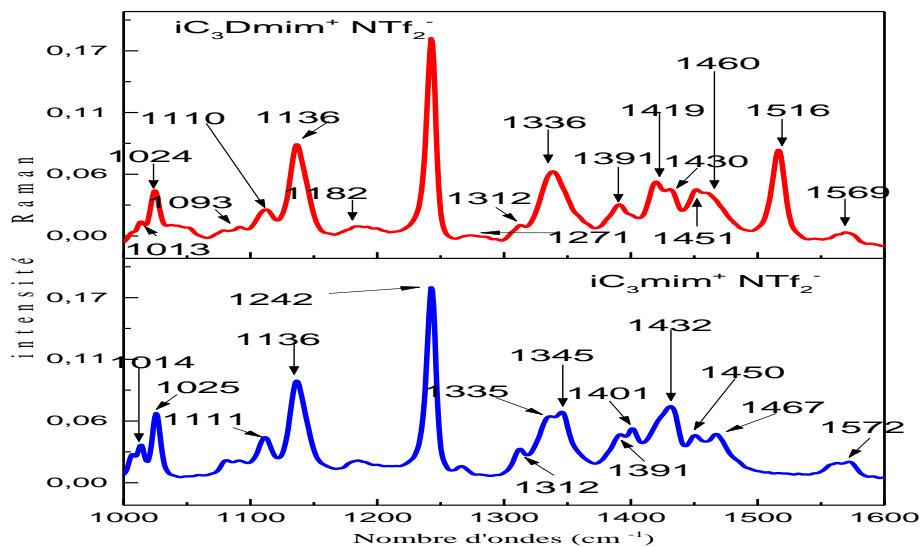


Figure 4.3.41. Spectres FT-Raman de $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$, $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$ dans la gamme spectrale: $1000-1600\text{ cm}^{-1}$.

Hunt et al [34] ont obtenu une bande Raman très intense à 1515 cm^{-1} dans $[C_4C_1C_1im]^+$ en raison des vibrations des fragments $N_{(1)}-C_{(2)}-N_{(3)}$ et $C_{(2)}-CH_3$.

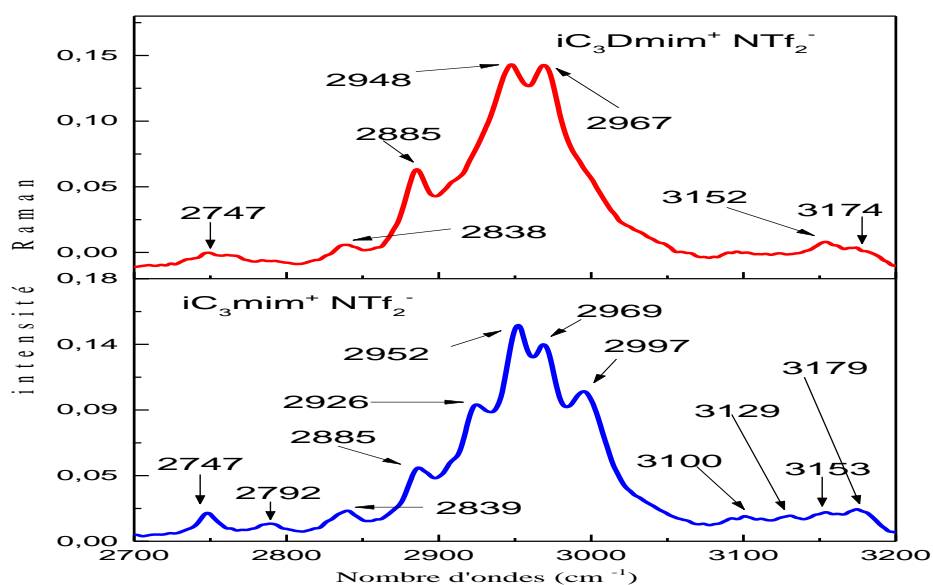


Figure 4.3.42. Spectres FT-Raman de $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$, $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$ dans la gamme spectrale: $2800-3200\text{ cm}^{-1}$.

Finalement, la région CH, qui se caractérise notamment par les vibrations d'élongation des liaisons CH qui se situent dans une gamme allant de $2700\text{ à }3000\text{ cm}^{-1}$,

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

attribuées à des modes d'élongation symétriques et asymétriques de CH pour la chaîne isopropyle, tandis que les groupes CH aromatiques vibrent à une fréquence plus élevée, se manifestant entre 3200 et 3000 cm^{-1} . La lecture de cette partie montre des bandes autour de 2747, 2838, 2885, 2948 cm^{-1} pour $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ et d'autres autour du 2774, 2792, 2885, 2926, 2952 cm^{-1} pour $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ qui sont peut être affectée à des vibrations d'élongations asymétrique $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$, comme indiqué par Umebayashi et al. [48] et Katsyuba et al. [39-40]. De plus, les bandes de vibration C-H lié au cycle imidazole apparaissent dans les spectres Raman à 3027, 3043, et 3065 cm^{-1} pour le $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$; 3071 cm^{-1} pour $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$; ces bandes vibrationnelles des nombres d'onde supérieurs sont en relation avec le mode d'élongation $\text{C}_{(4,5)}\text{-H}$, tandis que celles des nombres d'onde inférieurs peuvent être attribuées au mode d'élongation $\text{C}_{(2)}\text{-H}$.

Conclusion

Coupler la spectroscopie vibrationnelle en termes de FT-Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier/ La réflectance totale atténuée (FT-IR / ATR) à température ambiante dans la gamme de nombre d'onde de [45 à 3500 cm^{-1}] et de [600 à 4000 cm^{-1}], respectivement a permis la détermination des modes vibrationnels, ainsi que le type d'interaction. En particulier, point de vue structurale, la présence d'un méthyle $-(\text{CH}_3)-$ en C_2 désactive totalement la position $\text{C}_2\text{-H}$. Grâce à des bandes affichées dans les régions à 2700-3200 cm^{-1} , nous avons pu sélectionner l'interaction souhaitée par l'anion envers le cation. En outre, le liquide ionique méthylé empêche de développer d'autres interactions via $\text{C}_4\text{-H}$ et $\text{C}_5\text{-H}$.

Pour résumer, ces mesures spectroscopiques vibrationnelles comportent l'avantage de recueillir des informations spécifiques sur le mode d'interaction dans ces nouveaux systèmes. Puisqu'il s'agit de contrôler de manière bien précise les différents paramètres inclus dans le type d'interaction entre les couples cation-anion ainsi que pour une bonne conception rationnelle. La partie 4.4 qui suit va présenter en détail une méthodologie théorique par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en utilisant différentes méthodes de calcul à savoir : CAM-B3LYP/6-31G**, 6-311++ g(d,p), est a priori une alternative intéressante. Pour cela, un nombre important d'études théoriques a été réalisés pour mieux prédire et comprendre les types d'interactions moléculaires dans ces nouveaux composés.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

Références

- [1] Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2001). Efficient synthesis of 1-alkyl (aralkyl)-3-methyl (ethyl) imidazolium halides: precursors for room-temperature ionic liquids. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 38(1), 265-268.
- [2] Miller, C. S., Gurin, S., & Wilson, D. W. (1952). Substituted Imidazoles as Precursors of the Purines. *Journal of the American Chemical Society*, 74(11), 2892-2894.
- [3] Gracias, V., Gasielki, A. F., Pagano, T. G., & Djuric, S. W. (2006). Synthesis of fused imidazole rings by sequential van Leusen/C-H bond activation. *Tetrahedron letters*, 47(50), 8873-8876.
- [4] Williamson, K., Li, P., & Devlin, J. P. (1968). Vibrational Spectra and Structures of Ionic Liquids. II. The Pure Alkali Metal Nitrates. *The Journal of Chemical Physics*, 48(9), 3891-3896.
- [5] 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.
- [6] Jing, B., Lan, N., Qiu, J., & Zhu, Y. (2016). Interaction of ionic liquids with a lipid bilayer: a biophysical study of ionic liquid cytotoxicity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(10), 2781-2789.
- [7] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [8] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [9] Frisch, M. J. (2002). 2003 Gaussian03 (Pittsburg, PA: Gaussian, Inc.) revision B. 05 Furche F, Ahlrichs R, Weis P, Jacob C, Gilb S, Bierweiler T and Kappes MM. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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. 1134, 582-590.
- [13] Haddad, B., Mokhtar, D., Goussem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*,
- [14] Kadari, M., Belarbi, E. H., Moumene, T., Bresson, S., Haddad, B., Abbas, O., & Khelifa, B. (2017). Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 91-99.
- [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] Noack, K., Schulz, P.S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.
- [17] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). 531 Spectrometric identification of organic compounds. *John wiley & sons*.
- [18] Rivera-Rubero, S., & Baldelli, S. (2006). Surface characterization of 1-butyl-3-methylimidazolium Br-, I-, PF6-, BF4-, (CF3SO2) 2N-, SCN-, CH3SO3-, CH3SO4-, and (CN) 2N-ionic liquids by sum frequency generation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10), 4756-4765.
- [19] Endo, T., Kato, T., & Nishikawa, K. (2010). Effects of methylation at the 2 position of the cation ring on phase behaviors and conformational structures of imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(28), 9201-9208.
- [20] Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lassegues, J.C., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF4]). *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(7), 793-805.
- [21] Heimer, N.E., Del Sesto, R.E., Meng, Z., Wilkes, J.S., & Carper, W.R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 124(1), 84-95.
- [22] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational spectroscopy of ionic liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

- [23] Chen, Z. J., & Lee, J. M. (2014). Free volume model for the unexpected effect of C2-methylation on the properties of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(10), 2712-2718.
- [24] Izgorodina, E. I., Maganti, R., Armel, V., Dean, P. M., Pringle, J. M., Seddon, K. R., & MacFarlane, D. R. (2011). Understanding the effect of the C2 proton in promoting low viscosities and high conductivities in imidazolium-based ionic liquids: part I. weakly coordinating anions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(49), 14688-14697.
- [25] Endo, T., Imanari, M., Seki, H., & Nishikawa, K. (2011). Effects of methylation at position 2 of cation ring on rotational dynamics of imidazolium-based ionic liquids investigated by NMR spectroscopy: [C4mim] Br vs [C4C1mim] Br. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(14), 2999-3005.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Namboodiri, M., Kazemi, M. M., Zeb Khan, T., Materny, A., & Kiefer, J. (2014). Ultrafast vibrational dynamics and energy transfer in imidazolium ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 6136-6141.
- [29] Noack, K., Leipertz, A., & Kiefer, J. (2012). Molecular interactions and macroscopic effects in binary mixtures of an imidazolium ionic liquid with water, methanol, and ethanol. *Journal of Molecular Structure*, 1018, 45-53.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Draï, M., Mostefai, A., Paolone, A., Haddad, B., Belarbi, E., Villemin, D., ... & Rahmouni, M. (2017). Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1, 2-dimethyl, 3-propyl imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Chemical Sciences*, 129(6), 707-719.
- [33] 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.
- [34] Ledesma, A. E., Zinczuk, J., González, J. L., Altabef, A. B., & Brandán, S. A. (2009). Structural and vibrational study of 4-(2'-furyl)-1-methylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 924, 322-331.
- [35] Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Strong, localized, and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8731-8734.
- [36] Fumino, K., Peppel, T., Geppert-Rybczyńska, M., Zaitsau, D. H., Lehmann, J. K., Verevkin, S. P., ... & Ludwig, R. (2011). The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(31), 14064-14075.
- [37] Fumino, K., Reimann, S., & Ludwig, R. (2014). Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(40), 21903-21929.
- [38] Peppel, T., Roth, C., Fumino, K., Paschek, D., Köckerling, M., & Ludwig, R. (2011). The Influence of Hydrogen-Bond Defects on the Properties of Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(29), 6661-6665.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Moschovi, A. M., & Dracopoulos, V. (2015). Structure of protic (HC n ImNTf 2, n= 0-12) and aprotic (C 1 C n ImNTf 2, n= 1-12) imidazolium ionic liquids: A vibrational spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 189-199.*
- [42] Chaker, Y., Ilikti, H., Debtab, 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.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Erdogdu, Y., Eskiöğlu, B., & Güllüoğlu, M. T. (2012). Theoretical investigations on the molecular structure and vibrational spectral analysis of 4-methyl 2-phenylimidazole. *Optics and Spectroscopy*, 113(6), 596-606.
- [47] Berg, R. W., Deetlefs, M., Seddon, K. R., Shim, I., & Thompson, J. M. (2005). Raman and ab initio studies of simple and binary 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(40), 19018-19025.
- [48] Umebayashi, Y., Fujimori, T., Sukizaki, T., Asada, M., Fujii, K., Kanzaki, R., & Ishiguro, S. I. (2005). Evidence of conformational equilibrium of 1-ethyl-3-methylimidazolium in its ionic liquid salts: Raman spectroscopic study and quantum chemical calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(40), 8976-8982.
- [49] Jeon, Y., Sung, J., Kim, D., Seo, C., Cheong, H., Ouchi, Y., ... & Hamaguchi, H. O. (2008). Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate+ water mixtures studied by infrared vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(3), 923-928.
- [50] Palumbo, O., Vitucci, F. M., Trequattrini, F., & Paolone, A. (2015). A study of the conformers of the N, N-diethyl-N-methyl-N-propylammonium ion by means of infrared spectroscopy and DFT calculations. *Vibrational Spectroscopy*, 80, 11-16.
- [51] Cha, S., Ao, M., Sung, W., Moon, B., Ahlström, B., Johansson, P., ... & Kim, D. (2014). Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20), 9591-9601.
- [52] Hachula, B., Polasz, A., Książek, M., Kusz, J., Starczewska, O., & Pisarski, W. (2017). Spectroscopic and thermal studies on 2- and 4-phenyl-1H-imidazoles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 183, 378-386.
- [53] Panja, S. K., Haddad, B., 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*.
- [54] Zhang, S., Qi, X., Ma, X., Lu, L., Zhang, Q., & Deng, Y. (2012). Investigation of cation-anion interaction in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-based ion pairs by density functional theory calculations and experiments. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 25(3), 248-257.
- [55] Degen, I. A. (1969). The Detection of the N-Methyl Group by Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 23(3), 239-241.
- [56] Penna, T. C., Faria, L. F., Matos, J. R., & Ribeiro, M. C. (2013). Pressure and temperature effects on intermolecular dynamics of ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 138(10), 104503.
- [57] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., & Rogers, R. D. (2004). Crystal structures of imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide 'ionic liquid' salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Transactions*, (15), 2267-2271.
- [58] 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.
- [59] Golding, J. J., MacFarlane, D. R., Spiccia, L., Forsyth, M., Skelton, B. W., & White, A. H. (1998). Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. *Chemical Communications*, (15), 1593-1594.
- [60] Herstedt, M., Henderson, W. A., Smirnov, M., Ducasse, L., Servant, L., Talaga, D., & Lassègues, J. C. (2006). Conformational isomerism and phase transitions in tetraethylammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide Et₄N⁺TFSI⁻. *Journal of Molecular Structure*, 783(1-3), 145-156.
- [61] Herstedt, M., Smirnov, M., Johansson, P., Chami, M., Grondin, J., Servant, L., & Lassègues, J. C. (2005). Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI⁻). *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*, 36(8), 762-770.

Résultats et discussions: 4.3 Caractérisations spectroscopiques vibrationnelles

-
- [62] Fujii, K., Mitsugi, T., Takamuku, T., Yamaguchi, T., Umabayashi, Y., & Ishiguro, S. I. (2009). Effect of methylation at the C2 position of imidazolium on the structure of ionic liquids revealed by large angle X-ray scattering experiments and MD simulations. *Chemistry letters*, 38(4), 340-341.

4.4.1. Introduction

Les travaux théoriques sur les liquides ioniques combinés avec les résultats expérimentaux (RMN, IR, Raman) représentent une source d'information sur la nature des interactions qui régissent une propriété, d'autre part, la combinaison entre la méthodologie expérimentale et la théorie est considérée comme un outil très puissant pour bien prédire et expliquer les propriétés de ces matériaux. En revanche, l'investigation théorique des modes vibrationnels est particulièrement adaptée pour fournir une conformation structurale bien précise.

L'étude de la spectroscopie vibrationnelle des liquides ioniques par des méthodes de chimie quantique a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. Ces recherches théoriques remontent à la fin des années 60. Bien qu'entre 1990 et 1997, il y ait eu diverses travaux sur les liquides ioniques dérivés du sel d'ammonium, la première étude d'un composé de diméthylimidazolium a eu lieu en 2001 lorsque Hanke et al. ont étudié le $[C_1mim][Cl]$ et $[C_1mim][PF_6]$ à haute température [1]. De plus, de nombreuses autres études théoriques sur les liquides ioniques ont ensuite suivies et ont aidées à élucider certaines des propriétés et caractéristiques clés de cette classe de matériaux.

Endo et al [2] ont utilisé la DFT / B3LYP avec la 6-31⁺⁺ G (d, p) pour calculer les fréquences vibrationnelles de 1-butyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate $[C_4C_1im^+][PF_6^-]$, ces auteurs ont discuté les propriétés spectroscopiques avec les différents changements conformationnels de la chaîne butyle.

On peut citer également Ozawa et al. [3], Hunt et al. [4], Fumino et al. [5], Capitani et al. [6], Lassègues et al. [7] Talaty et al. [8], Noack et al. [9] Hamaguchi et al. [10] Moschovi et al. [11] Garaga et al. [12], Jeon et al. [13] Dhumal et al. [14] Martinelli et al. [15] Kiefer et al. [16]. Ces auteurs ont employés, généralement, la DFT. D'un point de vue méthodologique, leurs calculs théoriques consistent à établir des corrélations entre les résultats expérimentaux déjà obtenus et les activités spectroscopiques calculées (RMN/ IR/ Raman) et des caractéristiques structurales dans différents liquides ioniques. Plus récemment, on peut également citer le travail de Paschoal et al. [17], ces auteurs ont rassemblé un très bon résultat sur la corrélation entre des résultats trouvés dans la littérature concernant des études des propriétés spectroscopiques (infrarouge et Raman) des liquides ioniques et les méthodes de calcul théorique.

D'un point de vue structural, la compréhension des systèmes d'interaction dans un liquide ionique entre une combinaison cation/anion via une méthodologie théorique est une étape indispensable. Dans cette partie on va essayer de jeter la lumière sur différents angles où les calculs théoriques et les résultats expérimentaux se complètent pour donner une image assez claire sur les phénomènes spectroscopiques dans nos liquides ioniques.

Afin de faciliter les attributions spectrales, des calculs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués sur les quatre composés à savoir les précurseurs et l'iodure de propylimidazolium (protoné et méthylé). À cette fin, des molécules isolées ou des paires d'ions ont été envisagées.

La théorie de la fonctionnelle de la densité hybride, qui incorpore l'échange à trois paramètres de Becke avec la méthode fonctionnelle de corrélation Lee, Yang et Parr [18] (B3LYP) dans le programme GAUSSIAN-09 [19], a été réalisée sur les liquides ioniques synthétisés en utilisant la base 6-3 (d,p) pour C, N, H et LANL2DZ pour I. Les fréquences de vibration ont été calculées pour confirmer les minima locaux sur la surface d'énergie potentielle, qui se sont révélés n'avoir aucune composante imaginaire.

Tableau 4.4.1. Nombres d'onde théorique et expérimentale (en cm^{-1}) des précurseurs de l'imidazole et leur affectation vibrationnelle.

[1-mim]			[1,2-Dmim]			Attribution des vibrations
DFT	IR	Raman	DFT	IR	Raman	
604	615		608	640	642	C-N bond osc
654			663	675		C-N bond osc
660	663	668				
699	734		702	723	725	N ₃ -C ₄ -H wag
782	815					N ₁ -C ₂ -H wag
831			822			H-C ₄ -C ₅ -H twist
888	906	907	900	925	920	N ₁ -C ₂ -N ₃ bend
			971	985		CH ₃ wag
1014	1027	1029				N ₁ -C ₂ -N ₃ sym str
1047	1054			1054		CH ₃ sci
1070	1076	1077	1075	1083	1084	H-C ₄ -C ₅ -H sci
	1107			1109		
1116	1135		1148	1132	1143	N ₁ -C ₅ -H rock
	1186		1189	1186	1202	
1236	1230	1231				N ₁ -C ₂ -H rock
1276	1284	1285	1280	1280	1284	H-C ₄ -C ₅ -H rock
1349	1350	1378	1348	1350	1345	CN str + CH ₃ Rock
1366						N ₁ -C ₂ -N ₃ asym str
			1375			CH ₃ (C ₂) rock
1418	1419	1420	1408	1411	1412	CH ₃ rock
			1438	1438		CH ₃ (C ₂) Sci + CH ₃ Rock
			1451			CH ₃ (C ₂) scissor
1451		1467	1452			
			1460	1469	1465	CH ₃ (C ₂) Rock
			1502	1504	1504	N ₃ -C ₄ -H rock + CH ₃ rock
1511	1515	1516	1480			CH ₃ Sci
			1535	1527		CN str
		2816			2803	over
		2917			2928	CH ₃ over
2959	2950	2953				CH ₃ sym str

			2942	2952	2953	CH ₃ (C ₂) sym str
			2989	2999		CH ₃ (C ₂) asym str
3022	3014		3023			CH ₃ asym str
3056	3105	3109	3056	3108	3109	CH ₃ asym str
			3065			CH ₃ (C ₂) asym str
3153						C ₂ -H stretch
3155	3134	3135	3154	3132	3135	H-C ₄ -C ₅ -H asym str
3184	3178		3182	3179		H-C ₄ -C ₅ -H sym str

Nous avons effectué une analyse vibrationnelle (attribution) suivie par une étude conformationnelle (structure stable) par des calculs DFT sur des paires d'ions afin de mieux comprendre comment les anions interagissent avec les cations associés. On peut également noter que les changements structuraux après la propylation et la méthylation influencent directement le mécanisme des interactions, pour cela, des calculs de la chimie quantique peuvent fournir des informations sur la relation entre les structures et les propriétés vibrationnelles des liquides ioniques.

Contrairement aux anions perfluorés [NTf₂⁻], il est bien connu que les anions Iodure [I⁻] et Bromure [Br⁻] ne possèdent pas de conformères, alors que le [NTf₂⁻] présente deux conformères Cis/Trans qui ont été largement rapportée dans la littérature [20]. Dans cette partie, notre discussion se concentre sur la comparaison entre les spectres de FT-IR/ATR et Raman calculés pour les conformères des cations imidazolium et les anions [NTf₂⁻] et leurs présences dans les spectres expérimentaux. Les attributions théoriques détaillées sont reportées dans les **Tableaux 4.4.1-2**.

Tableau 4.4.2. Nombre d'ondes théorique et expérimentale (en cm⁻¹) des ILs iodures protonés et méthylés et leur affectation vibrationnelle.

[C ₃ mim][I]			[C ₃ Dmim][I]			Attribution des vibrations
DFT	IR	Raman	DFT	IR	Raman	
609	615	619	598			CN bond oscillation
652	646	659	634	663	667	CN bond oscillation
712	696	696	708, 703	703	704	H-C ₄ -C ₅ -H wag
				724		
723	748		747	752	760	CN stretch
735			737			CH ₂ (propyl chain) wag
884			880		880	CH ₃ (propyl chain) wag
920		904				N ₁ -C ₂ -H wag
1008						
			1020	1056	1058	CH ₃ (C ₂) wag
1020	1043		1091			C-C (propyl chain) stretch
1074	1056					CH ₃ rock
1084	1087		1095			H-C ₄ -C ₅ -H scissor
1099						
1120		1113	1117		1114	CH ₂ (propyl chain) twist
1124						CH ₃ rock
1163	1164					N ₁ -C ₂ -H rock
1231	1189		1187	1186		CH ₂ (propyl chain) twist
		1235				
1276	1267	1271	1253, 1227	1243		H-C ₄ -C ₅ -H rock
1292						CH ₂ (propyl chain) rock

1305			1299			CH ₂ (propyl chain) rock
1364	1351		1368	1351		CH ₂ (propyl chain) rock
1380	1382		1379	1382	1378	CH ₂ (propyl chain) rock
			1385			CH ₃ (C ₂) rock
1387		1386				CH ₃ (propyl chain) rock
1413		1416	1388			CH ₂ (propyl chain) rocking + C-N stretch
1425	1429					CH ₃ rocking
			1424	1419		CH ₃ scissor
			1433		1446	CH ₃ (C ₂) scissor
			1454	1456		CH ₃ scissor
			1462			CH ₂ (propyl chain) scissor
1449		1446	1467			CH ₂ (propyl chain) scissor
			1470			CH ₃ (propyl chain) scissor
1455	1456		1472			CH ₃ scissor
1458						CH ₂ (propyl chain) scissor
1471			1481			CH ₂ (propyl chain) scissor
1474			1504			CH ₃ scissor
1476						CH ₃ (propyl chain) scissor
			1522	1515		N ₁ -C ₂ -N ₃ stretch+CH ₃ (C ₂)rock
1552	1535					N ₁ -C ₂ -H rock
1566	1585	1564	1580	1567		C ₄ -C ₅ + C-N stretch
2758	2849					C ₂ -H stretch
		2826			2826	overtone
	2875			2875		CH ₂ (propyl chain) symmetric stretch
			2925			CH ₃ (C ₂) symmetric stretch
			2939	2933		CH ₃ (C ₂) symmetric stretch
2945	2933	2927				CH ₂ (propyl chain) symmetric stretch
2954		2945	2948		2944	CH ₃ (propyl chain) symmetric stretch
2974	2962	2973	2957	2962		CH ₂ (propyl chain) symmetric stretch
2983			2975		2972	CH ₃ symmetric stretch
			2993			CH ₂ (propyl chain) asymmetric stretch
			3015			CH ₂ (propyl chain) asymmetric stretch
3000			3037			CH ₂ (propyl chain) asymmetric stretch
3024			3038			CH ₃ (propyl chain) asymmetric stretch
3035			3040			CH ₂ (propyl chain) asymmetric stretch
3043	3071	3076	3056	3074	3074	CH ₃ (propyl chain) asymmetric stretch
3060			3079			CH ₃ asymmetric stretch
3086			3094			CH ₃ asymmetric stretch
3198	3138	3145	3204	3121	3122	H-C-C-H asymmetric stretch
3316			3222	3174	3171	H-C-C-H symmetric stretch

Des études antérieures ont montré que les ions imidazolium peuvent montrer plusieurs conformères en raison de la flexibilité de la chaîne alkyle attachée à l'anneau de l'imidazol [20]. Dans cette partie, nous avons étudié l'existence possible de conformères des deux cations par une étude purement théorique, en utilisant le logiciel Spartan comme outil informatique [21], qui est capable d'effectuer une variation systématique des angles entre les liaisons chimiques. Un criblage préliminaire a été effectué au niveau de la mécanique moléculaire et trois géométries possibles pour chaque cation ont été trouvées. À partir de ces

géométries, une minimisation de l'énergie de chaque forme géométrique a été réalisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les différents conformères obtenus pour le 1-méthyl-3-propylimidazolium et 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium avec leurs différences d'énergie relative (ΔE) sont illustré dans les **Figures 4.4.1-2**, ainsi que les positions atomiques de tous les conformères sont fournie en Annexe.

Dans le cas du 1-méthyl-3-propyl imidazolium, les conformères B et C montrent une ΔE de +0,2 et +2,3 kJ/mol, respectivement. Pour le 1,2-diméthyl-3-propyl imidazolium, les deux conformères B et C possèdent une énergie de 2,2 kJ/mol supérieure à celle du conformère à énergie la plus basse (conformère A). Même si le conformère B et C de 1,2-diméthyl-3-propyl imidazolium ont la même différence d'énergie par rapport au conformère A, il faut garder à l'esprit qu'ils sont différents dans leurs géométries.

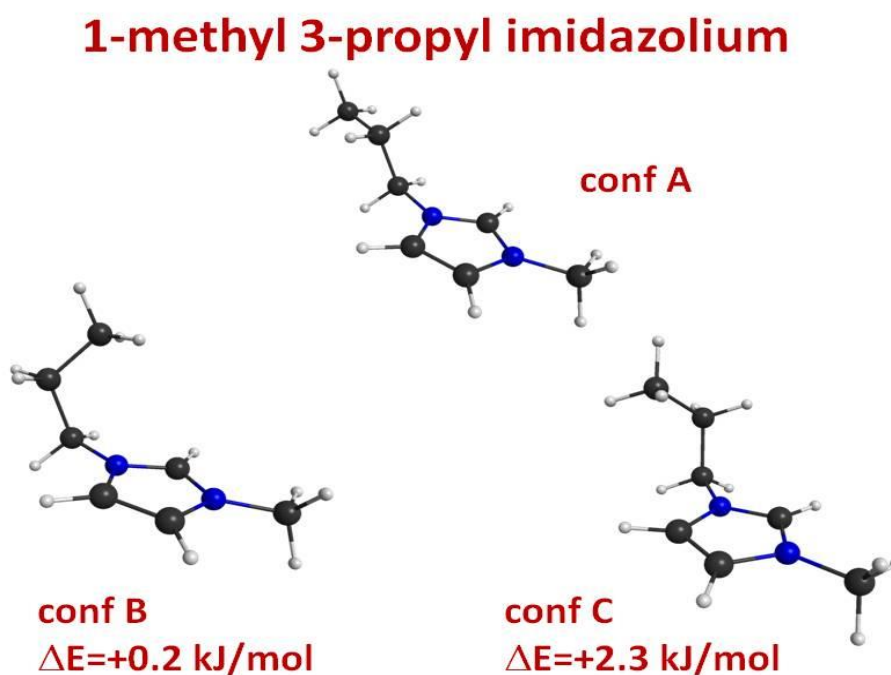


Figure 4.4.1. Vue schématique des trois conformères du 1-méthyl-3-propylimidazolium, avec la différence d'énergie relative avec le conformère A. Les boules bleues, noires et gris clair représentent respectivement les atomes N, C et H.

On peut noter que pour les deux cations, la différence d'énergie entre les conformères est extrêmement petite, de telle façon que tous les états conformationnels peuvent être peuplés d'une population non négligeable à température ambiante. Par exemple, avec une différence

d'énergie de 2,2 kJ / mol, l'état d'énergie supérieur a une population de 30%, tandis que 70% des ions sont au niveau d'énergie le plus bas.

Compte tenu du fait que les calculs suggèrent que la différence d'énergie entre les conformères des deux ions imidazolium est extrêmement faible, nous avons vérifié si une signature d'apparition de plus d'un rotamère pouvait être trouvée dans les spectres vibrationnels des deux liquides ioniques. Par conséquent, nous avons calculé les fréquences de vibration et leur intensité Raman pour les conformères du 1-méthyl-3-propyl imidazolium et du 1,2-diméthyl-3-propyl imidazolium, en utilisant la fonctionnelle B3LYP et l'ensemble de base 6-31G **. La liste des fréquences et des intensités Raman est indiquée dans l'annexe.

1, 2-dimethyl 3-propyl imidazolium

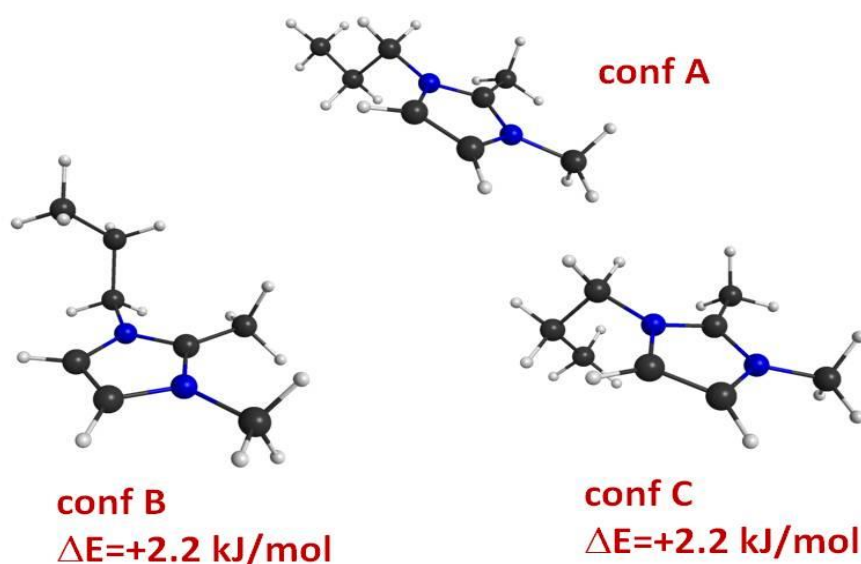


Figure 4.4.2. Vue schématique des trois conformères du 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium, avec la différence d'énergie relative avec le conformère A. Les boules bleues, noires et gris clair représentent respectivement les atomes N, C et H.

Les fréquences et intensités Raman des deux conformères de $[\text{NTf}_2^-]$ ont été précédemment signalées et un facteur d'échelle de 1,04 pour les fréquences calculées a donné le meilleur accord avec la position des bandes expérimentales [22]. Le spectre Raman de chaque ion a été simulé en additionnant des courbes gaussiennes centrées à chaque fréquence de vibration calculée avec une largeur de pic fixe de 10 cm^{-1} . Les **Figures 4.4.3-4** présentent

la comparaison du spectre Raman expérimental des deux liquides ioniques avec l'intensité Raman calculée pour chaque conformère des ions imidazolium et pour les deux conformères de $[\text{NTf}_2^-]$.

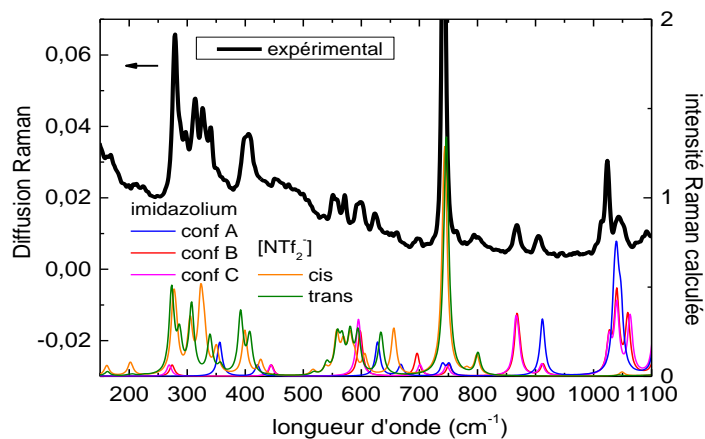


Figure 4.4.3. Spectre Raman expérimental du 1-méthyl-3-propyl imidazolium bis (trifluorométhane-sulfonyl) imide et intensité Raman calculée des trois conformères du 1-méthyl-3-propyl imidazolium et des deux conformères de $[\text{NTf}_2^-]$. Un facteur d'échelle 1,04 est pris en compte pour les fréquences $[\text{NTf}_2^-]$.

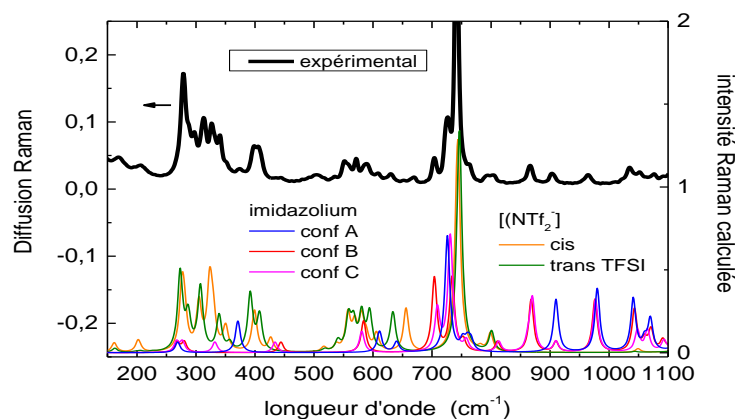


Figure 4.4.4. Spectre Raman expérimental du 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium bis (trifluorométhane-sulfonyl) imide et intensité Raman calculée des trois conformères du 1,2-diméthyl-3-propyl imidazolium et des deux conformères de $[\text{NTf}_2^-]$. Un facteur d'échelle 1,04 est pris en compte pour les fréquences $[\text{NTf}_2^-]$.

Concernant le 1-méthyl-3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, on peut noter que les conformères B et C de l'ion imidazolium donnent des spectres Raman similaires, qui sont cependant très différents de ceux du conformère A (**figures 4.4.3-4**). La

bande centrée autour de 700 cm^{-1} est attribuable aux conformères B et C, alors qu'elle n'est pas présente dans le spectre du conformère A. La bande autour de 867 cm^{-1} est supposée pour les conformères B et C, mais cela ne devrait pas se produire dans le conformère A.

Enfin, la bande à 905 cm^{-1} devrait être présente pour les trois conformères, mais elle devrait avoir une intensité beaucoup plus faible dans les conformères B et C que dans le conformère A. Expérimentalement, l'intensité de cette bande est comparable à celle centrée autour de 867 cm^{-1} , suggérant la présence d'une grande concentration du conformère A dans le liquide ionique. La présence de plus d'un conformère est encore plus claire dans le 1,2-diméthyl-3-propyl imidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide. En fait, il présente des bandes claires centrées à 704 et 726 cm^{-1} ; la bande de fréquence inférieure est attribuable aux conformères B et C, tandis que la bande de fréquence plus élevée se produit dans les spectres calculés des conformères A et C. La bande expérimentale centrée autour de 374 cm^{-1} devrait être attribuée au conformère A. Comme pour le 1-méthyle-3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, la même bande autour de 867 cm^{-1} est attendue pour les deux conformères B et C, mais elle ne devrait pas se produire dans le conformère A. De plus, la bande vers 903 cm^{-1} devrait être présente pour les trois conformères A, B et C, mais elle devrait avoir une intensité beaucoup plus faible dans les conformères B et C qu'en conformère A. L'intensité comparable de la bande centrée à 867 et 903 cm^{-1} indique la présence d'une forte concentration du conformère A dans le liquide ionique. En conclusion, les calculs DFT suggèrent que divers conformères des ions imidazolium sont présents dans les deux liquides ioniques.

En fin, on va discuter les résultats théoriques sur les ILs avec l'isopropyl comme chaîne latérale (chaîne ramifiées). Le programme GaussView 6 [23] a été utilisé pour construire et visualiser les structures des systèmes de cations, anions et couples [cation-anion]. Les énergies à l'état fondamental de tous ces systèmes ont été calculées en utilisant la fonctionnelle de la dispersion à longue portée corrigée ω B97XD avec un ensemble de base 6-311++ G (d, p). Les calculs DFT sont adaptés pour comprendre l'interaction au niveau moléculaire et jouent un rôle énorme pour comprendre les résultats expérimentaux [25]. Les calculs DFT ont été effectués en utilisant le logiciel GAUSSIAN 09 [33]. Récemment, l'importance de l'inclusion des forces de dispersion pour plusieurs systèmes (ILs) a été étudiée [34]. Des calculs de fréquence ont été effectués pour s'assurer que toutes les géométries optimisées sur les surfaces d'énergie potentielle étaient aux minima locaux et confirmées par

la présence de nombres d'onde réels uniquement. Tous les calculs ont été effectués sans impliquer aucune contrainte sur les géométries. Les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MESP) ont été calculées et générées pour les systèmes étudiés par les logiciels GAUSSIAN 09 et GaussView 6, respectivement, afin de mieux comprendre la relation entre la structure et l'activité de nos liquides ioniques synthétisés.

Pour étudier les interactions cation-anion, une analyse topologique de tous les ILs étudiés a été réalisée par la théorie des «atomes dans les molécules» (AIM) de Bader. Les calculs AIM ont été effectués en utilisant le logiciel Multiwfn, [38] et en appliquant les fonctions d'onde générées par la théorie wB97XD/6-311++ G(d, p). Toutes les structures calculées avec des points critiques de liaison (BCPs) ont été visualisées à l'aide du logiciel VMD [39].

Les structures optimisées et le schéma de numérotation atomique utilisés dans le présent travail pour les cations ($[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$) et les anions pour les deux cas sont présentés sur la **Figure 4.4.6**. Il est à noter que dans les deux cations, l'anneau imidazolium forme un plan plat comme une structure stable. La principale différence entre les ILs ramifiés et linéaires est que de nombreux isomères conformationnels sont possibles lorsqu'un atome de carbone est lié linéairement à la chaîne alkyle, ce qui n'est pas le cas pour les ILs à chaîne ramifiée. En raison de la ramification à l'atome de carbone C_7 dans les deux cations, différents conformères peuvent être possibles. Ainsi, pour découvrir les conformères possibles, nous avons calculé les énergies potentielles pour la rotation du groupe isopropyle autour de l'axe N-C attaché à l'anneau imidazolium des deux cations. Ici, l'angle dièdre de $\text{C}_1\text{-N}_{10}\text{-C}_{11}\text{-C}_{18}$ et $\text{C}_1\text{-N}_9\text{-C}_{10}\text{-C}_{17}$ est défini comme l'angle de torsion pour $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$, respectivement. Sur la base du calcul, deux minima locaux sont identifiés pour les deux cations. Ces isomères de rotation sont représentés dans **Figure 4.4.5** et sont appelés la forme asymétrique (Asym) et la forme symétrique (Sym). Comme pour le cas Asym dans le cation $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$, le plan $\text{N}_{10}\text{-C}_{11}\text{-C}_{18}$ est presque perpendiculaire au cycle imidazolium où, comme dans l'arrangement Sym, les deux groupes méthyle de la chaîne isopropyle sont symétriques au cycle imidazolium. Endo et ses collaborateurs avait déjà fourni des preuves expérimentales de la présence des conformères Asym et Sym dans les ILs [40]. Dans cette étude, les auteurs ont révélé que les conformères Asym et Sym coexistent dans des états liquides, contrairement à la présence de seulement le conformère Asym dans les états cristallins. À la température ambiante, l'énergie optimisée du conformère Asym est supérieure au conformère Sym de 2,23

kJ / mol, ce qui indique essentiellement que le conformère Sym énergétiquement est le plus stable. Sur la base de la stabilité énergétique, nous avons choisi le conformère Sym pour étudier les propriétés des paires d'ions.

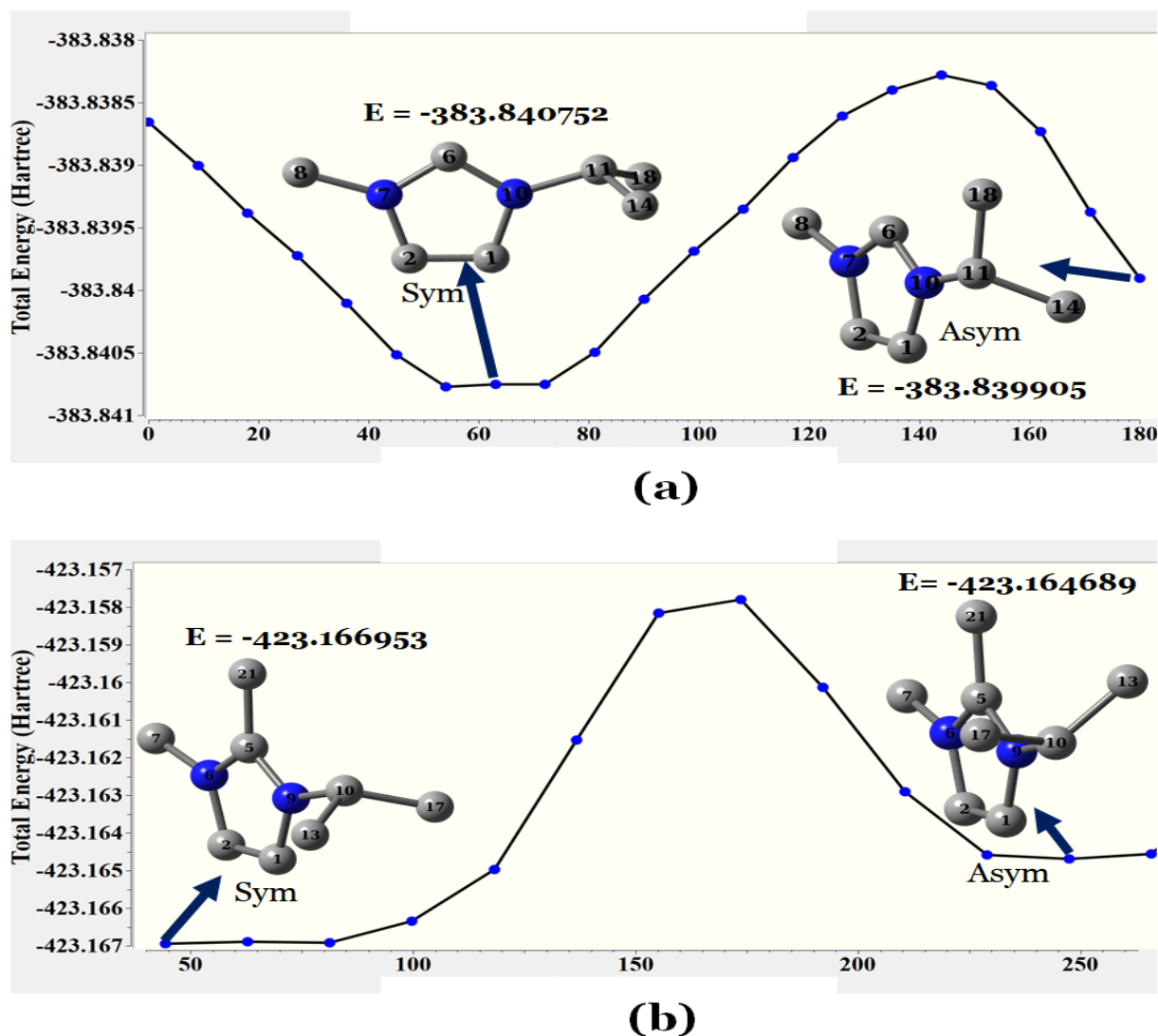


Figure 4.4.5. Surfaces d'énergie potentielle (a) de $[iC_3mim]$ en fonction des angles de torsion pour le $C_1-N_{10}-C_{11}-C_{18}$ et (b) de $[iC_3Dmim]$ en fonction des angles de torsion pour le $C_1-N_9-C_{10}-C_{17}$.

Après le processus d'optimisation, le conformère Sym de $[iC_3mim^+]$ a été convergé vers la symétrie Cs qui est en bon accord avec les résultats d'Endo et al [40]. Des résultats similaires ont également été trouvés pour le cation $[iC_3Dmim^+]$ (voir **Figure 4.4.6**). L'énergie optimisée du conformère Sym est inférieure à celle Asym de 5,95 kJ / mol.

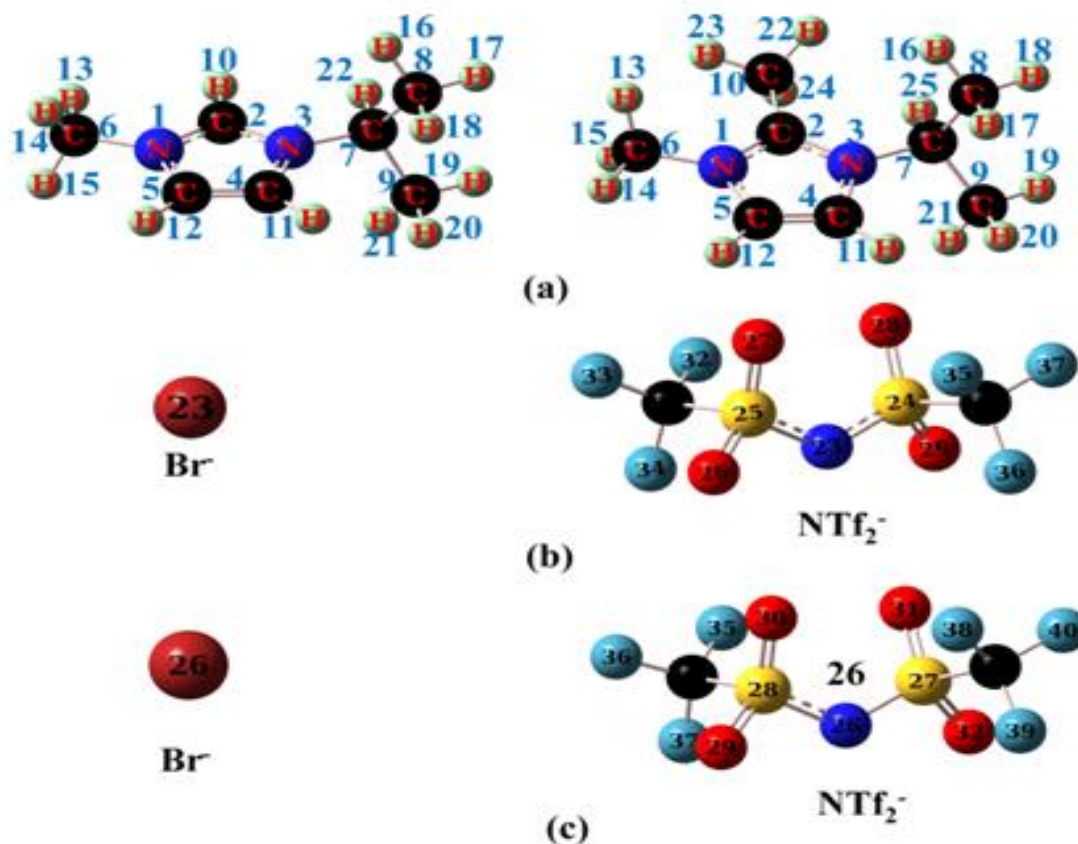


Figure 4.4.6. Structure optimisée calculée par DFT et numérotation atomique pour les cations (a) $[iC_3mim]^+$ et $[C_3Dmim]^+$, (b) anions avec $[iC_3mim]^+$ cation et (c) anions avec le cation $[iC_3Dmim]^+$.

Dans le cas de l'anion, les équilibres conformationnels (Cis et Trans) ne sont possibles que pour l'anion $[NTf_2]^-$ pour son angle dièdre C-S-S-C. Pour l'anion $[NTf_2]^-$, il existe deux conformères différents, l'un est Cis avec symétrie C_1 et l'autre est Trans avec symétrie C_2 . La symétrie C_2 est plus stable que la C_1 , ce qui est prouvé expérimentalement dans de nombreuses études sauf que la conversion est relativement facile en raison de la faible barrière de potentiel de 3,9 kJ/mol [42]. Après le processus de relaxation de la géométrie de l'anion $[NTf_2]^-$, la conformation Trans a été adoptée par l'anion libre qui est également rapporté par des études antérieures [14].

Des paires d'ions ont été formées et étudiées plus en détail en interagissant les anions avec ces cations, c'est-à-dire $[iC_3mim]^+$ et $[iC_3Dmim]^+$. De plus, l'interaction entre les cations et les anions a été étudiée en introduisant ces anions à différents sites (site 1: C_2-H_{10} et $C_{10}-CH_3$, site 2: C_4-C_5 , site 3: N_1-C_5 et site 4: N_3-C_4) des cations. Par l'optimisation, dans la

plupart des structures stables, tous les anions ont été transférés à un emplacement proche du site 1 et au-dessus du cycle imidazolium pour tous les cas sauf $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$, et cela peut être dû à une forte interaction entre l'anion $[\text{Br}^-]$ et le cation $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$. Dans le cas du cation $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$, en raison de la méthylation en position C_2 , il n'y a pas d'interaction atomique au niveau du carbone C_2 , par conséquent, l'atome de Br s'est déplacé au-dessus du cycle imidazolium. Endo et coll. ont étudié la structure et les propriétés physiques du IL $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ [40]. Dans leur structure de paires d'ions optimisée, l'anion $[\text{NTf}_2^-]$ a été transféré au-dessus du cycle imidazolium du cation $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$. Nos résultats obtenus par des calculs DFT prédisent également la même tendance pour les autres systèmes (ILs) étudiés car ils acquièrent la même caractéristique structurelle, la seule différence est dans les anions.

Pour examiner la force de l'interaction entre les paires d'ions à différents sites, l'énergie de liaison (E_{BE}) a été déterminée par l'expression suivante:

$$E_{BE} = [E_{ion-pair} - (E_{cation} + E_{anion})] \quad (1)$$

Où $E_{ion-pair}$, E_{cation} et E_{anion} indiquent l'énergie optimisée de la paire d'ions, du cation et de l'anion, respectivement. Dans le **Tableau 4.4.3**, les énergies optimisées calculées, les énergies relatives et de liaison (BE) pour toutes les paires d'ions étudiées sont répertoriées. Au moins quatre configurations pour chaque IL ont été déterminées en fonction des stabilités énergétiques (voir **Tableau 4.4.3**). Ce qui peut être tiré du **Tableau 4.4.3** est que pour tous les ILs étudiés, la configuration 1 (avec l'anion placé au site 1 des deux cations) s'est avérée être la plus stable sur le plan énergétique sauf $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$ où les configurations 2 et 3 étaient les plus stables qui affichent des énergies similaires. Le plus important est à noter que dans tous les cas, les anions se déplacent vers la position C_2 et au-dessus du cycle imidazolium comme discuté précédemment.

Les interactions de paires d'ions dans l'IL $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ comprennent des liaisons hydrogène spécifiques entre le cation et l'anion aux positions $\text{C}_2\text{-H}_{10}$ et $\text{C}_7\text{-H}_{22}$ du cycle imidazolium (voir **Figure 4.4.7**) alors que dans d'autres cas, plusieurs liaisons hydrogène (non spécifiques) entre les deux constituants (cation et anion) y contribuent. La **Figure 4.4.7** montre les interactions interioniques dans tous les ILs étudiés qui sont énergétiquement les plus stables et d'autres géométries optimisées sont dans l'annexe. La **Figure 4.4.7** décrit les interactions interioniques par les interactions de type $\text{C-H} \cdots \text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ et O, F (NTf_2)) dans tous les ILs étudiés ainsi que les longueurs des liaisons hydrogène prédites. La liaison

hydrogène dans les ILs a fait l'objet de discussions au sein de la communauté IL, mais maintenant il y a des preuves suffisantes et claires sur la liaison hydrogène dans les ILs [45].

Tableau 4.4.3. Énergie optimisée par calcul DFT (en Hartree), l'énergie relative et de liaison des paires d'ions étudiées (en Kcal / mol).

Paire d'ion	conformère(Sites)	Énergie optimisée (Kcal/mol)	Énergie relative	BE (Kcal/mol)
[iC ₃ mim][Br]	C1 (Site 1)	-2958.240859	0	-87.49
	C2 (Site 2)	-2958.228254	7.90	-79.58
	C3 (Site 3)	-2958.22707	8.65	-78.84
	C4 (Site 4)	-2958.228254	7.90	-79.58
[iC ₃ mim]NTf ₂ ⁻	C1 (Site 1)	-2211.247276	3.38	-82.33
	C2 (Site 2)	-2211.252678	0	-85.72
	C3 (Site 3)	-2211.252678	0	-85.72
	C4 (Site 4)	-2211.247262	3.39	-82.33
[iC ₃ Dmim][Br]	C1 (Site 1)	-2997.565706	0	-86.64
	C2 (Site 2)	-2997.550883	9.30	-77.34
	C3 (Site 3)	-2997.550753	9.38	-77.26
	C4 (Site 4)	-2997.550883	9.30	-77.34
[iC ₃ Dmim]NTf ₂ ⁻	C1 (Site 1)	-2250.576252	0	-84.07
	C2 (Site 2)	-2250.556858	12.16	-71.9
	C3 (Site 3)	-2250.574097	1.35	-82.72
	C4 (Site 4)	-2250.573719	1.58	-82.48

Pour le présent travail, un critère bien établi suggéré par Arunan [48] et al. a été adopté pour la détermination de la force de la liaison hydrogène dans les ILs. Cependant, il est difficile de définir une liaison hydrogène; dans ce qui suit, nous avons attribué une interaction forte si $r < 2.3 \text{ \AA}$ et faible pour $2.3 \text{ \AA} < r < 2.6 \text{ \AA}$.

Sur la base des distances H ••• O, étant plus courtes que la somme des rayons de van der Waals respectifs, ces critères ont été sélectionnés. Sur cette base, l'interaction de CH ••• X (X = [Br] et O, F (NTf₂)) entre les atomes d'halogénure des anions et les atomes d'hydrogène des deux cations est discutée pour les géométries les plus stables du point de vue énergétique des ILs étudiés (voir **Figure 4.4.7**). Dans le cas de [iC₃mim⁺][Br⁻], l'interaction forte est prédite entre l'atome C₂-H₁₀ et [Br⁻] sous forme d'interactions multiples (interaction bifurquée) alors qu'une liaison hydrogène faible pour le C₇-H₂₂ ••• Br₂₃. La substitution d'un groupe

méthyle en position C₂ du cation [iC₃mim⁺] supprime la principale liaison hydrogène entre l'anion [Br⁻] et le cation dans le cas du IL [iC₃Dmim][Br]. Néanmoins, de multiples liaisons hydrogène (non spécifiques) ont été prédites pour d'autres systèmes de paires d'ions (voir **Figure 4.4.7**), où les anions forment également des liaisons hydrogène avec la chaîne méthyle /isopropyle ramifiée (groupes CH et CH₃) du cycle imidazolium. On constate que dans le cas de l'anion monoatomique [Br⁻], la liaison hydrogène est plus forte que les anions multi-atomes qui présentent une structure similaire à l'exception du complexe [NTf₂⁻] contenant plus d'un type d'accepteur de liaison hydrogène, c'est-à-dire les atomes N et O.

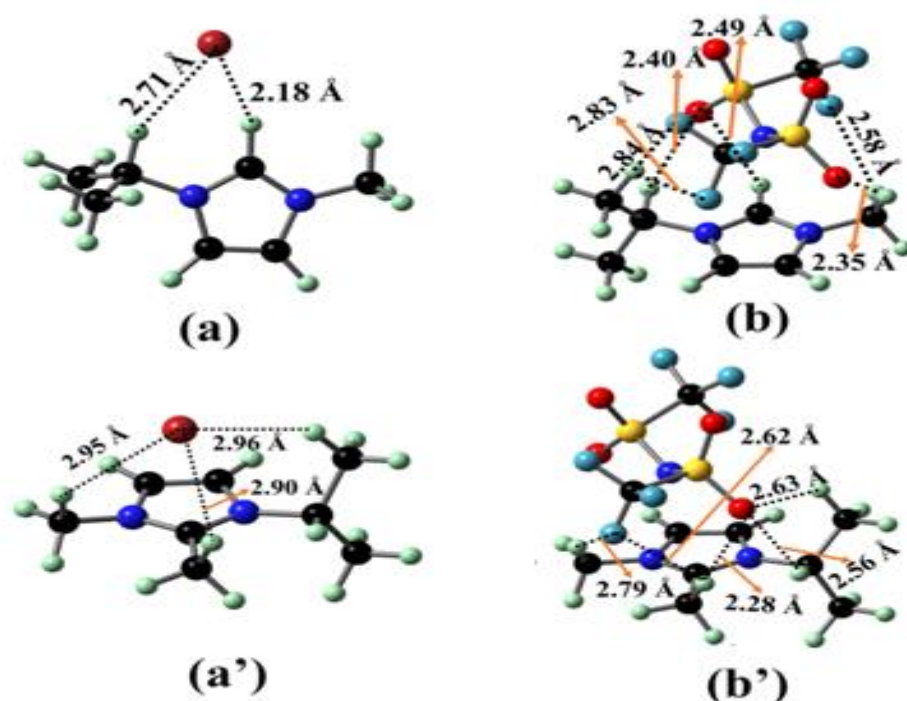


Figure 4.4.7. Géométries de l'état fondamental optimisé DFT de (a) [iC₃mim⁺][Br⁻], (a') [iC₃Dmim⁺][Br⁻], (b) [iC₃mim⁺][NTf₂⁻] et (b') [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻].

En résumé, la nature de la liaison hydrogène dans ces ILs, l'isopropyl ramifiées est similaire à celle des ILs linéaires; cependant, lorsque la méthylation en position C₂ se produit, la liaison hydrogène interionique devient plus faible. Une autre déduction convaincante basée sur des résultats théoriques peut être que la complexité structurale augmente à mesure que de simples anions symétriques [I⁻], [Br⁻] sont remplacés par des anions moléculaires complexes [NTf₂⁻].

4.4.2. Analyse MESP

Les potentiels électrostatiques moléculaires (MESP) ont été calculés pour mieux comprendre la relation entre la structure et l'activité des molécules. En raison de la distribution de la densité électronique, le MESP est décrit comme le potentiel éprouvé par une charge positive unitaire près de la molécule. Le MESP indique la polarité relative de la molécule; un potentiel positif peut prédire les sites d'attaque électrophile tandis qu'un potentiel négatif indique les sites d'attaques nucléophiles. L'expression de l'ESP en tout point r dans l'espace près de la molécule est donnée par: [49]

$$V(r) = \sum \frac{z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (2)$$

Où Z_A est la charge sur le noyau A observée à R_A et $\rho(r')$ la densité électronique. $V(r)$ définit l'effet électrostatique net de la distribution de charge totale (électrons+noyaux) de la molécule au point r . Sur la **Figure 4.4.8**, les ESPs négatifs indiquent les sites d'attaque nucléophiles (couleur rouge) sur la surface moléculaire, tandis que les ESPs positifs indiquent les sites électrophiles (couleur bleue). Pour les surfaces à potentiel nul, la couleur verte est utilisée. La **Figure 4.4.8** montre que dans les deux cas, toute la surface du cation est bleue, ce qui représente les ESPs les plus positifs. La couleur rouge dans le cas $[\text{NTf}_2]^-$ est similaire à la fois à l'atome central des groupes azote et $-\text{SO}_2$ et au jaune dans les deux groupes $-\text{CF}_3$ qui indiquent la présence d'ESPs négatifs.

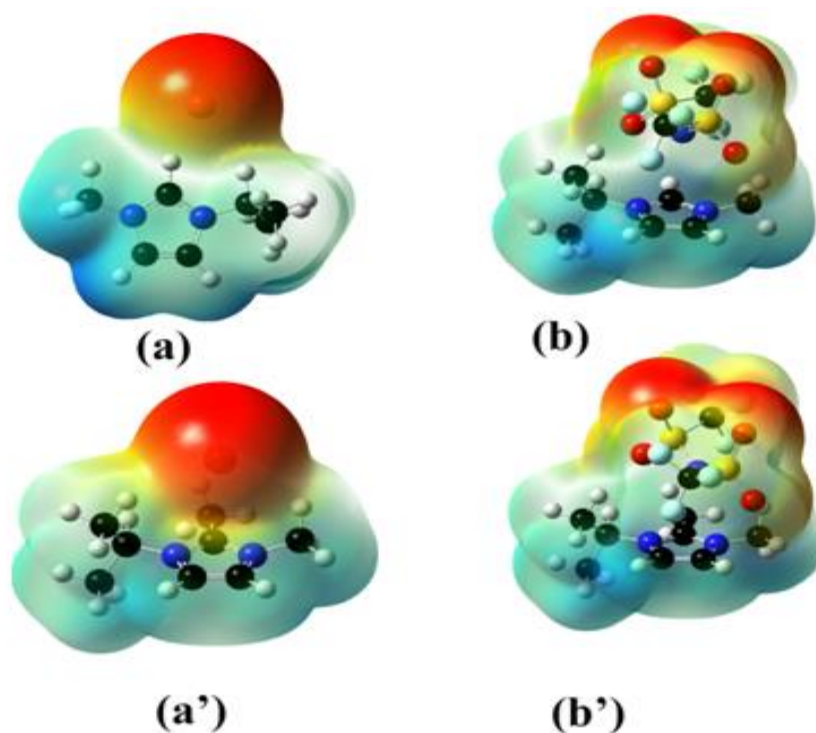


Figure 4.4.8. ESPs calculés de (a) $[iC_3mim^+][Br^-]$, (a') $[iC_3Dmim^+][Br^-]$, (b) $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$ et (b') $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$.

La redistribution de charge se produit dans le cas de paires d'ions, ce qui se traduit par un mélange de couleur rouge, bleue, jaune et verte. Dans le cas de $[iC_3mim][Br]$, la couleur rouge est seulement à l'anion $[Br^-]$ et la couleur bleue sur le cation qui indique une forte interaction entre ces deux constituants par le $C_2-H_{10} \cdots Br$ bifurqué (voir **Figures 4.4.7-8**). Bien que la couleur jaune pâle puisse être vue près des groupes méthyle et que la chaîne isopropyle ramifiée montre une région d'interaction plus faible pour les paires d'ions, confirmant également à partir de la **Figure 4.4.7**, où l'anion forme de multiples liaisons hydrogène avec les chaînes latérales des cations. On peut noter sur la **Figure 4.4.7**, (b) et (b') qu'une forte interaction interionique se produit principalement via le groupe oxygéné $-SO_2$ et une faible formation de liaison hydrogène se produit via le groupe $C-H \cdots F$ ($-CF_3$). La nature des interactions dans ces deux paires d'ions peut être comprise en inspectant la figure S3 (voir annexe) où la présence de couleur rouge sur les deux groupes de SO_2 indiquait des sites plus électro-négatifs pour l'interaction tandis que la couleur jaune indiquait des sites anioniques moins chargés négativement sur les deux groupes de CF_3 . Dans l'ensemble, MESP est une bonne méthode pour explorer l'existence d'interactions entre les paires d'anions

cationiques dans les ILs [iC₃mim] Y et [iC₃Dmim] Y (Y = [Br] et NTf₂) et propose également des analyses approfondis sur les raisons de la formation de paires d'ions stables.

4.4.3. Analyse topologique par théorie quantique des atomes dans les molécules

(AIM)

Grâce à une meilleure connaissance des interactions dans les paires d'ions [iC₃mim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]) et [iC₃Dmim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]), les points critiques de liaison (BCP) et les chemins de liaison des structures sont sélectionnés pour les paramètres topologiques en utilisant la théorie de l'atome en molécule de Bader (AIM) [51]. L'analyse des atomes dans les molécules (AIM) fournit des informations quantitatives efficaces sur la liaison hydrogène et sa nature en termes de densité électronique. En utilisant le logiciel Multiwfn 3.6, [38] l'analyse topologique de la densité électronique a été exécutée sur les configurations stables des paires d'ions [iC₃mim⁺] Y et [iC₃Dmim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]). La **Figure 4.4.9** présente les résultats de l'analyse AIM sur les structures les plus stables du point de vue énergétique des paires d'ions étudiées. Semblable aux ILs linéaires [52], notre étude révèle la formation de liaisons dans ces ILs ramifiées non seulement entre les anions et les atomes d'hydrogène du cycle imidazolium mais aussi avec l'hydrogène des chaînes latérales du cycle (voir **Figure 4.4.9**). Par conséquent, la formation de points critiques d'anneau a lieu entre les points critiques de liaison (BCPs) et apparaissent sous forme de boules jaunes sur la **Figure 4.4.8**. Les paramètres topologiques des paires d'ions les plus stables sur le plan énergétique sont décrits dans le **Tableau 4.4.4**, où ρ représente la densité électronique et sa valeur démontre la force de la liaison entre les atomes. Il ressort de l'examen du **Tableau 4.4.4**. que toutes les densités d'électrons (0,008-0,0344 a.u.) et leurs Laplacien (0,0143-0,0806 a.u.) sont des plages de liaisons hydrogène typiques [54]. Les résultats de l'analyse AIM susmentionnée concordaient également bien avec les résultats structurels et ESP. Les valeurs du Laplacien ($\nabla^2\rho$) au BCP représentent la courbure de la densité électronique dans l'espace tridimensionnel et sont utilisées pour définir les principales caractéristiques de l'interaction des atomes. Si $\nabla^2\rho < 0$, cela signifie que l'interaction est régulée par la liaison covalente et si $\nabla^2\rho > 0$ un rôle important est joué par l'interaction entre électrons à couche fermée, ce qui implique souvent une interaction électrostatique, une liaison hydrogène ou de Van Der Waals. Comme les données présentées dans le **Tableau 4.4.4** indiquent que les valeurs positives de $\nabla^2\rho$ pour tous les BCPs possibles (voir **Figure 4.4.9**) suggèrent que l'existence de liaisons hydrogène dans ces paires d'ions étudiées et sa nature est

principalement électrostatique. Nos résultats sont également bien conformes à ceux de Gildeh et al. qui ont étudiés les types d'interactions dans les ILs à base du cation [Bn-DBU⁺] [14].

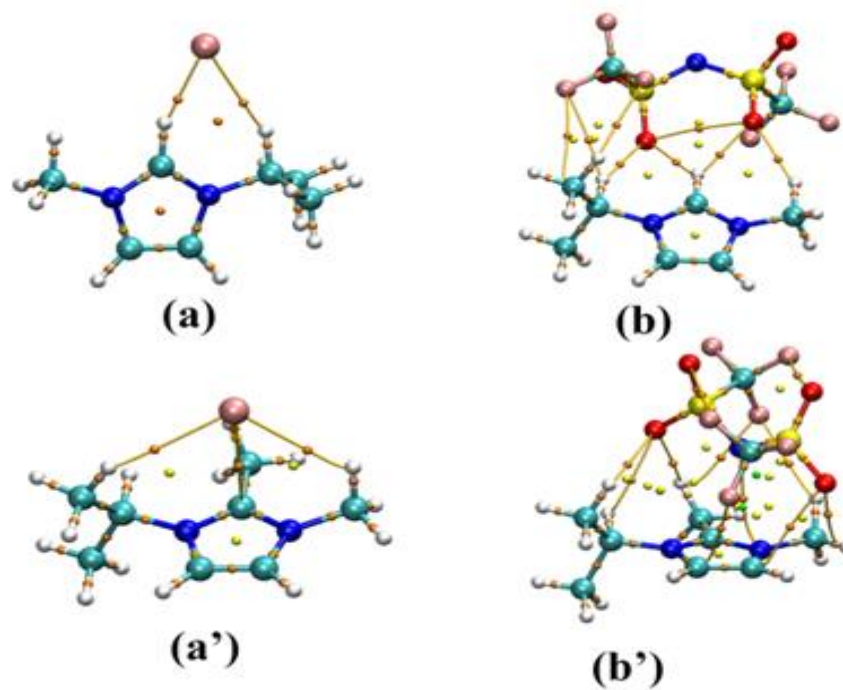


Figure 4.4.9. Analyse AIM des structures les plus stables d'un point de vue énergétique des paires d'ions (a) [iC₃mim⁺][Br⁻], (a') [iC₃Dmim⁺][Br⁻], (b) [iC₃mim⁺][NTf₂⁻] et (b') [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻]. Les boules de couleur marron indiquent les BCPs et les lignes jaune foncé représentent les chemins de liaison des interactions interioniques.

Pour obtenir des informations plus détaillées sur les interactions dans ces paires d'ions, ces relations entre le Laplacien de la densité électronique et la densité d'énergie totale des BCPs peuvent être utilisées [57]:

$$H_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP}(3)$$

$$\left(\frac{1}{4}\right) \nabla^2 \rho_{BCP} = 2G_{BCP} + V_{BCP} \quad (4)$$

Où G_{BCP} , V_{BCP} et H_{BCP} aux BCP est la densité cinétique locale, potentielle et totale d'énergie, respectivement. Pour décider de la force de la liaison hydrogène dans ces ILs ramifiés, nous avons adopté la classification fournie par les Rozas [59]. Selon eux, toute liaison hydrogène est faible si $\nabla^2 \rho_{BCP}$ et $H_{BCP} > 0$, $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ et $H_{BCP} < 0$ (pour les liaisons hydrogène moyennes) et $\nabla^2 \rho_{BCP}$ et $H_{BCP} < 0$ (pour une liaison H forte). D'après la **Figure 4.4.9.** on

peut observer que dans l'IL [iC₃mim⁺][Br⁻], la liaison hydrogène formée par [Br⁻] avec l'hydrogène du cation était de force moyenne et celle formée avec C₇-H₂₂ était une liaison hydrogène faible. Alors que dans d'autres configurations, les valeurs du Laplacien et la densité électronique totale sont supérieures à zéro ($\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$; $H_{BCP} > 0$) pour tous les BCPs évalués. Il est indiqué que l'anion [Br⁻] monoatomique forme la liaison hydrogène plus forte que les anions multi-atomes. Cela indique que l'IL [iC₃mim⁺][Br⁻] coordonne fortement tandis que d'autres sont des ILs faiblement associés. Cette découverte est similaire et bien conforme à la littérature pour l'IL [C₂mim⁺][NTf₂⁻] [45]. En outre, la nature covalente de la liaison hydrogène peut être étudiée par les valeurs $-G_{BCP}/V_{BCP}$ des BCPs formés entre le cation et l'anion dans ces paires d'ions ramifiées [62]. Comme illustré dans le **Tableau 4.4.4** pour le BCP formé entre l'hydrogène du C₂-H₁₀ et Br⁻ dans [iC₃mim⁺][Br⁻], la valeur de $-G_{BCP}/V_{BCP}$ est inférieure à 1, ce qui suggère la nature covalente de cette liaison hydrogène spécifique. Alors que pour les autres configurations des ILs ramifiées, la valeur de $-G_{BCP}/V_{BCP}$ pour les BCPs correspondants indique une nature non covalente des liaisons hydrogène dans ces types d'ILs. L'énergie de la liaison hydrogène peut être évaluée en utilisant l'expression suivante [63]:

$$E_{HB} \approx -223.08 \times \rho(\mathbf{r}_{BCP}) + 0.7423 \quad (5)$$

La force des liaisons hydrogène peut être classée comme des liaisons hydrogène faibles ($E_{HB} < 12.0 \text{ kcal/mol}$); pour les liaisons hydrogène moyennes ($12.0 < E_{HB} < 24.0 \text{ kcal/mol}$) et pour les liaisons hydrogène fortes ($E_{HB} > 24.0 \text{ kcal/mol}$) [64]. D'après le **Tableau 4.4.4** il est clair que dans tous ces ILs ramifiées on constate une formation de liaisons hydrogène faibles, en fait, plusieurs auteurs ont rapportés que ces constats sont similaires à celle de diverses ILs linéaires comme discuté ci-dessus [52].

Tableau 4.4.4. Paramètres topologiques de la structure la plus stable des paires d'ions étudiées.

Ion-Pair	C-H...X	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	G(r)	V(r)	H(r)	-G(r)/V(r)	E_{HB}
[iC ₃ mim][Br]	C ₂ -H ₁₀ ...Br	0.0344	0.0658	0.0197	-0.0230	-0.0032	0.85	-6.932
	C ₇ -H ₂₂ ...Br	0.0126	0.0324	0.0069	-0.0057	0.0011	1.21	-2.069
	C ₇ -H ₂₂ ...O ₂₆	0.0110	0.0387	0.0083	-0.0070	0.0013	1.18	-1.712
	C ₂ -H ₁₀ ...O ₂₆	0.0107	0.0374	0.0081	-0.0068	0.0012	1.19	-1.645
[iC ₃ mim][NTf ₂]	C ₆ -H ₁₃ ...F ₃₄	0.0058	0.0236	0.0049	-0.0040	0.0009	1.22	-0.552
	C ₆ -H ₁₅ ...O ₂₉	0.0121	0.0401	0.0087	-0.0075	0.0012	1.16	-1.957
	C ₉ -H ₂₁ ...F ₃₅	0.0033	0.0143	0.0028	-0.0021	0.0007	1.33	0.0061
	C ₉ -H ₂₁ ...F ₃₆	0.0042	0.0181	0.0036	-0.0027	0.0008	1.33	-0.195
[iC ₃ Dmim][Br]	C ₆ -H ₁₅ ...Br	0.0087	0.0235	0.0049	-0.0040	0.0009	1.22	-1.198
	C ₁₀ -H ₂₄ ...Br	0.0109	0.0336	0.0070	-0.0056	0.0013	1.25	-1.689

[iC ₃ Dmim][NTf ₂]	C ₉ -H ₂₀ •••Br	0.0081	0.0206	0.0043	-0.0034	0.0008	1.26	-1.06
	C ₉ -H ₂₀ •••O ₂₉	0.0077	0.0259	0.0056	-0.0047	0.0008	1.19	-0.435
	C ₇ -H ₂₅ •••O ₂₉	0.0082	0.0306	0.0065	-0.0054	0.0011	1.20	-1.087
	C ₁₀ -H ₂₂ •••O ₂₉	0.0140	0.0474	0.0103	-0.0088	0.0014	1.17	-2.381
	C ₁₀ -H ₂₂ •••F ₃₇	0.0068	0.0289	0.0060	-0.0048	0.0011	1.25	-0.775
	C ₆ -H ₁₅ •••F ₃₇	0.0034	0.0149	0.0030	-0.0022	0.0007	1.36	-0.016

ρ , $\nabla^2\rho$, $G(r)$, $V(r)$ et $H(r)$ sont la densité électronique (a.u.), la valeur du Laplacien de la densité électronique (a.u.), Lagrangien de l'énergie cinétique (Hartree), l'énergie potentielle (Hartree) et la densité d'énergie totale au point critique, respectivement et l'énergie de liaison de la liaison hydrogène E_{HB} est en kcal / mol.

4.4.4. Analyse vibrationnelle

Les modes vibrationnels normaux calculés par DFT aident à comprendre la structure moléculaire complète et les interactions interioniques dans ces paires d'ions ramifiés [iC₃mim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]) et [iC₃Dmim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]). Les **Tableaux 4.4.5-8** présentent les modes vibrationnels mesurés expérimentalement (Raman et IR) et calculés théoriquement pour la plupart des configurations énergétiques de ces paires d'ions ramifiées. Étant donné que dans les ILs protonées, une interaction de paires d'ions a lieu entre l'anion associé et l'atome d'hydrogène C₂-H₁₀, le déplacement du nombre d'onde de ce mode vibrationnel est attendu en tant que type de changement d'anion. Comme le montre les **Tableaux 4.4.5-6** les vibrations d'étirement C₂-H calculées dans les ILs protonés sont observées à 2650 et 3175 cm⁻¹ pour les ILs [iC₃mim⁺][Br⁻] et [iC₃mim⁺][NTf₂⁻], respectivement. Le décalage vers les hautes fréquences dans n'importe quel mode vibrationnel indique que la liaison hydrogène formée est très forte. Un décalage clair vers les hautes fréquences dans les vibrations d'étirement C₂-H confirme que la liaison hydrogène dans [iC₃mim⁺][Br⁻] est plus forte que les autres paires d'ions protonés étudiées, comme discuté dans la section structurale et la partie expérimentale. En raison de la méthylation en position C₍₂₎, la possibilité de former des liaisons hydrogène avec l'anion disparaît totalement et les vibrations C_{(4)/(5)}-H sont modifiées dans toutes les paires d'ions; cela indique un réarrangement moléculaire de l'interaction cation-anion. Par conséquent, un changement de la position de l'emplacement de l'anion envers le cycle imidazolium.

Tableau 4.4.5. Les bandes de vibrations IR/Raman observées et calculées par DFT ainsi que leurs attributions pour l'IL protonée [iC₃mim⁺][Br⁻].

Modes	Calculées / cm ⁻¹	Expérimentales / cm ⁻¹		description
		Raman	IR	
ν_1	3169			$\nu_{ss}C_{(4,5)}-H$
ν_2	3147	3145(VW)	3139(M)	$\nu_{as}C_{(4,5)}-H$
ν_3	2650	3135(VW) 3070(VW)	3078(W)	$\nu C_{(2)}-H$
ν_4	3042			$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_5	3024			$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_6	3013			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_7	3009			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_8	2992	2981(VW)		νCH isopropyl, $\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_9	2988			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{10}			2978(W)	$\nu_{ss}(N)CH_3$, $\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{11}	2942	2942(VW)		$\nu_{ss}(N)CH_3$
ν_{12}	2928		2937(VW)	$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{13}		2880(VW)		$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{14}			2875(VW)	$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{15}	2913	2826(VW)		$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{16}			2825 (VW)	$\nu_{ss}CH$ isopropyl
ν_{17}	2909	2739(VW)	2742(VW)	$\nu_{ss}CH$ isopropyl, $\nu_{ss}CH_3$ isopropyl

La région C – H est mise à l'échelle de 0,956 pour [iC₃mim⁺][Br⁻].

VW: très faible; W: faible; M: moyen; S: fort; Sh: épaule; ss :symétrique; as : antisymétrique.

Tableau 4.4.6. Les bandes de vibrations IR/Raman observées et calculées par DFT ainsi que leurs attributions pour l'IL protonée [iC₃mim⁺][NTF₂⁻].

Modes	Calculées / cm ⁻¹	Expérimentales / cm ⁻¹		description
		Raman	IR	
ν_1	3184	3179(VW)		$\nu_{ss}C_{(4,5)}-H$
ν_2	3165	3153(W)	3155(M)	$\nu_{as}C_{(4,5)}-H$
ν_3	3175	3129(VW) 3100(W)	3115(M)	$\nu C_{(2)}-H$
ν_4	3060			$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_5	3041			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_6	3038			$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_7	3016	2997(VW)		$\nu_{as}CH_3$ isopropyl, νCH isopropyl
ν_9	3010			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{10}	3002			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl, νCH isopropyl
ν_{11}	2990			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl, νCH isopropyl
ν_{12}			2988(M)	$\nu_{ss}(N)CH_3$
ν_{13}		2969(W)		$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_{14}	2952	2952(M)		$\nu_{ss}(N)CH_3$
ν_{15}	2934		2944(W)	$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{16}		2926(Sh)		$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{17}	2923	2885(VW)		$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{18}			2884(W)	$\nu_{as}CH_3$ isopropyl

ν_{20}	2839(VW)		$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{21}		2829(W)	$\nu_{ss}CH$ isopropyl
ν_{22}	2792(VW)		$\nu_{ss}CH$ isopropyl
ν_{23}	2747(VW)		$\nu_{ss}CH$ isopropyl

La région C – H est mise à l'échelle de 0,957 pour [iC₃mim][NTf₂].

VW: très faible; W: faible; M: moyen; S: fort; Sh: épaule; ss :symétrique; as : antisymétrique.

Comme mentionné dans les **Tableaux 4.4.7-8** la vibration d'étirement C_(4/5)-H apparaît à 3220/3199 et 3190/3171 cm⁻¹ pour les ILs [iC₃Dmim⁺][Br⁻] et [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻], respectivement. L'effet de la méthylation en position C₍₂₎ se reflète également dans l'apparition de bandes caractéristiques à 1519 et 1516 cm⁻¹ pour les ILs [iC₃Dmim][Br] et [iC₃Dmim⁺][NTf₂⁻], respectivement, qui est proche de la valeur rapportée expérimentalement de ~ 1540 cm⁻¹.

Tableau 4.4.7. Les bandes de vibrations IR/Raman observées et calculées par DFT ainsi que leur attributions pour la paire d'ions méthylé [iC₃Dmim⁺][Br⁻].

Modes	Calculées /cm ⁻¹		Experimentales / cm ⁻¹		Description
			Raman	IR	
ν_1	3220			3169 (VW)	$\nu_{ss}C_{(4,5)}-H$
ν_2	3199				$\nu_{as}C_{(4,5)}-H$
ν_3			3110(VW)	3104(VW)	$\nu_{as}CH_3(C_2)$
ν_4	3081				$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_5	3072				$\nu_{as}CH_3(C_2)$
ν_6			3059(VW)		$\nu_{ss}CH_3(C_2)$
ν_7	3052			3056(VW)	$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_8	3047				ν_{CH} isopropyl, $\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_9	3043				$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{10}	3040				$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{11}	3036				$\nu_{as}CH_3(C_2)$
ν_{12}	3026				$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{13}	3019			2985(VW)	$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{14}			2972 (M)		$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_{15}	2960		2960 (M)		$\nu_{ss}(N)CH_3, \nu_{ss}CH_3(C_2)$
ν_{16}				2952(W)	$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{17}			2919 (M)		$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{18}	2955		2874(VW)		$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{19}				2872(W)	$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{20}				2830(VW)	$\nu_{ss}CH$ isopropyl
ν_{21}			2826(VW)		$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{22}	2947		2768(VW)	2766 (VW)	$\nu_{ss}CH$ isopropyl
ν_{23}			2728(VW)		$\nu_{ss}CH$ isopropyl

La région C–H est mise à l'échelle de 0,968 pour [iC₃Dmim⁺][Br⁻].

VW: très faible; W: faible; M: moyen; S: fort; Sh: épaule; ss :symétrique; as : antisymétrique.

Tableau 4.4.8. Les bandes de vibrations observées et calculées par DFT IR/Raman ainsi que leur attributions pour la paire d'ions méthylé [iC₃Dmim][NTf₂].

Modes	calculées/ cm ⁻¹	Experimentales / cm ⁻¹		Description
		Raman	IR	
ν_1	3190	3174(VW)	3183 (VW)	$\nu_{ss}C_{(4,5)}-H$
ν_2	3171	3152(W)	3151(M)	$\nu_{as}C_{(4,5)}-H$
ν_3	3060			$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_4	3041			$\nu_{as}CH_3 (C_2)$
ν_5	3032			$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_6	3029			$\nu_{as} CH_3$ isopropyl
ν_7	3014			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl, ν_{CH} isopropyl
ν_8	3005			$\nu_{as}CH_3(C_2)$
ν_9	3004			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl, ν_{CH} isopropyl
ν_{10}	2994		2991(W)	$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{11}	2988			$\nu_{as}CH_3$ isopropyl
ν_{12}		2967(M)		$\nu_{as}(N)CH_3$
ν_{13}	2948	2948(M)		$\nu_{ss}(N)CH_3$
ν_{14}			2943(VW)	$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{15}	2934			$\nu_{ss}CH_3 (C_2)$
ν_{16}	2925	2885(W)		$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{17}			2884(VW)	$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{18}	2919			$\nu_{ss}CH_3$ isopropyl
ν_{19}		2838(VW)		$\nu_{as}CH$ isopropyl
ν_{20}		2747(VW)		$\nu_{ss}CH$ isopropyl

La région C–H est mise à l'échelle de 0,968 pour [iC₃Dmim][NTf₂].

VW: très faible; W: faible; M: moyen; S: fort; Sh: épaulement; ss :symétrique; as : antisymétrique.

Concernant l'effet et la signature de l'anion, l'analyse des empreintes digitales devient importante là où les pics de signature de l'anion peuvent être détectés. Les **figures 4.4.10-11** représentent les spectres IR et Raman théoriquement calculés dans la région d'empreinte digitale ainsi que dans la région d'étirement C-H, respectivement. Similaire aux spectres IR expérimentaux, les bandes à 1248/1250, 1247/1244, 1231/1240, 1230/1225, 1195/1189, 1175, 1146/1142, 1053/1046, 632/622, 405/405 et 353/392 cm⁻¹ sont communs dans les deux ILs avec [NTf₂]⁻, car ils sont dominés par les vibrations du [NTf₂]⁻, ainsi que les vibrations des parties composantes tel que S=O, C–F.

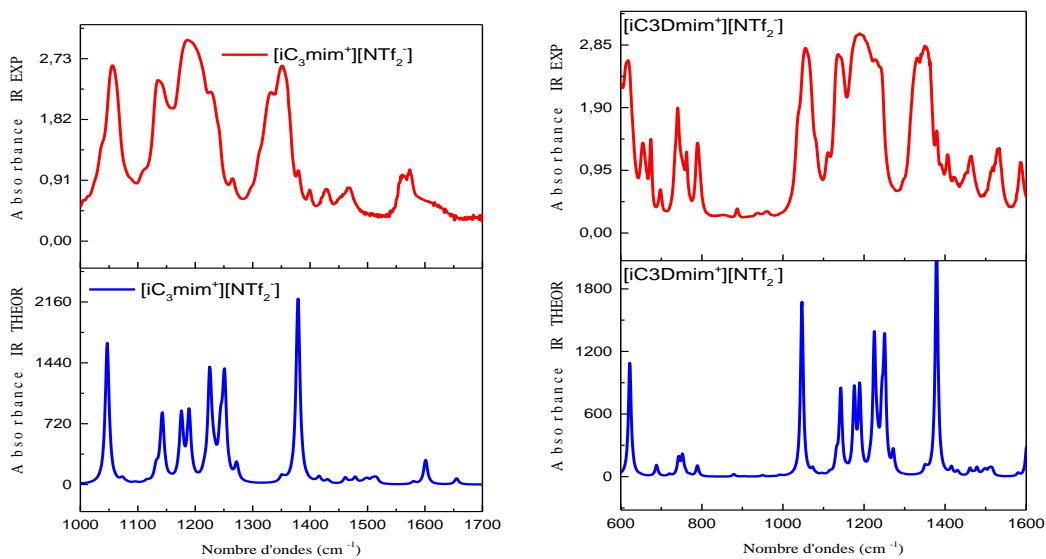


Figure 4.4.10. Spectres IR théoriques et expérimentaux des ILs ($[iC_3mim^+]$ et $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$)

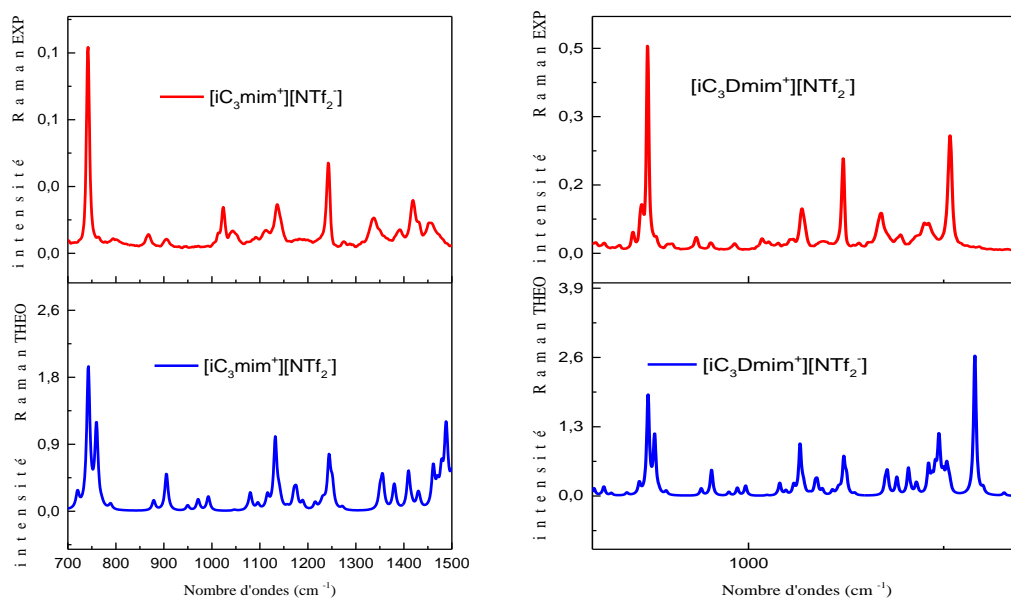


Figure 4.4.11. Spectres Raman théoriques et expérimentaux des ILs ($[iC_3mim^+]$ et $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$).

Il convient de rappeler que la comparaison des fréquences mesurées par DFT avec le mode vibrationnel observé expérimentalement doit être fait avec prudence, car une seule paire d'ions ne représente pas l'ensemble des interactions dans un IL donné. Cependant, ces calculs théoriques à faible coût en ne considérant qu'une seule paire d'ions nous ont permis de voir à quoi ressemblerait une interaction immédiate spécifique au site d'interaction.

4.4.5 Corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques

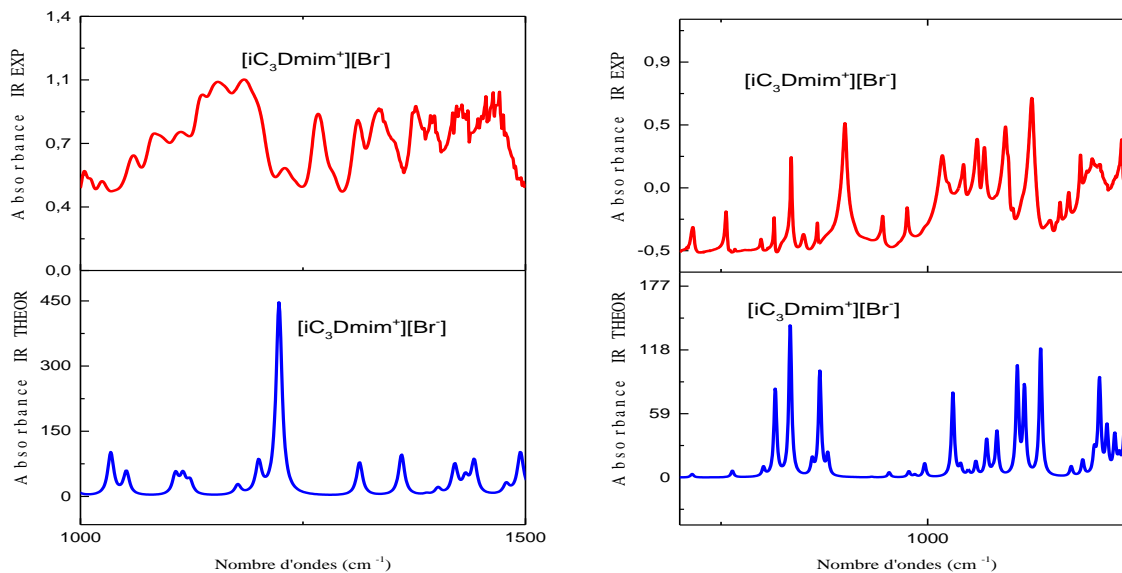
Les spectres Raman et IR calculés par DFT dans l'empreinte digitale et la région CH des paires d'ions ramifiés [iC₃mim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]) et [iC₃Dmim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]) sont représentés sur les figures 4.4.10-13 respectivement. Il est bien connu que les intensités des bandes Raman calculée par DFT ne sont pas directement comparables avec les valeurs expérimentales. Les sections efficaces de la diffusion Raman sont directement liées à l'intensité Raman à travers $\partial\sigma/\partial\Omega$. L'amplitude de diffusion Raman pour chaque mode normal des spectres vibrationnels des paires d'ions [iC₃mim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]) et [iC₃Dmim⁺] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻]) peuvent être obtenues en utilisant l'expression suivante [65]:

$$\frac{\delta\sigma_j}{\delta\Omega} = \left(\frac{2^4\pi^4}{45}\right) \left(\frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_j)^4}{1 - \exp\left[\frac{-hc\tilde{\nu}_j}{k_B T}\right]}\right) \left(\frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_j}\right) S_j \quad (6)$$

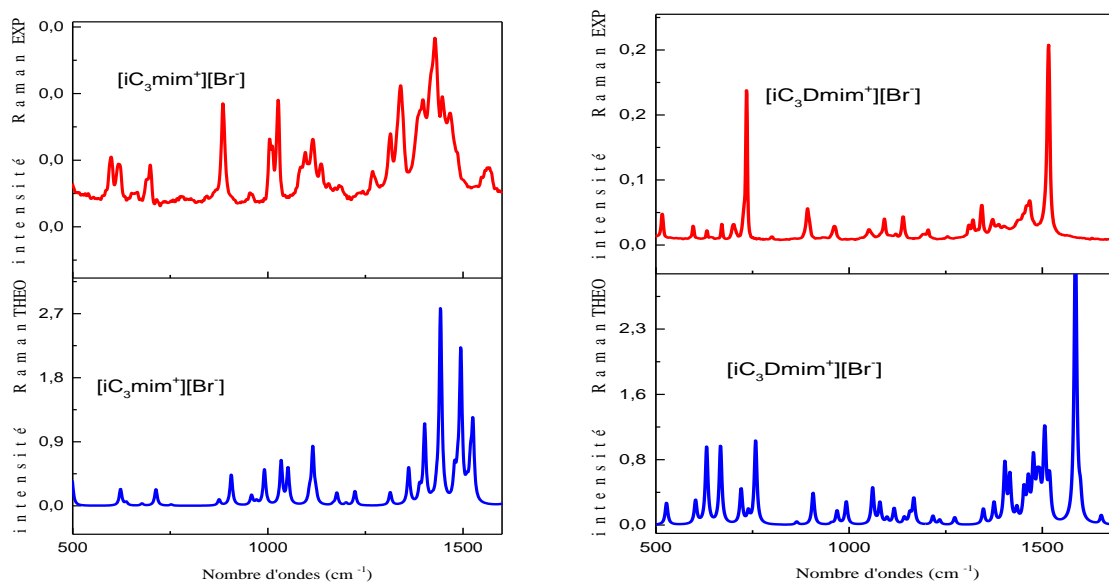
Où $\tilde{\nu}_0$ spécifie la fréquence d'excitation, $\tilde{\nu}_j$ désigne la fréquence vibrationnelle du j^{ème} mode normal, S_j indique l'amplitude théorique de la diffusion Raman, qui a été déterminée en utilisant la méthode DFT. Dans l'expression ci-dessus, k_B , C et h sont respectivement la constante de Boltzmann, la vitesse de la lumière et la constante de Planck. Les spectres théoriques de la région des empreintes digitales sont présentés sur les Figures 4.4.10-11 où la comparaison entre les attributions des Tableaux 4.4.5-8 montre un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux sans imposer de facteur d'échelle. Cependant, le facteur d'échelle est essentiel dans la région d'étirement C-H, car les modes normaux harmoniques calculés par DFT surestiment les nombres d'ondes vibrationnels anharmoniques observés [66]. Par conséquent, après avoir imposé le facteur d'échelle, les nombres d'onde vibrationnels théoriques des paires d'ions étudiées sont maintenant en bon accord avec les nombres d'ondes observés expérimentalement.

Les bandes vibrationnelles observées expérimentalement à 2942, 2952 cm⁻¹ et 2960, 2948 cm⁻¹ attribuées aux ν_{ss} (N)-CH₃ ont été utilisées pour fixer et corréler les nombres d'onde

théoriques pour les paires d'ions $[\text{iC}_3\text{mim}^+]\text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$) et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]\text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$), respectivement (voir les figures 4.4.12-13).



Figures 4.4.12. Spectres IR théoriques et expérimentaux des ILs ($[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$).



Figures 4.4.13. Spectres Raman théoriques et expérimentaux des ILs ($[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$).

Les facteurs de mise à l'échelle ont été calculés comme étant de 0,956, 0,957 et 0,968, 0,955 pour $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$, respectivement avec

la fonctionnelle wB97XD [68]. Il est à noter que dans les paires d'ions $[\text{iC}_3\text{mim}^+] \text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$), $\text{C}_2\text{-H}_{10}$ est la seule bande de marqueur pour l'identification de la formation de la liaison hydrogène. Ici, les calculs DFT estiment les fréquences de vibration $\text{C}_2\text{-H}_{10}$ à 2650 et 3175 cm^{-1} pour les paires d'ions $[\text{iC}_3\text{mim}^+] \text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$), respectivement et un décalage vers les hautes fréquences dans cette bande indique la présence de liaisons hydrogène fortes dans l'IL $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$. Après méthylation en position C_2 dans les paires d'ions $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+] \text{Y}$ ($\text{Y} = [\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$), cette bande disparaît et se trouve dans la région des empreintes digitales près de $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, l'analyse théorique spectrale a aidé pour identifier les bandes mises en jeu pour chaque interaction dans ces ILs ramifiés.

Conclusion

Dans cette partie du chapitre 4, la spectroscopie vibrationnelle expérimentale (IR et Raman) et la théorie de la chimie quantique (DFT) ont été combinées pour étudier, dans une première étape, les attributions des modes de vibrations dans les deux liquides ioniques ($[\text{C}_3\text{mim}^+]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$)[I] et leurs précurseurs. Une seconde approche consiste à une étude conformationnelle sur ($[\text{C}_3\text{mim}^+]$, $[\text{C}_3\text{Dmim}^+]$) couplés avec $[\text{NTf}_2^-]$ en utilisant B3LYP/6-31G** où on a pu identifier les conformères les plus stable des cations. En fin, on a détaillé la formation de liaisons H et les interactions intermoléculaires dans les deux liquides ioniques à base d'isopropyle imidazolium méthylés $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ et protonés $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ avec les deux anions à savoir $[\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$.

En outre, la structure électronique, la stabilité énergétique, l'analyse des atomes dans les molécules (AIM) et les propriétés topologiques sont utilisées pour définir les sites où elle se produit l'interaction dans ces nouveaux groupes d'ILs ramifiés. La valeur de $-G_{BCP}/V_{BCP}$ au niveau des BCPs formés par les anions et le proton H sur le cycle imidazolium indique la nature non covalente des liaisons hydrogène dans ces ILs ramifiées sauf l'IL $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$. La configuration d'énergie la plus basse de tous les couples ioniques a montré que c'est quand l'anion est proche de l'atome C_2 du cation. Tous les couples ioniques devraient présenter une liaison hydrogène, avec une interaction plus forte dans $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ que dans les autres ILs. Les décalages vers le rouge calculés des bandes d'étirement CH dus à la liaison hydrogène sont en bon accord avec les observations expérimentales. Ainsi, la présente enquête donnera une analyse approfondie de la structure électronique et les spectres vibrationnels. En outre, l'effort combiné de la DFT et des expériences constitue une approche puissante pour l'analyse de la structure moléculaire et des propriétés électroniques et l'interaction intermoléculaire

permettant une meilleure compréhension au niveau moléculaire de ces systèmes de ILs ramifiés.

Références

- [1] Hanke, C. G., Price, S. L., & Lynden-Bell, R. M. (2001). Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts. *Molecular Physics*, 99(10), 801-809.
- [2] Endo, T., Hoshino, S., Shimizu, Y., Fujii, K., & Nishikawa, K. (2016). Comprehensive conformational and rotational analyses of the butyl group in cyclic cations: DFT calculations for imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, and piperidinium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(39), 10336-10349.
- [3] Ozawa, R., Hayashi, S., Saha, S., Kobayashi, A., & Hamaguchi, H. O. (2003). Rotational isomerism and structure of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation in the ionic liquid state. *Chemistry Letters*, 32(10), 948-949.
- [4] Hunt, P. A., Kirchner, B., & Welton, T. (2006). Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chemistry—A European Journal*, 12(26), 6762-6775.
- [5] Fumino, K., Stange, P., Fossog, V., Hempelmann, R., & Ludwig, R. (2013). Equilibrium of Contact and Solvent-Separated Ion Pairs in Mixtures of Protic Ionic Liquids and Molecular Solvents Controlled by Polarity. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(47), 12439-12442.
- [6] Capitani, F., Gatto, S., Postorino, P., Palumbo, O., Trequattrini, F., Deutsch, M., ... & Paolone, A. (2016). The Complex Dance of the Two Conformers of Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as a Function of Pressure and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(7), 1312-1318.
- [7] Lassègues, J. C., Grondin, J., Aupetit, C., & Johansson, P. (2009). Spectroscopic identification of the lithium ion transporting species in LiTFSI-doped ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(1), 305-314.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Hamaguchi, H. O., & Ozawa, R. (2005). Structure of ionic liquids and ionic liquid compounds: are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense. *Adv. Chem. Phys.*, 131, 85-104.
- [11] Moschovi, A. M., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2014). Inter- and intramolecular interactions in imidazolium protic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(29), 8673-8683.
- [12] Garaga, M. N., Nayeri, M., & Martinelli, A. (2015). Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on inter-molecular interactions and rotational dynamics: A combined vibrational and NMR spectroscopic study. *Journal of Molecular Liquids*, 210, 169-177.
- [13] Jeon, Y., Sung, J., Kim, D., Seo, C., Cheong, H., Ouchi, Y., ... & Hamaguchi, H. O. (2008). Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate+ water mixtures studied by infrared vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(3), 923-928.
- [14] Dhumal, N. R., Noack, K., Kiefer, J., & Kim, H. J. (2014). Molecular structure and interactions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(13), 2547-2557.
- [15] Martinelli, A., Matic, A., Johansson, P., Jacobsson, P., Börjesson, L., Fericola, A., ... & Ohno, H. (2011). Conformational evolution of TFSI⁻ in protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(3), 522-528.
- [16] 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.
- [17] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational spectroscopy of ionic liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.
- [18] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [19] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Nakatsuji, H. (2009). gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. Inc., Wallingford CT, 201.

- [20]Capitani, F., Gatto, S., Postorino, P., Palumbo, O., Trequattrini, F., Deutsch, M., ...& Paolone, A. (2016). The Complex Dance of the Two Conformers of Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as a Function of Pressure and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(7), 1312-1318.
- [21]Holomb, R., Martinelli, A., Albinsson, I., Lassegues, J. C., Johansson, P., & Jacobsson, P. (2008). Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]). *Journal of Raman Spectroscopy: 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.
- [22]Hehre, W. J. (2003). *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations* (Vol. 2). Irvine, CA: Wavefunction.
- [23]Herstedt, M., Smirnov, M., Johansson, P., Chami, M., Grondin, J., Servant, L., & Lassegues, J. C. (2005). Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion (TFSI⁻). *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 36(8), 762-770.
- [24]Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovell, L. W., & Gilliland, R. (2016). *GaussView, version 6; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS*.
- [25]Singh, D. K., Donfack, P., Rathke, B., Kiefer, J., & Materny, A. (2019). Interplay of Different Moieties in the Binary System 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate/Water Studied by Raman Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(18), 4004-4016.
- [26]Singh, D. K., Srivastava, S. K., Schlücker, S., Singh, R. K., & Asthana, B. P. (2011). Self-association and hydrogen bonding of propionaldehyde in binary mixtures with water and methanol investigated by concentration-dependent polarized Raman study and DFT calculations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(4), 851-858.
- [27]Singh, D. K., Srivastava, S. K., & Asthana, B. P. (2011). Clusters of acrylonitrile in methanol/ethanol: A structure-spectra correlation by quantum chemical and polarized Raman study. *Chemical Physics*, 380(1-3), 24-33.
- [28]Srivastava, S. K., Singh, D. K., Schlücker, S., & Asthana, B. P. (2010, August). Self-association and Hydrogen Bonding of Propionaldehyde in Binary Mixtures with Water and Methanol: A Concentration dependent Raman and DFT Study. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1267, No. 1, pp. 902-903). American Institute of Physics.
- [29]Singh, S., Singh, D. K., Srivastava, S. K., & Asthana, B. P. (2011). Vibrational study of fluorobenzene and its solvation with methanol via polarized Raman measurements and quantum chemical calculations. *Vibrational Spectroscopy*, 56(1), 26-33.
- [30]Singh, D. K., Asthana, B. P., & Srivastava, S. K. (2012). Modeling the weak hydrogen bonding of pyrrole and dichloromethane through Raman and DFT study. *Journal of molecular modeling*, 18(8), 3541-3552.
- [31]Singh, S., Srivastava, S. K., & Singh, D. K. (2013). Raman scattering and DFT calculations used for analyzing the structural features of DMSO in water and methanol. *RSC advances*, 3(13), 4381-4390.
- [32]Singh, S., Donfack, P., Srivastava, S. K., Singh, D. K., Materny, A., Asthana, B. P., & Mishra, P. C. (2015). Monitoring potential molecular interactions of adenine with other amino acids using Raman spectroscopy and DFT modeling. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 647-655.
- [33]Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, (2009). Inc., Wallingford CT, Gaussian.

- [34] Matthews, R. P., Welton, T., & Hunt, P. A. (2014). Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(7), 3238-3253.
- [35] Grimme, S., Hujo, W., & Kirchner, B. (2012). Performance of dispersion-corrected density functional theory for the interactions in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(14), 4875-4883.
- [36] Zahn, S., & Kirchner, B. (2008). Validation of dispersion-corrected density functional theory approaches for ionic liquid systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(36), 8430-8435.
- [37] Zahn, S., MacFarlane, D. R., & Izgorodina, E. I. (2013). Assessment of Kohn–Sham density functional theory and Møller–Plesset perturbation theory for ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(32), 13664-13675.
- [38] Lu, T., & Chen, F. (2012). Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), 580-592.
- [39] Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1), 33-38.
- [40] Endo, T., Sakaguchi, K., Higashihara, K., & Kimura, Y. (2019). Structure–Property Relationship for 1-Isopropyl-3-methylimidazolium-and 1-tert-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids: Thermal Properties, Densities, Viscosities, and Quantum Chemical Calculations. *Journal of Chemical & Engineering Data*.
- [41] Endo, T., & Nishikawa, K. (2008). Isomer populations in liquids for 1-isopropyl-3-methylimidazolium bromide and its iodide and their conformational changes accompanying the crystallizing and melting processes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(33), 7543-7550.
- [42] Singh, D. K., Rathke, B., Kiefer, J., & Materny, A. (2016). Molecular structure and interactions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(31), 6274-6286.
- [43] Brouillette, D., Irish, D. E., Taylor, N. J., Perron, G., Odziemkowski, M., & Desnoyers, J. E. (2002). Stable solvates in solution of lithium bis (trifluoromethylsulfone) imide in glymes and other aprotic solvents: Phase diagrams, crystallography and Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(24), 6063-6071.
- [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-propyl imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Chemical Sciences*, 129(6), 707-719.
- [45] Fumino, K., Wulf, A., & Ludwig, R. (2008). Starke, lokalisierte und gerichtete H-Brücken machen ionische Flüssigkeiten beweglicher. *Angewandte Chemie*, 120(45), 8859-8862.
- [46] 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.
- [47] Izgorodina, E. I., & MacFarlane, D. R. (2011). Nature of hydrogen bonding in charged hydrogen-bonded complexes and imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(49), 14659-14667.
- [48] Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., ... & Kjaergaard, H. G. (2011). Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and applied chemistry*, 83(8), 1637-1641.
- [49] Goldwasser, J., Murray, J. S., & Politzer, P. (1998). *The Molecular Electrostatic Potential: A Tool for Understanding and Predicting Molecular Interaction* (No. TR-105). NEW ORLEANS UNIV LA DEPT OF CHEMISTRY.
- [50] Talmaciu, M. M., Bodoki, E., & Oprean, R. (2016). Global chemical reactivity parameters for several chiral beta-blockers from the Density Functional Theory viewpoint. *Clujul Medical*, 89(4), 513.
- [51] Bader, R. F. W. (1990). Chem. Re V. 1991, 91, 893.(b) Bader, RFW Atoms in Molecules. *A Quantum Theory*.
- [52] Bilgili, S., Atac, A., & Bardak, F. (2020). Theoretical and experimental investigation of the spectroscopic features of and interionic interactions in 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 112468.
- [53] Ma, J., Yang, X., Wang, Y., & Wang, B. (2020). Electronic-level insight into the weak interactions of ion pairs in acetate anion-based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 303, 112668.

- [54] Koch, U., & Popelier, P. L. (1995). Characterization of CHO hydrogen bonds on the basis of the charge density. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(24), 9747-9754.
- [55] Popelier, P. L. A. (2000). On the full topology of the Laplacian of the electron density. *Coordination Chemistry Reviews*, 197(1), 169-189.
- [56] Gildeh, S. F. G., Roohi, H., Mehrdad, M., Rad-Moghadam, K., & Ghauri, K. (2020). Experimental and theoretical probing of the physicochemical properties of ionic liquids composed of [Bn-DBU]⁺ cation and various anions. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127226.
- [57] Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18(1), 9-15.
- [58] Bader, R. F. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5), 893-928.
- [59] Rozas, I., Alkorta, I., & Elguero, J. (2000). Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Journal of the American Chemical Society*, 122(45), 11154-11161.
- [60] Krishnan, R. B. J. S., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*, 72(1), 650-654.
- [61] Zhang, Y., & Maginn, E. J. (2012). The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(35), 12157-12164.
- [62] Grabowski, S. J., Sokalski, W. A., & Leszczynski, J. (2005). How Short Can the H⊖⊖⊖ H Intermolecular Contact Be? New Findings that Reveal the Covalent Nature of Extremely Strong Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(19), 4331-4341.
- [63] Emamian, S., Lu, T., Kruse, H., & Emamian, H. (2019). Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory. *Journal of computational chemistry*, 40(32), 2868-2881.
- [64] Alkorta, I., Rozas, I., & Elguero, J. (1998). Non-conventional hydrogen bonds. *Chemical Society Reviews*, 27(2), 163-170.
- [65] Guirgis, G. A., Klaboe, P., Shen, S., Powell, D. L., Gruodis, A., Aleksa, V., ... & Durig, J. R. (2003). Spectra and structure of silicon-containing compounds. XXXVI—Raman and infrared spectra, conformational stability, ab initio calculations and vibrational assignment of ethyldibromosilane. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(4), 322-336.
- [66] Pandey, D. K., Sanchora, P., Rana, D., Donfack, P., Materny, A., & Singh, D. K. (2019). Impact of water on the hydrogen bonding between halide-based ion-pairs investigated by Raman scattering and density functional theory calculations. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- [67] Sanchora, P., Pandey, D. K., Rana, D., Materny, A., & Singh, D. K. (2019). Impact of Size and Electronegativity of Halide Anions on Hydrogen Bonds and Properties of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*.
- [68] National Institute of Standards and Technology (NIST). (2018) "Precomputed Vibrational Scaling Factors."

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse s'intègre au Projet de Recherche de la Formation Universitaire nommé PRFU. Elle avait pour objectif la synthèse et la caractérisation thermiques, structurales et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques.

Dans une première partie, quatre liquides ioniques ont été synthétisés avec succès à partir des précurseurs non ioniques ; 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim], respectivement à savoir l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium [C_3mim^+][I⁻], l'iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C_3Dmim^+][I⁻], le bromure de 1-méthyl-3-isopropylimidazolium [iC_3mim^+][Br⁻] et le bromure de 1,2-diméthyl-3-isopropylimidazolium [iC_3Dmim^+][Br⁻]. La deuxième étape consiste à échanger les deux halogénures d'iodure et de bromure avec le contre-ion perfluoré Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻]. Les structures des ILs synthétisées ont été confirmées par la spectroscopie ¹H, ¹³C, ¹⁹F-RMN et IR.

Afin d'évaluer les résultats de l'analyse thermique de nos liquides ioniques déjà synthétisés, une étude des propriétés thermique a été effectuée pour contrôler les différents comportements thermiques dans chaque liquide ionique. On peut signaler que la stabilité thermique de nos liquides ioniques dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les liquides ioniques couplés avec le Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻] sont thermiquement les plus stables et engendrent les plus faibles interactions intermoléculaires induisant les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre : [IL] [NTf₂⁻] > [IL] [I⁻] > [IL] [Br⁻]. Parallèlement, la comparaison entre le liquide ionique protoné et méthylé montre une meilleure stabilité thermique pour le second. La présence d'un groupement méthyle en position C₂ influence considérablement le comportement thermique, c'est à dire, une méthylation au niveau du C₂ provoque une bonne distribution de la charge dans la structure du cation, par conséquent, une meilleure stabilité thermique. Cependant, le liquide ionique méthylé présente des températures de décompositions élevées, ce comportement étant attribués à de fortes interactions entre le cation et l'anion associé.

Afin de viser l'application de ces liquides ioniques synthétisés, on peut dire que le comportement thermique déjà observée dans les ILs à base bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻] les rend particulièrement intéressants pour une utilisation en tant que phase

stationnaire en chromatographie à phase gazeuse ou également comme électrolytes dans les batteries secondaires dans les hautes températures.

L'analyse par RMN a permis d'identifier ou de confirmer les deux changements structuraux effectués sur les deux précurseurs non-ionique ; 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim], à savoir la propylation en position N₃ et la méthylation en position C₍₂₎. Les résultats ont été discutés, principalement en termes des différents environnements électroniques et les déplacements chimiques à savoir les protons C₂-H, C_{4/5}-H en fonction des bandes déjà appariées dans les mesures FTIR/ATR et Raman, spécialement dans la gamme spectrale 2800-3500cm⁻¹. La corrélation entre les déplacements chimiques observés en RMN et l'apparition des bandes caractéristiques attribuables aux modes vibrationnels dans la FTIR/ATR et Raman sont très justifiables par les glissements chimiques des protons d'imidazolium (C₂-H, C_{4/5}-H) étant influencés principalement par leur densité électronique. Cette dernière méthode a fourni des informations plus intéressantes sur l'influence de la présence de liaisons hydrogène qui s'établissent entre le couple (cation-anion). On observe également que les déplacements des protons au niveau du cycle imidazolium et ceux dans les chaînes latérales de propyle ne sont pas identiques dans chaque anion. Cela indique que la distribution de charge globale au niveau des protons aromatiques est significativement altérée et indépendante de la position à laquelle les anions interagissent avec le cation.

Une étude des propriétés spectroscopiques vibrationnelles détaillée des ILs avec leurs précurseurs de départ a permis de mieux comprendre les interactions entre le cation et l'anion associé en utilisant la spectroscopie Raman et IR dans les gammes de nombres d'onde [45 à 3500 cm⁻¹] et [600 à 4000 cm⁻¹], respectivement. Les spectres ont permis de démêler les effets de :

- La méthylation de la position C₂ dans le cycle imidazolium.
- La conversion du composé neutre en une espèce ionique avec une chaîne latérale propyle.

Il ressortirait de ces mesures que la conversion chimique par propylation produit des changements significatifs dans les comportements spectraux vibrationnels, en particulier, le spectre Raman. Cela peut être attribué à l'activité Raman élevée des modes supplémentaires de flexion et d'étirement de la liaison C-H dans la chaîne latérale propyle. De plus, il a été constaté que la désactivation du site d'interaction prédominant en position C₂ avec un groupe méthyle supprimait la possibilité d'interactions de liaison hydrogène à cette position. Les deux

anions iodure et bromure interagissent alors avec les atomes d'hydrogène en positions C₄/C₅. Les spectres suggèrent que cette interaction est dû essentiellement à la formation d'une liaison hydrogène avec l'un des deux groupes C-H, ce qui a été démontré par la division d'une vibration d'étirement C_{4,5}-H initialement dégénérée en un pic décalé vers les hautes et basses fréquences. Autrement le décalage vers les hautes fréquences indique la formation d'une liaison hydrogène, tandis que le décalage vers les basses fréquences est le résultat de la redistribution de charge le long de la liaison C-H non liée à l'hydrogène. Par contre, l'alkylation d'un propyle en position N₂ n'affecte pas ces propriétés spectroscopiques vibrationnelles.

Une étude théorique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité sur les conformères des cations imidazolium et l'anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide a été réalisée au niveau B3LYP/6-31G**.

Expérimentalement, il a été constaté que la méthylation en position C₍₂₎ peut être démontrée dans le spectre IR au-dessous de 1700 cm⁻¹ par les deux bandes centrées à 844, 1571 cm⁻¹ et une seule bande intense centrée à 1516 cm⁻¹ dans le spectre Raman. De plus, nous avons observé un décalage vers les basses fréquences dans les modes d'étirement C₄/C₅-H dans les spectres IR, ceci suggérant des interactions plus fortes entre le cation et l'anion à travers ces positions dans le cas de l'IL méthyli. La comparaison entre les spectres Raman calculés et expérimentaux suggère l'existence de trois conformères du cation imidazolium dans chaque IL. Les géométries les plus stables des conformères ont été obtenues pour le cation imidazolium et l'anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

D'un point de vue structurale, cette étude également a permis la détermination des modes d'interactions vibrationnels, en particulier, la présence d'un méthyle -(CH₃)- en C₂ désactive totalement la position C₂---H. Grâce à des bandes affichées dans les régions à 2700-3200 cm⁻¹, nous avons pu sélectionner l'interaction souhaitée par l'anion envers le cation. En outre, le liquide ionique méthyli empêche de développer d'autres interactions via C₄---H et C₅---H.

Par ailleurs, l'étude préliminaire des géométries conformationnelles de cations isolés pour les ILs ; 1-méthyl-3-propylimidazolium [C₃mim⁺], et 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium [C₃Dmim⁺] et en paires d'ions pour les ILs ; 1-méthyl-3-isopropylimidazolium [iC₃mim⁺][Br⁻] et le bromure de 1,2-diméthyl-3-isopropylimidazolium [iC₃Dmim⁺][Br⁻] permet de vérifier la dépendance des phénomènes vibrationnels et structuraux apparaissant dans ces matériaux.

Théoriquement, la force de l'interaction entre les paires d'ions pour différents sites ainsi que l'énergie de liaison (E_{BE}) ont été déterminés et discutés.

Pour résumer, ces mesures spectroscopiques vibrationnelles comportent l'avantage de recueillir des informations spécifiques sur le mode d'interaction dans ces nouveaux matériaux. puisqu'il s'agit de contrôler de manière bien précise les différents paramètres inclus dans le type d'interaction entre les cations 1-méthyl-3-isopropylimidazolium, 1,2-diméthyl-3-isopropylimidazolium et les trois anions l'iodure [I⁻], le bromure [Br⁻] et le Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [NTf₂⁻] ainsi pour une bonne conception rationnelle.

Annexe

Contenu de l'annexe :

1. **Figure S1.** Géométries à l'état fondamental des paires d'ions $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{Br}^-]$ et $[\text{iC}_3\text{mim}^+][\text{NTf}_2^-]$.
2. **Figure S2.** Géométries de l'état fondamental des paires d'ions $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{Br}^-]$ et $[[\text{iC}_3\text{Dmim}^+][\text{NTf}_2^-]$.
3. **Figure S3.** l'ESP calculé par DFT de (a) $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$, (b) $[\text{iC}_3\text{Dmim}]$, (e) $[\text{NTf}_2^-]$ cation-anions.
4. **Figure S4.** Les spectres théoriques calculés par DFT Raman (panneau gauche) et IR (panneau droite) dans la région spectrale de 450 à 1700 cm^{-1} pour $[\text{iC}_3\text{mim}^+]$ Y et $[\text{iC}_3\text{Dmim}^+]$ Y (Y = $[\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$)
5. **Figure S5.** Les spectres théoriques calculés par DFT Raman (panneau gauche) et IR (panneau droite) dans la région spectrale de 2600-3300 cm^{-1} pour $[\text{iC}_3\text{mim}]$ Y et de 2850-3200 cm^{-1} pour $[\text{iC}_3\text{Dmim}]$ Y (Y = Br et NTf_2).
6. **Tableau S1.** Positions atomiques du conformère A du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.
7. **Tableau S2.** Positions atomiques du conformère B du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.
8. **Tableau S3.** Positions atomiques du conformère C du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.
9. **Tableau S4.** Positions atomiques du conformère A du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.
10. **Tableau S5.** Positions atomiques du conformère B du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.
11. **Tableau S6.** Positions atomiques du conformère C du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.
12. **Tableau S7.** Fréquences de vibration calculées (en cm^{-1}) et activités Raman (Å^4) des trois conformères de l'ion 1-méthyl 3-propyl imidazolium au niveau B3LYP / 6-31G **.
13. **Tableau S8.** Fréquences de vibration calculées (en cm^{-1}) et activités Raman (Å^4) des trois conformères de l'ion 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium au niveau B3LYP / 6-31G **.

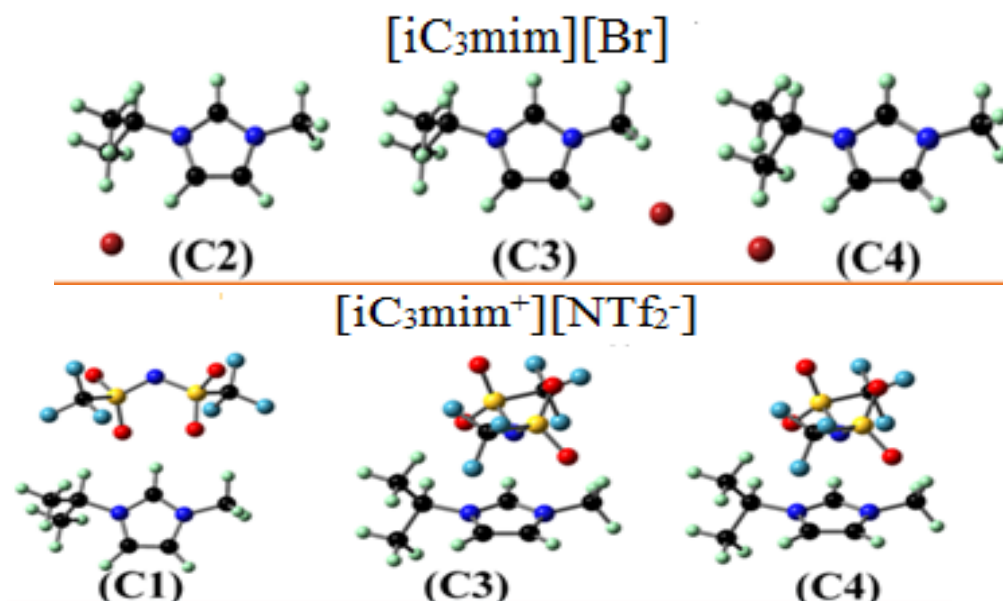


Figure S1. Géométries de l'état fondamental des paires d'ions $[iC_3mim^+][Br^-]$ et $[iC_3mim^+][NTf_2^-]$. Les structures les plus stables se trouvent dans le **chapitre 4.4** (résultats et discussions).

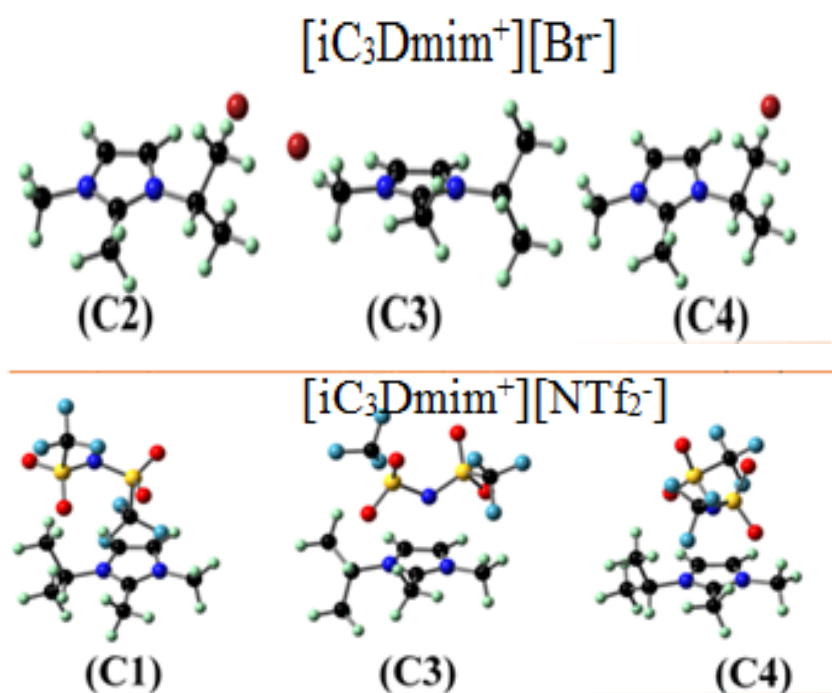


Figure S2. Géométries de l'état fondamental des paires d'ions $[iC_3Dmim^+][Br^-]$ et $[iC_3Dmim^+][NTf_2^-]$. Les structures les plus stables se trouvent dans le **chapitre 4.4** (résultats et discussions).

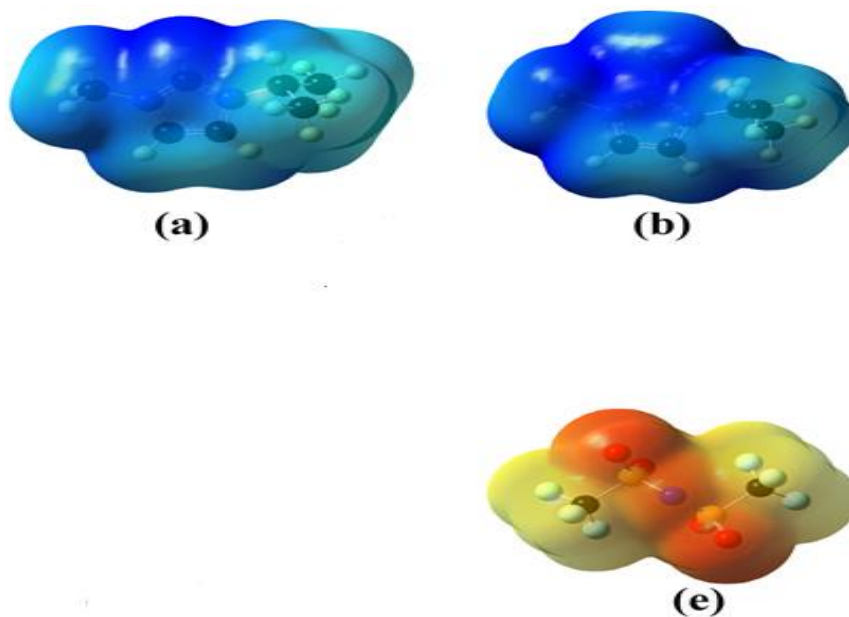


Figure S3. l'ESP calculé par DFT de (a) [iC₃mim⁺], (b) [iC₃Dmim⁺], (e) [NTf₂⁻].

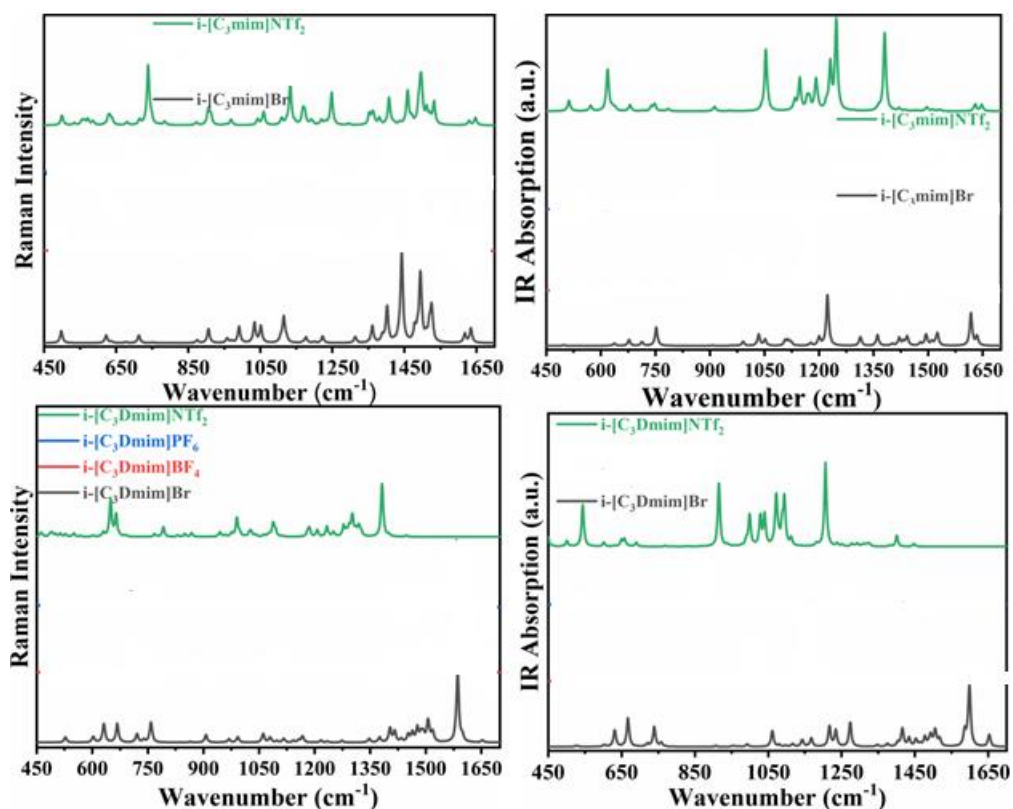


Figure S4. Les spectres théoriques calculés par DFT Raman (panneau gauche) et IR (panneau droite) dans la région spectrale de 450 à 1700 cm⁻¹ pour [iC₃mim] Y et [iC₃Dmim] Y (Y = [Br⁻] et [NTf₂⁻])

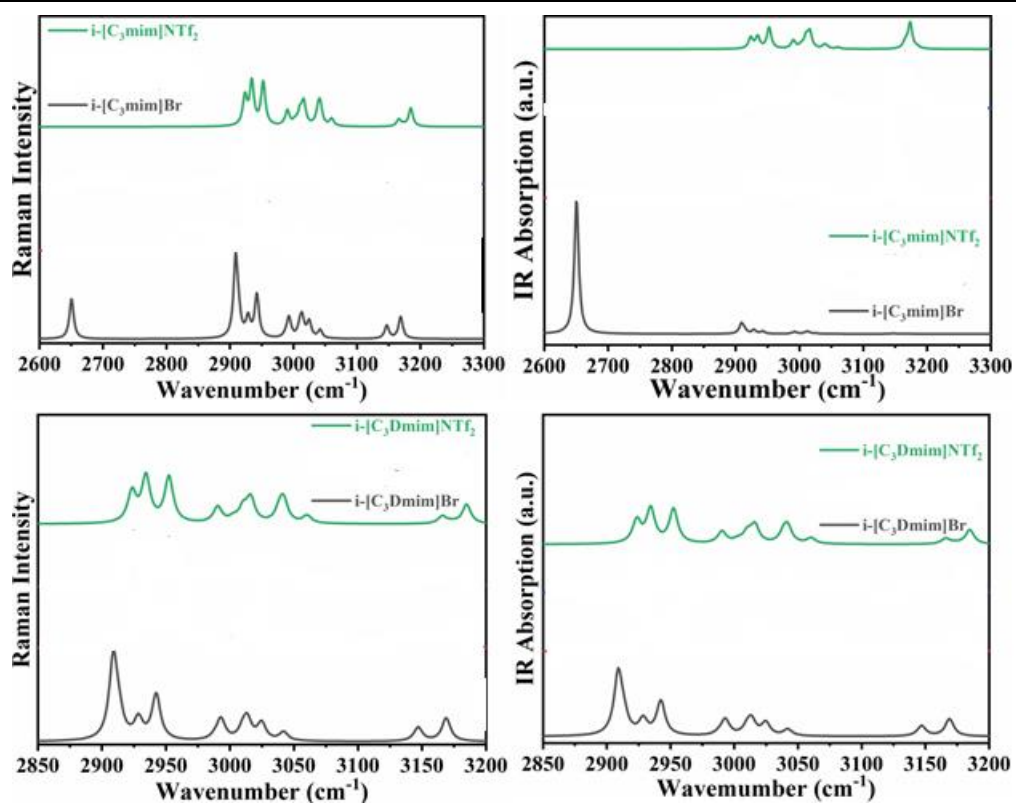


Figure S5. Les spectres théoriques calculés par DFT Raman (panneau gauche) et IR (panneau droite) dans la région spectrale de $2600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{iC}_3\text{mim}]^+$ Y et de $2850\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{iC}_3\text{Dmim}]^+$ Y (Y = $[\text{Br}^-]$ et $[\text{NTf}_2^-]$).

Table S1. Positions atomiques du conformère A du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.

C	1.7905886	1.1862613	-0.1343554
C	0.4650337	1.3611030	0.1323228
H	-0.1285487	2.2601838	0.1813964
H	2.5650636	1.9026757	-0.3589904
N	2.0427459	-0.1714290	-0.0663058
N	-0.0755787	0.1097937	0.3628514
C	0.8982258	-0.7986004	0.2348470
C	3.3483299	-0.8146467	-0.2710735
H	4.0549270	-0.4508586	0.4767363
H	3.2322601	-1.8928175	-0.1661656
H	3.7139814	-0.5848835	-1.2731340
C	-1.4991995	-0.1791941	0.6563898
C	-2.4009110	-0.0114362	-0.5704458
C	-3.8632781	-0.3101918	-0.2242166
H	-1.7982829	0.4908952	1.4673857
H	-1.5421737	-1.2010887	1.0412606
H	-2.3073369	1.0112640	-0.9541078
H	-2.0538096	-0.6818146	-1.3654050
H	-4.4918485	-0.1958862	-1.1101681
H	-4.2418663	0.3725181	0.5429951
H	-3.9874787	-1.3343971	0.1417908
H	0.7822057	-1.8641147	0.3597770

Table S2. Positions atomiques du conformère B du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.

C	1.6285887	1.0193013	-0.6376594
C	0.3540886	1.4253218	-0.3729846
H	-0.1772107	2.3131432	-0.6772917
H	2.4120689	1.4869558	-1.2130154
N	1.8101824	-0.1923444	0.0028661
N	-0.2261913	0.4589231	0.4274077
C	0.6739175	-0.5082323	0.6376469
C	3.0432591	-0.9920354	-0.0084564
H	3.8578514	-0.4108242	0.4266285
H	2.8868639	-1.8950380	0.5809483
H	3.2885097	-1.2671856	-1.0354999
C	-1.6217678	0.4713348	0.9304156
C	-2.6506592	0.1477222	-0.1586371
C	-2.5355125	-1.2632751	-0.7382496
H	-1.7913083	1.4620535	1.3590793
H	-1.6648845	-0.2568892	1.7445387
H	-3.6350935	0.2853224	0.3025676
H	-2.5833430	0.8970501	-0.9564864
H	-3.3195164	-1.4322051	-1.4802305
H	-2.6495349	-2.0267817	0.0388955
H	-1.5759982	-1.4249059	-1.2413700
H	0.5121715	-1.3975705	1.2268673

Table S3. Positions atomiques du conformère C du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.

C	1.5201786	1.2328536	0.1126139
C	0.2279825	1.2424681	0.5494925
H	-0.4076168	2.0615026	0.8456995
H	2.2184071	2.0401799	-0.0428186
N	1.8579182	-0.0864409	-0.1229166
N	-0.2059392	-0.0691551	0.5784036
C	0.7980535	-0.8524446	0.1652297
C	3.1625108	-0.5659534	-0.6012327
H	3.9415981	-0.2571809	0.0974703
H	3.1407443	-1.6535852	-0.6618105
H	3.3623094	-0.1503649	-1.5902706
C	-1.5642617	-0.5397710	0.9490135
C	-2.4912488	-0.7201949	-0.2586855
C	-2.8170430	0.5687956	-1.0167684
H	-1.9622161	0.1973742	1.6505806
H	-1.4362995	-1.4787425	1.4927176
H	-2.0566983	-1.4656950	-0.9360982
H	-3.4133780	-1.1654872	0.1318461
H	-3.5145822	0.3607907	-1.8317417
H	-1.9265279	1.0236067	-1.4630060
H	-3.2889801	1.3101187	-0.3629576
H	0.7623553	-1.9278648	0.0840025

Table S4. Positions atomiques du conformère A du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.

C	-0.3663182	-1.6465402	-0.2244124
C	-1.6866723	-1.5102790	0.0683032
H	-2.4507040	-2.2502506	0.2444516
H	0.2396510	-2.5291185	-0.3525011
N	0.1556455	-0.3723724	-0.3595659
N	-1.9552046	-0.1528697	0.1125706
C	-0.8211724	0.5304176	-0.1466764
C	1.5759664	-0.0725989	-0.6449377
C	2.4521391	-0.0911082	0.6125279
C	3.9190419	0.1919495	0.2742113
H	2.3596284	-1.0682971	1.1009659
H	2.0788174	0.6520273	1.3276146
H	1.6145613	0.8989972	-1.1425224
H	1.9128701	-0.8187821	-1.3695458
H	4.3236092	-0.5574562	-0.4134574
H	4.5266528	0.1712631	1.1817603
H	4.0438307	1.1769209	-0.1870093
C	-3.2728678	0.4357974	0.3887954
H	-3.2364526	1.0350304	1.3004180
H	-3.5973474	1.0502185	-0.4525133
H	-3.9843334	-0.3766628	0.5286560
C	-0.6821285	2.0114698	-0.2165669
H	-1.5482074	2.5014065	0.2290529

H	-0.6009020	2.3498389	-1.2557497
H	0.2073104	2.3469108	0.3218808

Table S5. Positions atomiques du conformère B du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.

C	-0.0626496	-1.5239181	0.5501112
C	-1.3456611	-1.5860359	0.1050418
H	-1.9960989	-2.4298903	-0.0603148
H	0.6195792	-2.3048274	0.8442664
N	0.2957829	-0.1874664	0.5862376
N	-1.7559552	-0.2859987	-0.1285230
C	-0.7473252	0.5588934	0.1701724
C	1.6362233	0.3140360	0.9723448
C	2.5393476	0.6268031	-0.2278132
C	2.9000770	-0.5935828	-1.0785839
H	3.4499750	1.0765000	0.1840152
H	2.0705868	1.4019503	-0.8456813
H	2.0785147	-0.4637254	1.5990519
H	1.4893976	1.1938150	1.6031984
H	3.3944089	-1.3637987	-0.4768643
H	3.5883055	-0.3098297	-1.8785060
H	2.0200467	-1.0423261	-1.5505160
C	-3.0879664	0.1089221	-0.6042092
H	-3.6511834	0.5898303	0.1984889
H	-2.9959593	0.7867826	-1.4538511
H	-3.6161129	-0.7882999	-0.9237345
C	-0.7976924	2.0411934	0.0378000
H	-0.6121389	2.3518338	-0.9969516
H	-0.0464719	2.5160011	0.6700388
H	-1.7777622	2.4223729	0.3341742

Table S6. Positions atomiques du conformère C du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium: chaque ligne rapporte le symbole chimique et les trois coordonnées en Å.

C	-0.2023978	-1.6826891	-0.1545385
C	-1.4861416	-1.5128049	0.2569802
H	-2.2171958	-2.2269815	0.6004247
H	0.3968418	-2.5749461	-0.2391746
N	0.2859661	-0.4338094	-0.4973541
N	-1.7674179	-0.1607202	0.1640523
C	-0.6768488	0.4872299	-0.2961743
C	1.6599779	-0.1845401	-0.9919000
C	2.7299637	-0.3429543	0.0952395
C	2.6378985	0.6744220	1.2343476
H	3.6966904	-0.2496587	-0.4123565
H	2.6953518	-1.3644304	0.4923062
H	1.6736593	0.8225084	-1.4131586
H	1.8278586	-0.8864626	-1.8129705
H	2.7238155	1.7009954	0.8617627
H	3.4508014	0.5181785	1.9475059
H	1.6995838	0.5853306	1.7928572

C	-3.0578144	0.4535388	0.5081802
H	-2.9340181	1.1623792	1.3288383
H	-3.4814101	0.9561903	-0.3628535
H	-3.7356219	-0.3383126	0.8233473
C	-0.5701582	1.9506340	-0.5538093
H	0.2707704	2.3850716	-0.0069570
H	-1.4779389	2.4633495	-0.2358868
H	-0.4259014	2.1514780	-1.6205247

Table S7. Fréquences de vibration calculées (en cm^{-1}) et activités Raman (\AA^4) des trois conformères du cation 1-méthyl 3-propyl imidazolium au niveau B3LYP / 6-31G **.

Conf A		Conf B		Conf C	
Frequency	Raman activity	Frequency	Raman activity	Frequency	Raman activity
37	1.25	43	2.61	32	2.59
75	0.25	75	1.03	85	0.59
88	0.09	82	0.46	91	0.91
106	2.02	141	0.87	132	0.89
223	0.95	217	0.64	213	0.65
238	0.11	249	0.14	255	0.50
274	0.79	273	1.25	268	1.25
302	0.50	315	0.93	329	0.60
355	3.04	418	0.38	414	0.55
420	1.12	444	1.72	443	1.12
627	3.54	597	4.72	594	5.24
635	0.40	633	0.29	633	0.40
667	1.43	660	0.37	659	0.60
739	1.74	695	2.33	700	1.97
750	1.08	750	1.08	746	1.24
759	0.21	801	0.65	801	0.52
831	0.57	832	0.88	829	0.53
871	0.13	867	5.68	865	4.53
890	0.06	872	1.40	869	2.89
911	5.06	912	1.21	910	1.41
1035	5.04	1026	3.62	1026	3.51
1039	7.77	1039	7.22	1039	6.47
1046	5.80	1058	5.12	1062	5.12
1104	3.39	1107	3.83	1103	3.41
1127	5.37	1110	0.81	1107	2.33
1131	3.89	1132	3.08	1132	3.85
1150	1.80	1137	1.97	1143	3.15
1154	0.98	1153	1.17	1152	1.19
1183	2.13	1177	1.62	1179	1.59
1255	1.04	1247	4.96	1246	2.69
1308	4.88	1302	10.95	1305	7.25
1328	6.11	1313	3.26	1312	3.26
1338	8.15	1351	29.08	1357	30.46
1355	32.13	1386	0.47	1387	1.33
1403	4.45	1395	3.61	1389	11.09
1427	11.27	1426	13.29	1425	8.12
1438	4.32	1438	3.70	1440	4.32
1448	18.94	1450	21.07	1449	20.78

1469	14.10	1469	14.43	1466	12.40
1492	15.76	1493	17.99	1492	15.97
1501	29.64	1494	15.22	1494	18.29
1509	4.67	1507	16.27	1503	15.60
1515	17.41	1515	7.68	1517	5.91
1519	18.28	1520	7.86	1519	18.43
1526	3.98	1521	19.88	1523	13.67
1610	2.58	1609	2.01	1608	2.08
1619	3.23	1618	3.36	1617	2.61
3049	135.77	3048	132.94	3049	174.93
3057	47.15	3057	53.61	3053	13.64
3086	145.11	3086	148.41	3085	145.47
3086	89.93	3086	74.93	3088	81.70
3089	76.43	3096	138.23	3097	129.73
3126	18.17	3119	12.27	3122	13.37
3143	34.09	3139	88.62	3139	90.03
3146	93.39	3143	51.45	3147	45.51
3172	73.15	3172	71.70	3172	71.37
3189	48.97	3189	47.97	3188	48.85
3297	44.09	3297	43.86	3298	44.26
3303	21.33	3303	19.66	3301	26.40
3314	103.68	3314	104.11	3316	93.61

Table S8. Fréquences de vibration calculées (en cm^{-1}) et activités Raman (\AA) des trois conformères du cation 1,2-diméthyl 3-propyl imidazolium au niveau B3LYP / 6-31G **.

Conf A		Conf B		Conf C	
Frequency	Raman activity	Frequency	Raman activity	Frequency	Raman activity
62	1.15	50	2.01	56	0.09
79	0.21	64	0.09	61	1.68
84	0.92	81	1.27	82	1.21
90	0.52	117	0.50	91	0.75
128	0.13	128	0.33	141	0.04
192	0.84	192	0.44	189	0.35
234	0.05	253	0.55	249	0.26
268	1.62	267	1.44	266	1.68
287	0.97	279	1.33	276	1.20
301	0.30	290	0.40	308	0.55
310	0.52	355	0.21	331	1.10
370	3.36	443	1.34	433	1.30
487	0.14	481	0.05	494	0.60
610	2.39	583	3.39	580	2.88
639	1.26	635	0.88	638	0.77
683	0.92	681	0.95	678	0.50
725	11.48	703	7.66	708	4.31
751	1.95	733	7.08	730	11.09
759	1.36	752	1.64	757	1.46
765	1.87	810	1.56	812	1.20
859	0.21	857	0.96	862	1.14
889	0.12	867	5.96	869	5.35
909	5.21	909	1.54	909	1.53
979	6.03	975	5.40	976	5.84
1040	5.79	1042	4.12	1047	2.92

1059	1.37	1059	1.49	1060	0.86
1069	3.14	1070	2.16	1064	2.94
1093	0.72	1090	1.44	1092	1.16
1127	5.05	1106	1.19	1116	2.52
1129	3.68	1123	3.85	1128	2.25
1149	0.78	1148	1.37	1142	1.51
1150	1.54	1150	1.34	1149	1.46
1225	0.28	1213	1.27	1213	1.90
1261	1.19	1257	0.65	1259	0.73
1292	1.16	1300	2.32	1296	1.58
1332	7.39	1310	7.12	1313	13.22
1338	5.14	1363	23.82	1358	23.17
1363	28.06	1386	1.02	1387	0.66
1404	3.07	1391	7.59	1390	1.23
1419	6.10	1412	8.16	1422	7.05
1437	8.47	1435	12.36	1433	12.07
1438	7.13	1440	3.87	1439	3.10
1462	9.69	1460	9.86	1459	10.55
1484	11.78	1476	17.38	1483	16.90
1488	20.73	1484	16.29	1491	17.69
1503	37.58	1498	16.96	1497	20.99
1506	6.47	1499	10.68	1504	17.39
1509	2.64	1510	24.39	1508	10.01
1514	24.95	1512	8.39	1514	3.53
1516	3.24	1517	4.71	1517	6.76
1524	2.64	1521	6.87	1520	12.89
1545	60.86	1543	57.81	1543	57.07
1573	3.13	1570	3.79	1572	2.66
1630	1.16	1627	0.68	1630	0.96
3049	121.30	3051	150.70	3047	120.24
3056	55.29	3056	12.30	3058	55.82
3063	144.76	3060	162.60	3066	138.05
3083	125.02	3082	121.25	3084	123.55
3085	85.87	3088	84.58	3088	79.21
3092	66.51	3098	119.41	3096	145.09
3125	21.01	3123	11.08	3117	9.52
3133	68.40	3132	74.39	3133	64.63
3143	92.23	3139	86.53	3138	93.39
3145	23.91	3144	41.71	3149	32.19
3167	59.50	3165	62.55	3167	53.75
3172	41.23	3168	27.71	3174	45.97
3190	52.47	3189	49.37	3189	51.96
3299	46.26	3300	47.42	3301	43.57
3317	98.79	3318	91.53	3318	98.45

Résumé de la thèse

Les liquides ioniques, une nouvelle classe de matériaux apparue au vingt et unième siècle, prometteurs dans nombreuses applications. Leurs propriétés configurables et très prometteuses pour une chimie plus durable. Ces nouveaux matériaux ont suscité un intérêt spectaculaire auprès de la communauté scientifique internationale, néanmoins, très peu de laboratoires algériens travaillent sur ces nouveaux matériaux.

Ce doctorat a été en relation directe avec un projet de Recherche Formation Universitaire nommé PRFU. L'objectif de cette thèse est de parvenir à une compréhension approfondie des propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques à base 1-méthyl-3-alkylimidazolium. Dans une partie purement synthétique, une série de huit liquides ioniques ont été synthétisés avec succès à partir des précurseurs non ioniques ; 1-méthylimidazole [1-mim]. Les structures des ILs synthétisées ont été confirmées par spectroscopie ^1H , ^{13}C - ^{19}F RMN et IR.

Afin d'évaluer les résultats de l'analyse thermique de nos liquides ioniques déjà synthétisés, une étude des propriétés thermiques a été effectuée pour contrôler les différents comportements thermiques dans chaque liquide ionique. Les résultats montrent que la stabilité thermique de nos liquides ioniques dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les liquides ioniques couplés avec le Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $[\text{NTf}_2^-]$ sont thermiquement les plus stables et engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $[\text{NTf}_2^-] > [\text{I}^-] > [\text{Br}^-]$.

L'analyse des propriétés structurales par RMN nous a permis d'identifier les changements structuraux (propylation en position N_3 et la méthylation en position $\text{C}_{(2)}$) effectués sur les deux précurseurs non-ionique ; 1-méthylimidazole [1-mim] et 1,2-diméthylimidazole [1,2-Dmim]. Les résultats ont été discutés principalement en termes des différents environnements électroniques, les glissements chimiques et les déplacements chimiques à savoir les protons d'imidazolium $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_{4/5}\text{-H}$ en fonction des bandes déjà appariées dans les mesures FTIR/ATR et Raman, spécialement dans la gamme spectrale $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière méthode a fourni des informations les plus intéressantes sur l'influence de la présence de liaisons hydrogène qui s'établissent entre le couple (cation-anion).

Une étude des propriétés spectroscopiques vibrationnelles détaillée des ILs avec leurs précurseurs de départ a permis de mieux comprendre les interactions entre le cation et l'anion associé en utilisant la spectroscopie Raman et IR dans les gammes de nombres d'onde $[45\text{ à }3500\text{ cm}^{-1}]$ et $[600\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}]$, respectivement.

Une dernière partie est consacrée à l'étude conformationnelle et spectroscopiques théorique en combinant une approche expérimentale et une approche numérique.

Mots-clés: Liquides Ioniques(ILs); 1-méthyl-3-alkylimidazolium; Méthylation; DSC; FTIR/ATR et Raman; Propriétés Thermiques; Spectroscopie Vibrationnelles.

Summary of the thesis

Ionic liquids, a new class of materials that appeared in the twenty-first century, showing promise in many applications. Their configurable and very promising properties for a more sustainable chemistry. These new materials have aroused spectacular interest from the international scientific community, nevertheless, very few Algerian laboratories are working on these new materials.

This doctorate was directly related to a University Training Research project named PRFU. The objective of this thesis is to gain a deep understanding of the thermal, structural and vibrational spectroscopic properties of 1-methyl-3-alkylimidazolium based ionic liquids. In a purely synthetic part, a series of eight ionic liquids have been successfully synthesized from the nonionic precursors; 1-methylimidazole [1-mim]. The structures of the synthesized ILs were confirmed by ^1H , ^{13}C , ^{19}F -NMR and IR spectroscopy.

In order to evaluate the results of the thermal analysis of our already synthesized ionic liquids, a study of thermal properties was carried out to control the different thermal behaviors in each ionic liquid. The results show that the thermal stability of our ionic liquids depends primarily on the structure of the anion. Thus, ionic liquids coupled with Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide $[\text{NTf}_2^-]$ are thermally the most stable and generating the weakest intermolecular interactions induce the highest decomposition temperatures, with the order: $[\text{NTf}_2^-] > [\text{I}^-] > [\text{Br}^-]$.

Analysis of the structural properties by NMR allowed us to identify the structural changes (propylation in the N_3 position and methylation in the $\text{C}_{(2)}$ position) carried out on the two nonionic precursors; 1-methylimidazole [1-mim] and 1,2-dimethylimidazole [1,2-Dmim]. The results were discussed mainly in terms of the different electronic environments, chemical shifts and chemical shifts namely the $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_{4/5}\text{-H}$ imidazolium protons as a function of the bands already paired in the FTIR / ATR and Raman measurements, especially in the spectral range $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. This latter method has provided the most interesting information on the influence of the presence of hydrogen bonds which are established between the couple (cation-anion). A study of the detailed vibrational spectroscopic properties of ILs with their starting precursors has made it possible to better understand the interactions between the cation and the associated anion using Raman and IR spectroscopy in the wavenumber ranges $[45\text{ to }3500\text{ cm}^{-1}]$ and $[600\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}]$, respectively. A final part is devoted to the conformational and theoretical spectroscopic study by combining an experimental approach and a numerical approach.

Keywords: Ionic Liquids (ILs); 1-methyl-3-alkylimidazolium; Methylation; DSC; FTIR / ATR and Raman; Thermal Properties; Vibrational Spectroscopy.

ملخص الأطروحة

السوائل الأيونية ، فئة جديدة من المواد ظهرت في القرن الحادي والعشرين ، ضرورية وفعالة في العديد من التطبيقات. خصائصها القابلة للتكوين والواعدة للغاية لكيمياء أكثر استدامة. أثارت هذه المواد الجديدة اهتماماً مدهلاً من المجتمع العلمي الدولي، ومع ذلك، هناك عدد قليل جداً من المختبرات الجزائرية التي تعمل على هذه المواد الجديدة.

موضوع هذه الدكتوراه مرتبط مباشرة بمشروع بحثي للتدريب الجامعي يسمى PRFU. الهدف من هذه الأطروحة هو اكتشاف فهم عميق للخصائص الطيفية الحرارية والهيكلية والاهتزازية للسوائل الأيونية القائمة على 1-ميثيل-3-ألكليميدازوليوم. في جزء تركيبي بحت ، تم تصنيع سلسلة من ثمانية سوائل أيونية بنجاح من السلانف غير الأيونية ؛ 1-ميثيلميديازول [1-ميم]. وقد تم تأكيد هياكل السوائل الأيونية المركبة بواسطة تحليل نتائج الرنين المغناطيسي النووي والتحليل الطيفي (^1H و ^{13}C و ^{19}F و IR). من أجل تقييم نتائج التحليل الحراري للسوائل الأيونية المركبة بالفعل ، تم إجراء دراسة للخصائص الحرارية للتحكم في السلوكيات الحرارية المختلفة في كل سائل أيوني. تظهر النتائج أن الثبات الحراري لسوائلنا الأيونية يعتمد بشكل أساسي على بنية الأنيون. وبالتالي ، فإن السوائل الأيونية المقترنة بـ ثنائي (ثلاثي فلورو ميثيل سلفونيل) إيميد $[\text{NTf}_2^-]$ هي الأكثر ثباتاً حرارياً وتولد أضعف تفاعلات بين الجزيئات تؤدي إلى أعلى درجات حرارة التحلل ، حسب الترتيب التالي: $[\text{Br}^-] > [\text{I}^-] > [\text{NTf}_2^-]$. سمح لنا تحليل الخصائص الهيكلية بواسطة الرنين المغناطيسي النووي بتحديد التغييرات الهيكلية (البروبيليشن في الموضع N3 والمثيلة في الموضع C2) التي أجريت على السلانف غير الأيونية ؛ 1-ميثيل إيميدازول [1-mim] و 1،2-ثنائي ميثيل إيميدازول [1,2-Dmim]. تمت مناقشة النتائج بشكل أساسي من حيث البيئات الإلكترونية المختلفة والتحويلات الكيميائية والتحويلات الكيميائية وهي بروتونات إيميدازوليوم $\text{C}_2\text{-H}$ و $\text{C}_{4/5}\text{-H}$ كدالة للنطاقات المقترنة بالفعل في قياسات ما فوق الحمراء FTIR / ATR و Raman. خاصة في النطاق الطيفي 2800-3600 سم⁻¹.

قدمت هذه الطريقة الأخيرة أكثر المعلومات إثارة للاهتمام حول تأثير وجود الروابط الهيدروجينية التي تنشأ بين الزوجين (الكاتيون-الأنيون). مكنت دراسة الخصائص الطيفية التفصيلية للاهتزازات للسوائل الأيونية مع سلانفها الأولية من فهم التفاعلات بين الكاتيون والأنيون المرتبط بشكل أفضل باستخدام مطيافية Raman و IR في نطاقات العدد الموجي [45 إلى 3500 سم⁻¹] و [600 إلى 4000 سم⁻¹] على التوالي. تم تخصيص جزء أخير للدراسة الطيفية التوافقية والنظرية من خلال الجمع بين النهج التجريبي والنهج العددي.

الكلمات المفتاحية: السوائل الأيونية ؛ 1-ميثيل-3-ألكليميدازوليوم ؛ مثيلة. DSC ؛ FTIR / ATR ورامان ؛ الخصائص الحرارية ، التحليل الطيفي الاهتزازي.