

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de
Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par :

OUADFEUL Abdelfatah

Thème

Liquides ioniques : structure et dynamique

Soutenu le 8/11 /2020 devant le jury composé de :

Mme. GHEMMIT Naima	M.C.A	FS/U.M.B.B	Présidente
Mme. KORICHE Nesrine	M.C.B	FS/U.M.B.B	Examinatrice
Mme. BOUDIEB Naima	M.C.B	FS/U.M.B.B	Promotrice

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein de l'université M'hamed Bougara de Boumerdès. Il a été dirigé par Madame **Naima BOUDIEB**, Maître de conférences B à l'Université de **FS/UMBB - Boumerdès** laquelle j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'elle m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame **Naima GHEMMIT**, Maître de conférences A à l'Université de **FS/UMBB - Boumerdès**, pour nous avoir honoré de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie vivement Madame **Nessrine KORICHE**, Maître de conférences B à l'Université de **FS/UMBB - Boumerdès**, qui nous a honoré d'examiner ce mémoire.*

Que mes remerciements s'adressent aussi à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

DEDICACES

*A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi,
A ma chère sœur,
A tous ceux qui me sont chers.*

Résumé : Les liquides ioniques sont des sujets d'intérêt actuel intense au sein de la communauté de la chimie. Ce travail présente une recherche bibliographique sur les liquides ioniques, Ces derniers sont des sels ayant une température de fusion inférieure à 100°C, Ils sont généralement formés par des cations organiques volumineux et des anions organiques ou inorganiques, Il possède de nombreuses propriétés chimiques et physiques. Parmi ces propriétés, on peut citer leur stabilité thermique, leur pression de vapeur négligeable et leur inflammabilité. Ces propriétés peuvent varier selon la structure et la nature de leurs cations et anions correspondants et leur synthèse est généralement réalisée en deux étapes (réaction de quaternisation et la réaction d'échange d'anions), Ils sont utilisés dans plusieurs domaines (électrochimie, synthèse organique, catalyse, techniques séparatives, ...).

Abstract: Ionic liquids are a topic of intense current interest within the chemistry community. This work presents a bibliographical research on this liquid, Ionic liquids are salts with a melting temperature below 100 ° C. They are generally formed by bulky organic cations and organic or inorganic anions its first appearance was in the middle of the 19th century, It has many chemical and physical properties. Among these properties, there may be mentioned their thermal stability, their negligible vapor pressure and their non-flammability, these properties can vary according to the structure and the nature of their corresponding cations and anions and their synthesis is generally carried out in two stages (quaternization reaction and the anion exchange reaction), They are used in several fields (electrochemistry, synthesis organic and catalysis, separation techniques, ...).

ملخص: السوائل الأيونية هي موضوع بحث واهتمام شديد في الوقت الحالي في مجال الكيمياء. يقدم هذا العمل بحثاً نظرياً عن هذه السوائل، السوائل الأيونية هي عبارة عن أملاح ذات درجة انصهار أقل من 100 درجة مئوية، وتتكون بشكل عام من الكاتيونات العضوية الضخمة والأنيونات العضوية أو غير العضوية. لها العديد من الخصائص الكيميائية والفيزيائية. من بين هذه الخصائص، يمكن ذكر توازنها الحراري وضغط بخارها الضئيل وعدم قابليتها للاشتعال. يمكن أن تختلف هذه الخصائص وفقاً لبنية وطبيعة الكاتيونات والأنيونات المقابلة ويتم تركيبها بشكل عام على مرحلتين (تفاعل رباعي وتفاعل تبادل الأنيون) ، يتم استخدامها في عدة مجالات (الكهروكيمياء ، الصناعة العضوية والحفز ، تقنيات الفصل،...).

Chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques

Figure I.1: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques.....	3
Figure I.2 : Schéma représentatif de l'imidazolium.....	5
Figure I.3 : Influence de la fraction molaire ($\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$, $\text{Br}^-/\text{AlBr}_3$) sur la densité de [EMIM/tetrahaloaluminate] à ($T=60^\circ\text{C}$).....	8

Chapitre II. Synthèse, Structure et dynamique

Figure II.1 : Différentes voies de synthèse des sels ioniques.....	13
Figure II.2 : Exemple de classes de cations des liquides ioniques.....	18
Figure II.3 : Quelques exemples d'anions.....	18
Figure II.4: Intensité q ($2 < n < 10$) mesuré en rayons-X (a), Zoom sur la région des petits Q , avec la position des pics fittés avec une fonction gaussienne (b).	20
Figure II.5 : a) Tracé de DSC du LI [Chmim] $^+$. L'échantillon est refroidi à une vitesse de 2mk/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360 K (tracé en gras). b) Tracé de DSC du LI, l'échantillon est refroidi à une vitesse de 1mk/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360K (tracé en gras).....	21

Chapitre III : Applications et Techniques

Figure III.1 : Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie.....	22
Figure III.2 : Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET.....	23
Figure III.3 : Présentation schématique du spectromètre à trois axes.....	33
Figure III.4 : Présentation schématique d'un spectromètre à temps de vol simple.....	35
Figure III.5 : Schéma typique de diffraction des rayons X.....	36
Figure III.6 : Principe d'une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles.....	37
Figure III.7 : Schéma de la DSC expliquer a et b.....	39

Liste des tableaux

Tableau I.1. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.....	5
Tableau I.2: Températures de fusion de quelques liquides ioniques.....	7
Tableau I.3: Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température.....	9
ambiante.	

Liste des Abréviations et symboles

LI :	Liquides ioniques.
RMN :	résonance magnétique nucléaire.
BMIM SCN :	1-butyl-3-méthylimidazolium.
C4MIM SCN :	1-butyl-3-méthylimidazolium.
HMIM :	1-méthyl-imidazolium
EMIM :	1-éthyl-3-méthylimidazolium
OMIM :	1-octyl-3-méthylimidazolium
DMIM :	1-décyl-3-méthylimidazolium
BBIM :	1,3-dibutylimidazolium
BMMIM :	1-butyl-2,3diméthylimidazolium
PF_6^- :	anion Hexafluorophosphate
NTf_2^- :	anion bis(trifluoromethanesulfonyl) imide
BF_4^- :	anion Tetrafluoroborate
TFSI^- :	Bistriflimide ou (bis(trifluoromethane)sulfonimide)
BF_4^- :	Tetrafluoroborate
SbF_6^- :	Hexafluoro antimonate
Tf^- :	trifluoromethanesulfonate
eFAP	tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate
CF_3SO_3^-	trifluoromethanesulfonate
Cl^-	ion chlorure
Br^-	ion bromure
I^-	ion iodure
SO_4^-	ion sulfate

NO_3^- :	ion nitrate
S.m^{-1} :	siemens par mètre.
V :	Volt
ppm :	Partie par million
keV :	Kilo-electronvolts
VTF :	Vogel-Tammann-Fulcher
UE :	Union européenne
GES :	Gaz à effet de serre
MALDI-MS :	Désorption-ionisation laser assistée par matrice (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation)
ESI-MS :	L'ionisation par électronébuliseur (Electrospray Ionization)
API-IL :	Active pharmaceutical ingredient ionic liquids
DSC :	Differential scanning calorimetry
ATD :	Analyse thermique différentielle
QENS :	Quasielastic neutron scattering
INS :	Inelastic neutron scattering
SAXS :	Small Angle X-ray Scattering
IONMET :	New ionic Liquids solvent Technology to Transform Metal Finishing Products and Process.

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	III
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Liste des Abréviations et symboles.....	VI
Introduction	1
I. Généralités sur les liquides ioniques.....	3
1. Définition.....	3
2. Historique.....	3
3. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	5
4. Propriétés uniques des liquides ioniques.....	6
4.1. Propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques.....	6
4.1.1 Point de fusion.....	7
4.1.2 Densité.....	8
4.1.3 Viscosité.....	9
4.1.4 Solubilité.....	10
4.1.5 Polarité.....	10
4.1.6 Stabilité thermique.....	11
4.1.7 Toxicité et dangerosité.....	11
4.2. Propriété électrochimique des liquides ioniques.....	11
4.2.1. Conductivité.....	11
4.2.2. Stabilité électrochimique.....	12
II. Synthèse, Structure et dynamique.....	13
1. Synthèse.....	13

2.	Purification des liquides ioniques.....	16
3.	Structure et dynamique.....	17
3.1.	Structure des liquides ionique.....	17
3.2.	Dynamique des Liquides Ioniques.....	19
III.	Application et Techniques.....	22
1.	Application des liquides ioniques.....	22
1.1.	Applications électrochimiques.....	23
1.2.	Applications en synthèse organique et en catalyse.....	24
1.3.	Applications dans le domaine des procédés de séparation.....	25
1.4.	Applications des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre.....	27
1.5.	Application des liquides ioniques dans d'autre domaine.....	28
2.	Techniques d'analyse des liquides ioniques.....	29
2.1.	Diffusion de neutrons.....	30
2.1.1.	Principes généraux de la diffusion neutronique.....	31
2.1.2.	Méthodes et instruments de diffusion des neutrons.....	32
2.2.	Les rayons-X.....	35
2.2.1.	Diffraction des rayons X sur les systèmes liquides.....	35
2.2.2.	Instrumentation.....	36
2.3.	Calorimétrie.....	37
2.3.1.	Principe de la DSC.....	38
2.3.2.	Description de l'appareillage.....	38
	Conclusion	40
	Références bibliographiques.....	42

Introduction

Les activités humaines ont considérablement augmenté le rejet de divers polluants dans l'environnement, dont certains sont non seulement toxiques pour les animaux et les plantes, mais aussi pour les humains. Ces activités comprennent notamment les industries agroalimentaires, métallurgiques, minières, pharmaceutiques, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, les teintureries, les papeteries... Le développement des transports et l'utilisation massive de produits phytosanitaires en agriculture sont également devenus une source importante de pollution de l'environnement. Parmi les rejets introduits, les métaux lourds occupent une place non négligeable.

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

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

Les liquides ioniques sont des sels présentent de nombreux avantages pratiques et sont donc très utilisés, Leurs propriétés uniques révélées par des études fondamentales ont attiré l'attention non seulement des chercheurs mais également des industriels. Dans le chapitre I, nous apprendrons à connaître ce liquide ionique avec un aperçu sur l'histoire et quelques propriétés de ces liquides.

La synthèse des liquides ioniques est un domaine extrêmement vaste compte tenu de la grande variété de sels potentiellement accessibles. De ce fait, certaines méthodes de synthèse restent particulières notamment pour la préparation de liquides ioniques à tâche spécifique. La synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes,

C'est ce que nous apprendrons dans le chapitre II avec un aperçu sur la structure et dynamique de ces liquides.

Le chapitre III a pour objectif principal d'introduire les différentes applications dans divers domaines et techniques expérimentales et numériques, nous avons étudié la diffraction des neutrons et des rayons X qui sont utilisés pour mesurer la structure de LI. Et pour certaines propriétés thermodynamiques il y a la calorimétrie différentielle.

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

Chapitre I

Généralités sur les liquides ioniques

Chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques

1. Définition

Les liquides ioniques ont des noms différents, parmi lesquelles, on peut citer : « sels fondus à basse température », « sels fondus », « liquides ioniques », « liquides ioniques à basse température », et plus récemment « liquides ioniques à température ambiante » [1].

C'est un composé tout ionique avec un point de fusion inférieur à 100 °C. Idéalement, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible (non mesurable), cette propriété non volatile offre des avantages absolus pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition à des vapeurs incontrôlées. Ils offrent une forte capacité de solvation car c'est un milieu non coordinant qui peut dissoudre de nombreux solutés organiques et inorganiques. Toutes ces caractéristiques en font le support privilégié pour le développement de la chimie verte.

2. Historique

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (figure I.1). L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels [2].

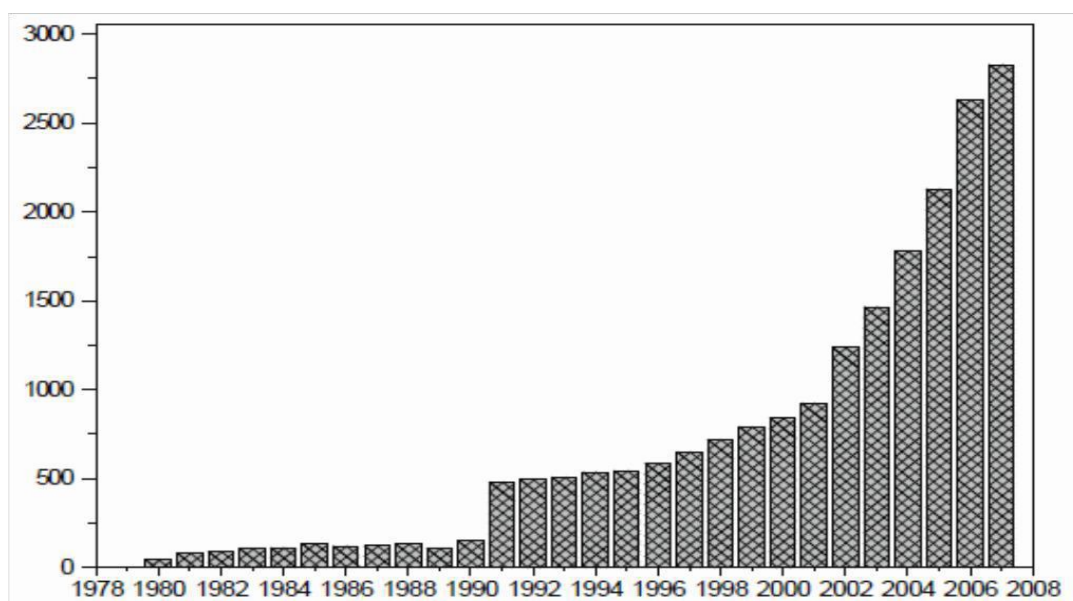
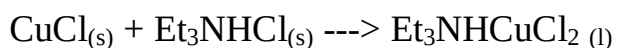


Figure I.1: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques

La description du premier liquide ionique remonte au milieu du 19ème siècle. Dans la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorure de méthyle catalysée par l'acide de Lewis AlCl_3 , la deuxième phase est apparue comme une "huile rouge". La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. J. Atwood à l'Université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate.

Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20ème siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de 12°C . Ces découvertes furent le début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus à ce jour [3]. Un programme sera lancé pour développer des applications pour de tels composés, tels que les liquides propulseurs pour les carabines de marine et l'artillerie navale, et conduira à la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [2].

Dans les années soixante, le développement des liquides ioniques sera relancé par le professeur « John Yoke » de l'Université d'Etat de l'Oregon quant à la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation :



Durant les années 1970 et 1980, ces liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie [4]. Des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion AlCl_4^- ou Al_2Cl_7^- .

L'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N-alkylpyridinium ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium.

En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et Zaworotko [3].

Jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des Sciences séparatives : l'extraction liquide

–liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire.

A ce jour, il existe à peu près cinq cent liquides ioniques, mais Seddon et coll. On estime que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million [5].

3. Nomenclature et acronymes des liquides ioniques

La nomenclature des liquides ioniques varie considérablement selon la communauté concernée par l'article. Par exemple, nous avons trouvé le sel de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Figure II.2) [BMIM] [SCN] abrégé en [butyle], d'autres utilisent le nombre de carbones portés par différentes chaînes alkyle après ou avant l'abréviation de noyau du cation : [C4MIM] [SCN], donc malheureusement trouvé que le même composé a plusieurs noms [6].

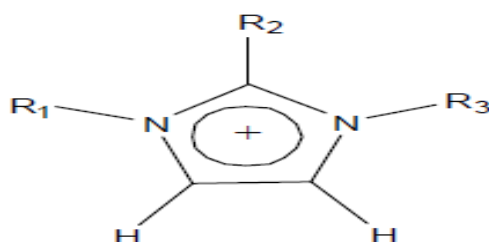


Figure I.2 : Schéma représentatif de l'imidazolium

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

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

4. Propriétés uniques des liquides ioniques

4.1. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques peuvent varier selon la structure et la nature de leurs cations et anions correspondants [7]. Les liquides ioniques ont de nombreuses propriétés physiques et chimiques, ce qui en fait une sorte de solvant dont on rêve : facile à préparer et à haute stabilité thermique (il est avantageux de les placer dans le solvant de choix pour les réactions à haute température). La pression de vapeur saturée est négligeable, ce qui la rend ininflammable. Les propriétés de LI sont principalement liées à leur capacité en tant que donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène. L'interaction de Van Der Waals est l'un des paramètres importants, qui dépend dans une large mesure du type d'anion impliqué [2]. Nous présenterons dans les paragraphes ci-dessous les caractéristiques en détail.

4.1.1. Point de fusion

Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C [4]. Le point de fusion est un paramètre important des liquides ioniques. Il a été noté dans de nombreuses études que la valeur du point de fusion dépend de la nature des cations et de la taille des anions [3] [8]:

- De la nature du cation : Les cations encombrés et qui portent des substituants dissymétriques conduisent à des liquides ioniques à un point de fusion plus bas.
- De la taille de l'anion : Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du liquide ionique est bas.

Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [9].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur le cation du liquide ionique a une grande influence sur son point de fusion. Holbrey et al.[10] , Visser et al [11]. et Chun et al [12] ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Généralement lorsque la

chaîne alkyle passe du méthyle au butyle le point de fusion diminue puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. On doit souligner que certaines conclusions peuvent être critiquées en raison de l'état de surfusion de certains liquides ioniques.

L'effet des anions sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas de liquides ioniques basés sur l'association de cations imidazole avec des anions tels que le trifluoromethanesulfonate ou le bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, le bas point de fusion est dû à une importante délocalisation de la charge sur l'anion et a une faible interaction de liaison hydrogène [13].

Tableau II.2: Températures de fusion de quelques liquides ioniques[14]

Liquide Ionique	Température de fusion (°C)
1-méthyl-3-méthylimidazolium NTf2-	26
1-éthyle-3-méthylimidazolium NTf2-	-15
1-isopropyl-3-méthylimidazolium NTf2	16
1-butyl-3-méthylimidazolium NTf2	-3
1-hexyl-3-méthylimidazolium NTf2	-6
1-éthyle-3-méthylimidazolium PF6-	62
1-propyl-3-méthylimidazolium PF6-	40
1-butyl-3-méthylimidazolium PF6-	11
1, 2, 3, 4,5-méthylimidazolium NTf2-	118
1, 2, 3, 4,5-méthylimidazolium PF6-	166
1-butyl-3-méthylimidazolium BF4	-80

4.1.2. Densité

La densité des liquides ioniques semble être la propriété physique la plus insensible aux changements de température. Cela dépend du type de cation et d'anion [7]. Généralement, les liquides ioniques sont plus denses que l'eau (sauf le borate de tétraalkyle), avec une densité comprise entre 1 et 1,6 g.cm⁻³ [15].

Dans le cas de Dzyuba et Bartsch, en 2002 [16] ils ont tenté de synthétiser des sels d'imidazolium en utilisant différentes chaînes alkyles (méthyle, éthyle, propyle, butyle) liées à l'anion AlCl₄⁻. Ces auteurs ont pu constater que la diminution de densité est presque linéaire avec la longueur de la chaîne alkyle cationique (Figure I.3).

De leur côté, Seddon et al [17] a indiqué que :

- Le rapport molaire des deux réactifs Cl/AlCl₃ et Br/AlBr₃ affectera la densité.
- La formation des liaisons hydrogène entre le cation imidazolium et l'anion Cl⁻, Br⁻ diminuée la densité.

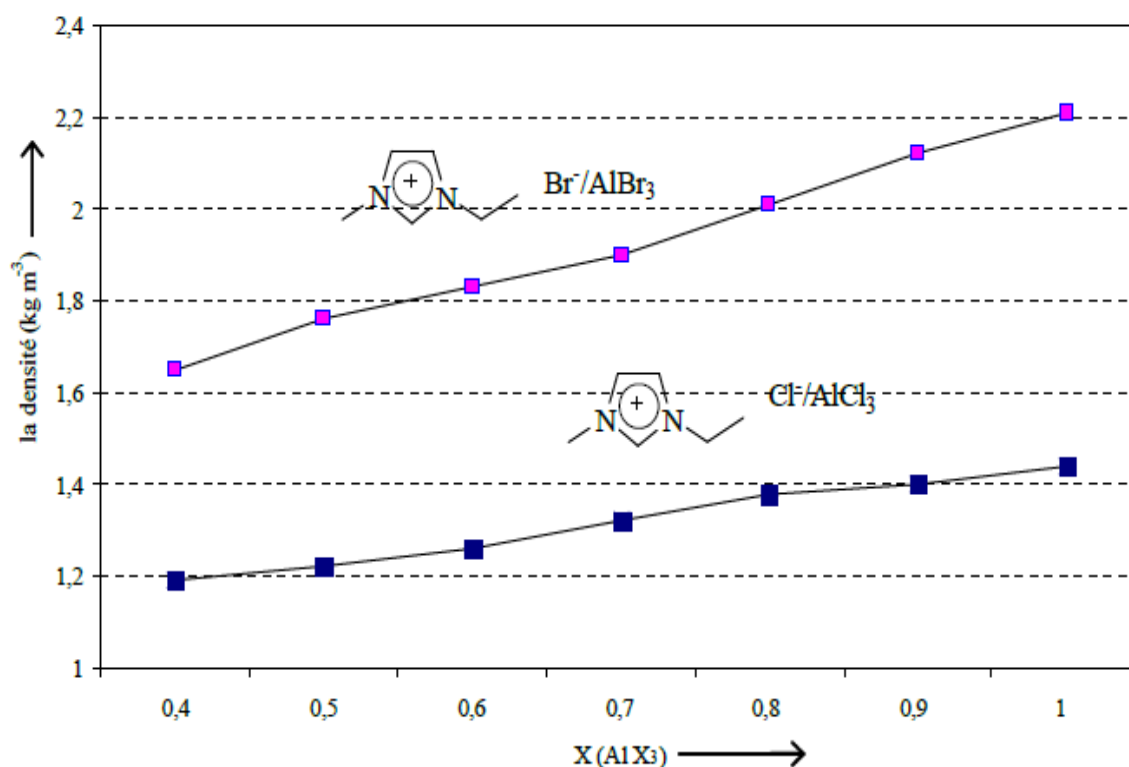


Figure I.3 : Influence de la fraction molaire ($\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$, $\text{Br}^-/\text{AlBr}_3$) sur la densité de [EMIM/tetrahaloaluminate] à ($T=60^\circ\text{C}$) [18].

De plus, il convient de noter qu'une augmentation de la teneur en eau entraînera une diminution de la densité [19].

4.1.3. Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement des liquides incolores à haute viscosité [20]. Ils sont d'environ deux ordres de grandeur plus élevé que l'eau ou les solvants organiques classiques [14]. Cette viscosité dépend largement de la nature des cations et des anions qui les composent.

La viscosité élevée est due à la petite taille des anions, auquel cas l'interaction électrostatique et la liaison hydrogène sont plus fortes [21][22]. De plus, la symétrie des anions inorganiques est un paramètre qui affecte le changement de viscosité, et le paramètre diminue dans l'ordre suivant [19]:

- Pour les anions : $\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TFSI}]^-$
- Pour les cations : pyrroldinium > imidazolium.

D'autre part, l'augmentation de l'interaction de van der Waals conduira à la diminution de l'interaction coulombienne, ce qui conduira à la diminution de la fluidité (inversion de viscosité) [23].

Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le tableau I.3 [24] :

Tableau I.3: Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante

Liquide ionique	Point de fusion (°C)	Densité (g.mL ⁻¹)	Viscosité (cP)	Température de décomposition (°C)
1-Butyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	10	1,373	450	349
Tetrafluoroborate	-81	1,208	219	403
Trifluoroacetate		1,209	73(20°C)	
Trifluoromethanesulfonate	16	1,290	90(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,429	52	
Octylsulfate		1,064	34	
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1,470	37	
Trifluoromethanesulfonate	-9	1,390	45(20°C)	
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Tetrafluoroborate	6	1,248(20°C)	67(20°C)	
Ethylsulfate		1,238	98	

4.1.4. Solubilité

Les liquides ioniques ont une très bonne capacité de solvation, ce qui leur permet de dissoudre un grand nombre de composés organiques, inorganiques et organométalliques, ce sont des liquides dans une large gamme de températures, ces propriétés intéressantes en font des solvants de réaction [2].

a- Solubilité dans l'eau

Les propriétés hydrophiles ou hydrophobes des liquides ioniques sont des paramètres importants pour étudier leurs propriétés de solvation. La plupart des résultats liés à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concernent des sels à base de sels de N, N-dialkylimidazolium. La solubilité de ces liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium [25].

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère [17]. Cammarata et coll. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^- , Tf^- et NTf_2^- avec des concentrations allant de 0,2 à $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ [26]. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre $\text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{NTf}_2^- < \text{ClO}_4^- < \text{Tf}^- < \text{NO}_3^-$.

b- Solubilité dans des solvants organiques

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les liquides ioniques qu'ils sont polaires. Par conséquent, les liquides ioniques sont miscibles avec les alcools et cétones à chaîne courte, le dichlorométhane et l'acétonitrile. D'autre part, les liquides ioniques peuvent être miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther en choisissant judicieusement les propriétés des cations et / ou des anions [27][28].

4.1.5. Polarité

Les propriétés de solvation des liquides ioniques ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse. Généralement, ces sels ioniques peuvent être considérés comme des phases polaires, et leurs propriétés de solvation dépendent de la capacité du sel à agir comme donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène et du degré de limitation de la charge dans l'anion. Cependant, l'augmentation de la longueur des chaînes alkyle sur les

cations et les anions augmentera la lipophilie des liquides ioniques [29], De plus, l'influence des liaisons hydrogène peut être réduite par la fluoration de ces sels.

4.1.6. Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation de liquide ionique est déterminée par sa température de décomposition. Généralement, la température de décomposition des cations imidazolium est supérieure à celle des cations ammonium, de sorte qu'ils peuvent être utilisés à des températures supérieures à 250 ° C, et parfois à des températures supérieures à 400 ° C [28]. La stabilité thermique des liquides ioniques composés de cations imidazolium dépend principalement de la structure de l'anion. Par conséquent, l'anion qui produit l'interaction intermoléculaire la plus faible induit la température de décomposition la plus élevée dans l'ordre: $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [30].

La présence d'impuretés peut grandement affecter la précision de ces mesures en agissant, par exemple, comme catalyseur de la réaction de décomposition.

4.1.7. Toxicité et dangerosité

Bien que des études aient été menées pour évaluer les propriétés toxicologiques des Liquides ioniques, on en sait actuellement peu sur la toxicité des liquides ioniques [31]. Thuy Pham et al.[32] ont répertorié toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques. Il y a plusieurs conclusions. La toxicité de liquide ionique composée de cations alkylimidazolium augmente à mesure que la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'introduction de chaînes polaires réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridium semblent être plus écologiques que les cations imidazolium. Les anions ont peu d'effet sur la toxicité, mais le liquide ionique composée d'anions Tf_2N^- a des effets toxicologiques sur l'environnement.

4.2 Propriété électrochimique des liquides ioniques

4.2.1. Conductivité

Les liquides ioniques présentent une conductivité ionique élevée, généralement d'environ $10^{-1} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ [33]. Il est fortement modifié en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique pourquoi la littérature publie des valeurs différentes pour un même liquide ionique. En général, une augmentation de la taille des cations entraînera une diminution de la

conductivité, ce qui peut être dû à la moindre mobilité des cations plus gros [34]: Imidazole >>> ammonium > pyridinium.

4.2.2 Stabilité électrochimique

Les liquides ioniques ont une plage de stabilité électrochimique élevée, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V, le liquide ionique du tétraalkylammonium peut atteindre 6V. De ce point de vue, il est bien meilleur que les imidazoles [35].

Il est bien connu que les valeurs limites de l'anode et de la cathode dépendent en grande partie du type d'électrode utilisé [36]. La limite de la cathode est due à la réduction des cations organiques, tandis que la limite de l'anode est l'oxydation des contre-anions [37].

Cependant, Bonhôte en 1996 et Mac Farlane et al. En 1998 [28][38] ont également montré que cette limite correspond à la réduction des protons hétérocycliques dans la famille des imidazolium. Le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. [38]. Selon cette explication, lorsque la position est substituée par un groupe alkyle non réductible, la limite cathodique sera fortement réduite, ce qui a été vérifié par des expériences : [EMIM⁺] [NTf₂⁻] : 4.1V et [EMMIM⁺] [NTf₂⁻] : 4,7V. En ce qui concerne l'anode, il devient de plus en plus difficile à oxyder : halogénure < BF₄⁻ < PF₆⁻ < CF₃SO₃⁻ < Tf₂N⁻, mais la différence d'un anion à l'autre peut être faible.

Enfin, notez que l'ordre de stabilité de l'anode obtenu pour des tétraalkyloniums (essentiellement un composé ionique plutôt qu'un liquide ionique) ne correspond que partiellement à l'ordre précédent [38].

Chapitre II

Synthèse, Structure et dynamique

Chapitre II. Synthèse, Structure et dynamique

1. Synthèse

Il existe d'innombrables combinaisons possibles pour obtenir des liquides ioniques. La communauté scientifique qui étudie les liquides ioniques prédit qu'il existe 10^9 à 10^8 types de liquides ioniques qui peuvent être synthétisés, mais ces chiffres sont encore théoriques [1]. Les premiers résultats publiés sur la synthèse des liquides ioniques sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Varma, Atkins et al. [39,40], ont montré que l'utilisation de l'imidazole et de la pyridine dans la synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes (Figure II.1) :

- La première est une réaction de quaternisation afin d'obtenir le cation souhaité,
- la seconde, est une réaction d'échange d'anions.

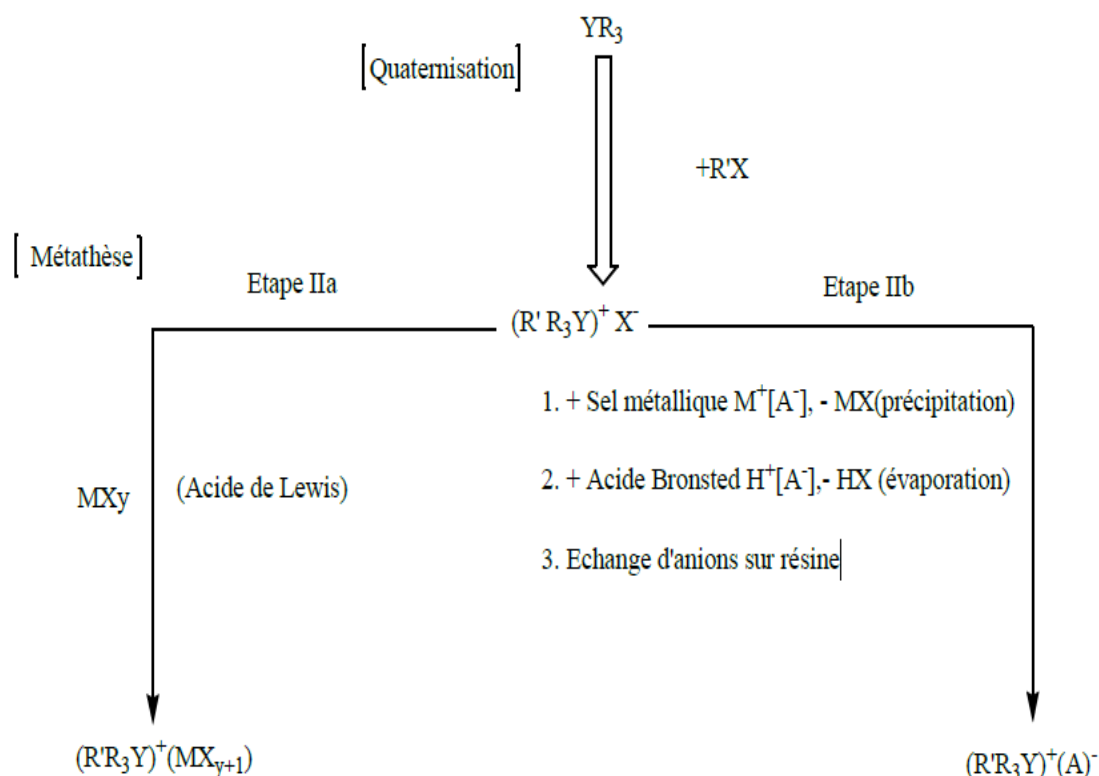


Figure II.1 : Différentes voies de synthèse des sels ioniques.

Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement et à faible coût le cation souhaité sous forme d'halogénure. De ce fait, la synthèse des liquides ioniques se résume à la réaction d'échange d'anions.

1.1. Réaction de quaternarisation

La formation du cation du liquide ionique peut être menée soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternarisation d'une amine ou d'une phosphine, le plus communément par un halogénoalcane. Dans le cas de la protonation avec un acide libre, Evans et al. [41], ont réalisé la synthèse d'un sel de nitrate d'éthylammonium par l'addition d'acide nitrique 3M dans une solution aqueuse d'éthylamine. Ce procédé, généralisé, peut être employé pour la préparation de tous les sels de ce type. Par contre, il existe de grands risques de contamination des produits résiduels amines pour la synthèse de sels d'amine de plus hauts poids moléculaires. Le procédé d'alkylation présente tout d'abord l'avantage d'avoir une large gamme d'halogénoalcane disponible commercialement et peu onéreuse, mais aussi le fait que la réaction est douce et a lieu généralement à des températures raisonnables.

De plus, les sels d'halogénures peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions. La voie de synthèse décrite sur la figure II.2, qui met en jeu un sel de 1,3-dialkylimidazolium, peut être généralisée pour les sels de pyridine [40], 1-méthylpyrrolidine [42] et phosphine entre autres. La température et la durée de la réaction sont des paramètres qui dépendent en grande partie du type d'halogéno-alcane mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle. Les chloroalcane sont les moins réactifs et les iodoalcane les plus réactifs. De plus, la réactivité des halogénoalcane décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [39]. Une technique alternative pour la réaction de quaternarisation des amines et des phosphines avec les halogénoalcane, a été récemment rapportée dans la littérature [29][43]. Elle met en jeu l'utilisation d'une irradiation par micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en un temps très court (quelques minutes comparées à quelques heures). Malheureusement, cette technique ne s'applique que pour de très faibles quantités de réactif. Il est à noter que la quaternarisation des amines et des phosphines n'est pas une technique réservée uniquement aux liquides ioniques à base d'anions halogénure.

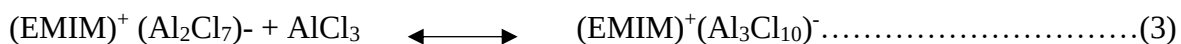
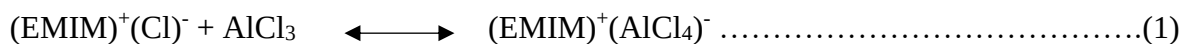
Cette voie de synthèse peut en effet être mise en œuvre pour d'autres types d'anions comme le tosylate et le triflate [28]. Cette méthode présente l'avantage de réaliser une synthèse en une seule étape avec la possibilité de s'affranchir des impuretés d'ions halogénure. Le principal désavantage de cette méthode est le fait que les réactifs d'alkyltosylate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau. Il faut donc travailler sous une atmosphère inerte.

1.2. Réaction d'échange d'anions

La réaction d'échange d'anions des liquides ioniques peut être divisée en deux voies de synthèse différentes : le traitement direct des sels d'halogénure par des acides de Lewis, et les anions formés par métathèse anionique. Ces deux méthodes nécessitent des méthodes expérimentales différentes.

a- Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels halogénures avec des acides de Lewis (le plus souvent AlCl_3) a été une méthode pionnière dans ce domaine de la chimie. En 1951, Hurley et d'autres qui réalisèrent la formation d'un sel liquide à température ambiante basée sur la combinaison du 1-butylpyridinium avec AlCl_3 dans des proportions molaires 1:2 [44]. Récemment, Robinson et al. Et Wilkes etc. Une technologie de synthèse de chloroaluminate ionique liquide à base de cations 1-alkylpyridinium et 1,3-dialkylimidazolium a été développée [45]. Le principal paramètre de cette voie de synthèse est le rapport relatif du sel d'halogénure et de l'acide de Lewis. En fait, un excès d'acide de Lewis peut être impliqué dans la formation d'autres espèces anioniques, comme le montre les équations suivantes :



Ce schéma réactionnel met en jeu les anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels que AlEtCl_2 , CuCl , SnCl_2 [46], permettent, par la même méthode, la synthèse de liquides ioniques.

b- Métathèse anionique

Wilkes et al. [47, 48] ont rapporté la première synthèse d'un liquide ionique stable à l'air et à l'humidité à base de cation 1,3-dialkylméthylimidazolium. En 1992. Cette préparation comprenait une réaction métathétique entre $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$ et une série de sels d'argent (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , Ag_2SO_4 et $\text{Ag}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$) dans le méthanol ou dans des mélanges eau/méthanol. La très faible solubilité de l'iodure d'argent dans ces solvants permet sa séparation par simple filtration, et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés.

Cette méthode reste la méthode la plus efficace pour synthétiser des liquides ioniques miscibles à l'eau, mais elle est évidemment limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent et d'un grand nombre de sous-produits solides [47- 49].

Les méthodes de préparation utilisées suivent généralement les mêmes directives. Le but de ces réactions d'échange d'anions est de former le liquide ionique souhaité afin qu'il ne soit pas contaminé par des cations et anions indésirables. Les liquides ioniques qui ne sont pas miscibles à l'eau sont plus faciles à atteindre cet objectif [50].

Il est à noter que la réaction d'échange d'anions peut être réalisée par une résine échangeuse d'anions. Wasserscheid et coll. [51] estime que cette méthode est la meilleure méthode pour la synthèse de liquides ioniques de haute pureté [52, 53]. Bien qu'intéressante, cette méthode alternative n'est pas très courante et rares sont les travaux qui mentionnent les échangeurs d'anions pour une production à grande échelle.

Jusqu'à présent, tous les résultats liés à la synthèse de sel fondu indiquent généralement que la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier obtient alors des sels ioniques par réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion.

2. Purification des liquides ioniques

La pureté des liquides ioniques représente un paramètre important, car la présence d'impuretés peut affecter leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leur réactivité [54].

Par conséquent, le liquide ionique doit être soigneusement synthétisé pour minimiser la présence d'impuretés dans le produit final, en particulier des traces d'eau, d'halogénures et de réactifs de départ.

La non-volatilité du liquide ionique (généralement l'un de ses avantages) est le principal inconvénient de la purification. Il est en fait impossible de les purifier par distillation comme la plupart des molécules organiques. Cependant, des substances volatiles peuvent parfois être extraites.

Il existe de nombreuses techniques pour mesurer la quantité d'eau dans les liquides ioniques, dont la méthode coulométrique de Karl Fischer [55]. Les traces d'halogénures peuvent être détectées à l'aide du test au nitrate d'argent [55] et peuvent être quantifiés par analyse élémentaire et chromatographie ionique [56]. La présence de composés organiques de départ résiduels peut être détectée par RMN du proton et du carbone.

3. Structure et dynamique

L'un des grands espoirs fournis par LI est la possibilité de fabriquer un LI sur mesure, en choisissant le cation et l'anion de façon à lui conférer les propriétés requises pour une application concrète. Mais pour y arriver, il est nécessaire de bien comprendre les propriétés physiques et chimiques du LI au niveau moléculaire. Malgré de nombreuses recherches ces dernières années, notre compréhension du comportement de LI au niveau moléculaire est encore limitée. Sans aucun doute, cela est dû à la complexité des interactions intermoléculaires dans LI. En particulier, la compréhension des facteurs qui affectent la structure moléculaire et la dynamique est essentielle pour comprendre les propriétés macroscopiques du système.

La structure et la dynamique de LI sont contrôlées par plusieurs paramètres: la composition moléculaire des cations et des anions est la plus importante, par exemple, plus la viscosité du liquide est importante, plus la densité est petite, plus la chaîne alkyle des cations imidazole est grande [57]. La distribution de charge sur les ions joue également un rôle important. La distribution de charge sur les ions joue également un rôle important. Les forces de Van der Waals existent principalement entre les chaînes alkyles non chargées et affectent la dynamique du liquide, en particulier la structure mésoscopique.

3.1 Structure des liquides ionique

La définition la plus simple d'un liquide ionique est un liquide composé uniquement d'ions principalement contrôlés par la force de Coulomb.

Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammonium, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium différemment substitués (Figure II.2). Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N,N' dialkylimidazolium.

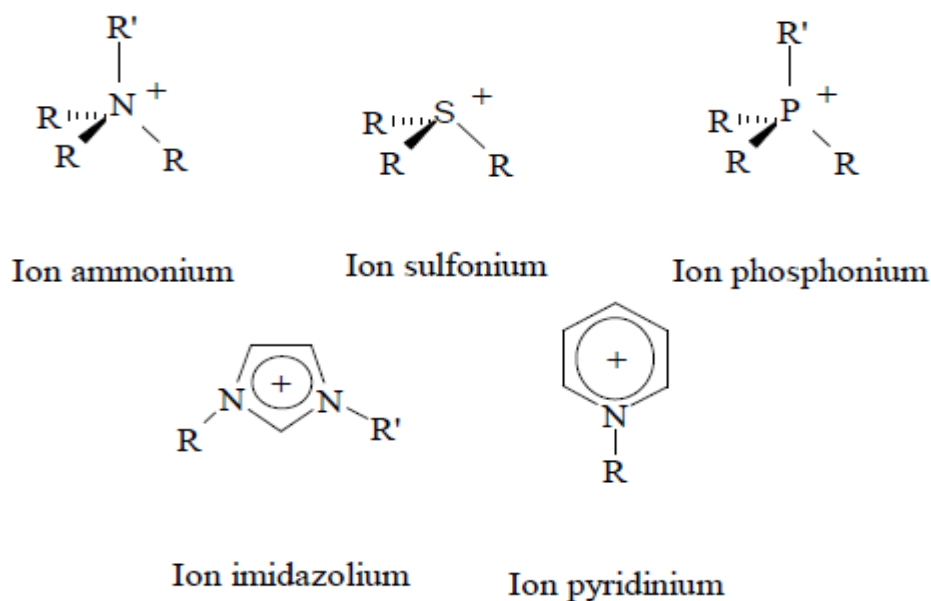


Figure II.2 : Exemple de classes de cations des liquides ioniques

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^- ...), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-) et l'anion dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) (Figure II.3) [25].

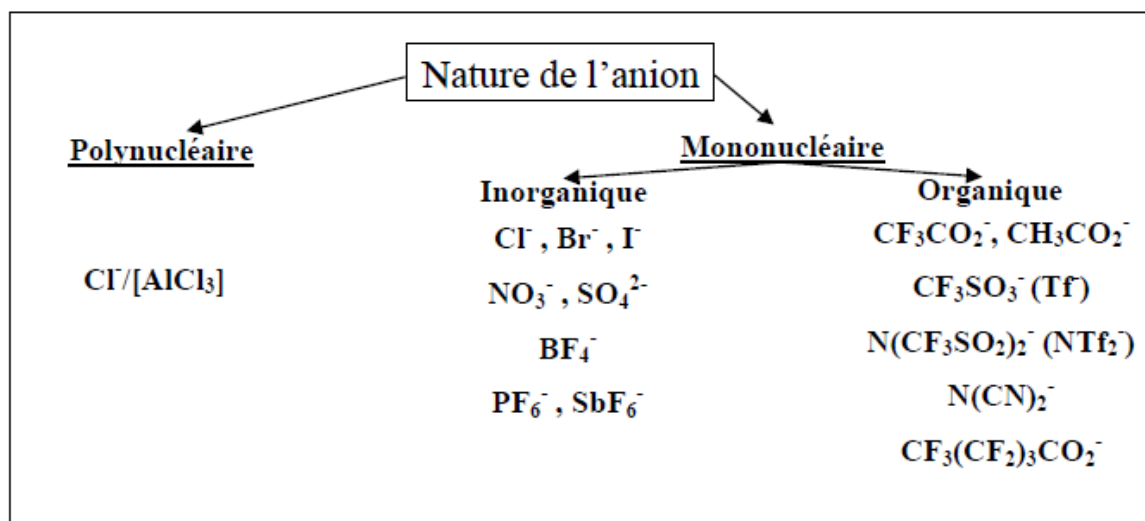


Figure II.3 : Quelques exemples d'anions

3.2 Dynamique des Liquides Ioniques

L'étude de la dynamique des ions liquides ioniques et la caractérisation du mouvement moléculaire sont aussi importantes que la structure. L'une des difficultés inhérentes à l'étude de la dynamique liquide ionique est l'existence d'une large gamme de mouvements moléculaires, avec des temps caractéristiques allant de la femtoseconde à la nanoseconde [58]. De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la dynamique des liquides ioniques, telles que la relaxation diélectrique, la RMN, la résonance de spin électronique, la fluorescence résolue dans le temps [59, 60]. Cependant, il est encore difficile d'obtenir une vue détaillée de la dynamique liquide ionique sans s'appuyer sur la simulation. L'existence d'une diffusion rapide sur une courte distance puis d'une diffusion lente a été établie. Dans certaines liquides ioniques, il est rapporté que les ions ne se déplacent pas indépendamment et que leur mobilité est très complexe, indiquant un certain type d'agrégation moléculaire [60]. Cadena et coll. [61] ont démontré que la diffusion des cations et des anions peut être modifiée d'un système à un autre, mais ils sont presque les mêmes dans le même liquide. Toutes ces observations peuvent s'expliquer si l'on assume que la diffusion se passe de manière à attribuer un aspect d'hétérogénéité à la dynamique dans les liquides ioniques.

L'existence de ces hétérogénéités spatiales a un impact sur la dynamique. Par conséquent, la simulation numérique sur le modèle liquide ionique montre que l'inhomogénéité structurelle crée des régions plus stables énergétiquement que d'autres, entraînant une inhomogénéité en dynamique [62]. Cette dynamique inhomogène a été confirmée par des expériences neutroniques et des mesures de relaxation qui, selon la loi de Derby-Waller [63], ne montrent aucun comportement. Les expériences de l'effet optique Kerr [64, 65] ont montré une distribution bimodale de la dynamique intermoléculaire, qui peut s'expliquer par des inhomogénéités dans la dynamique. Shirota et Castner [66] ont également confirmé par leurs expériences sur l'effet Kerr, que l'interaction Coulomb est causée par l'inhomogénéité de la dynamique liquide ionique. La figure II.4 présente un exemple de l'intensité du LI mesuré en rayons-X

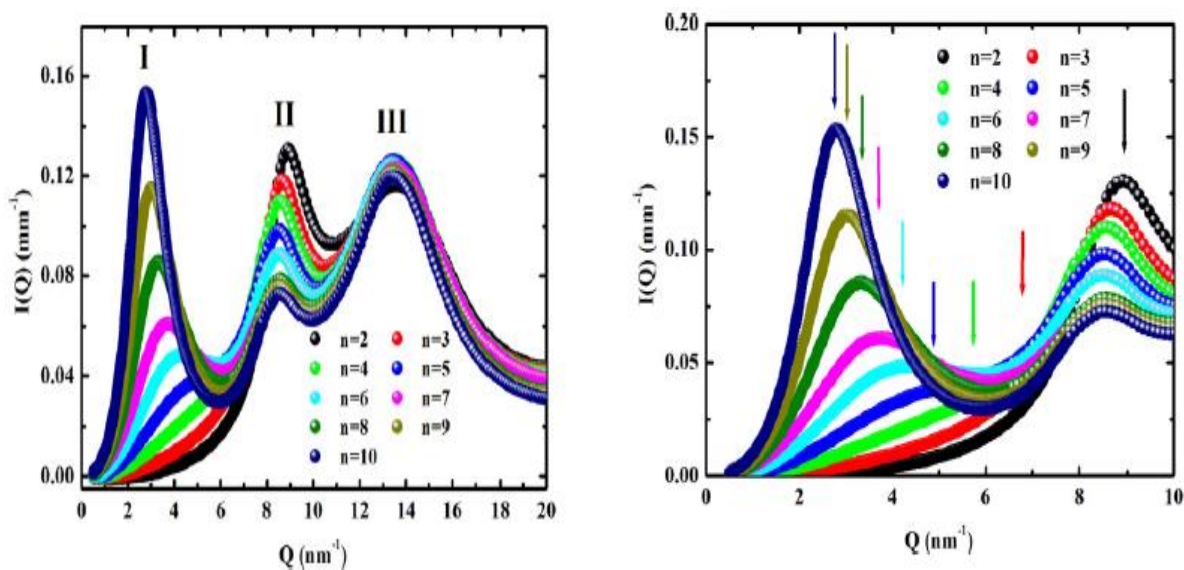


Figure II.4: Intensité du Liquide ionique ($2 < n < 10$) mesuré en rayons-X (a), Zoom sur la région des petits Q , avec la position des pics fittings avec une fonction gaussienne (b) [67].

La dynamique du 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]]^-$ établie par des expériences de diffusion neutronique quasi-élastique (QENS) fut la première étude sur ce sujet réalisée en 2003 par Triolo et ses collaborateurs [68]. Les résultats montrent deux temps de relaxation différents : un rapide dans l'échelle des sub-picosecondes interprété comme des mouvements rapides, confinés et quasiment indépendants de la température et du vecteur transfert de quantité de mouvement (Q), et un autre mouvement plus lent dans l'échelle des sub-nanosecondes et dépendant de Q , montrant un comportement qui suit la loi Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) avec une énergie d'activation de 2.4 kJ/mol. Ce travail fut ensuite complété [69] par des expériences de diffusion élastique et inélastique de neutrons sur une grande échelle de température allant de 10 jusqu'à 400 K. Les résultats de QENS de Inamura et al. [70], obtenus dans le cas du 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride, montrent un comportement simple qui est celui du mouvement Brownien des molécules avec une énergie d'activation de 10.9 kJ/mol. Plus récemment, Mamontov et al. ont examiné la dynamique du composé $\text{N,N,N,N}'$ tetraméthylguanidinium bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide [71]. Leurs résultats révèlent un comportement complexe de la dynamique de ce système. En effet, à basse température, les groupes méthyles se déplacent lentement mais la diffusion s'accélère rapidement avec la température et, devient indétectable au-delà de la température de fusion (290 K). Leurs résultats révèlent un comportement complexe de la dynamique de ce système.

En effet, à basse température, les groupes méthyles se déplacent lentement mais la diffusion s'accélère rapidement avec la température et, devient indétectable au-delà de la température de fusion (290 K). De plus, deux types de dynamiques sont signalés en phase liquide : une translation rapide et confinée dans une sphère de rayon $8\text{\AA}$ accompagné par un processus de diffusion plutôt lent, non localisé variant de 0.4×10^{-10} à $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ entre 320-360 K.

La figure II.5 présente un exemple de tracé des courbes de DSC des LI.

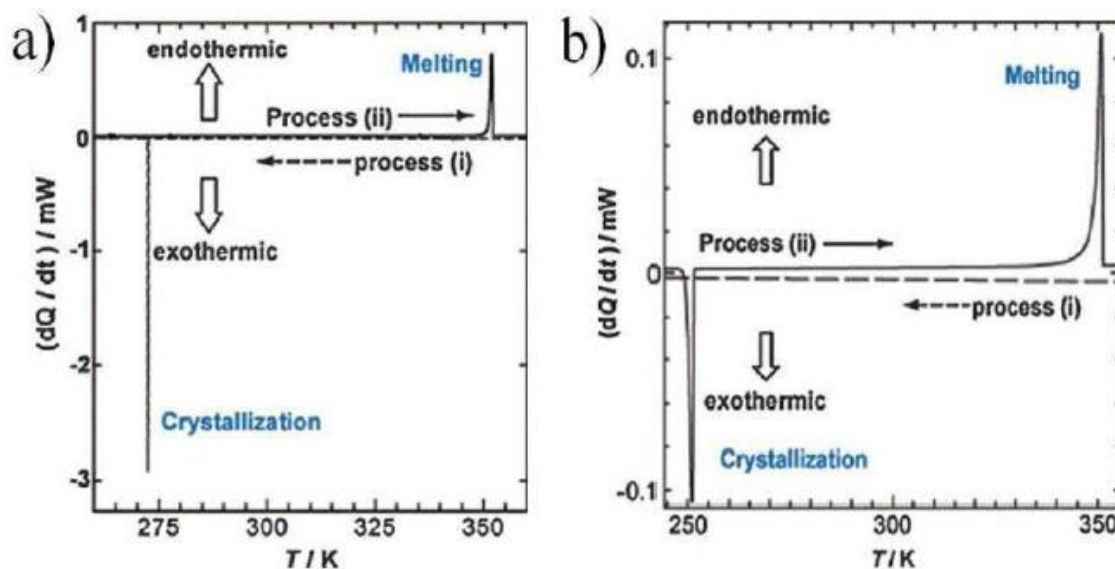


Figure II.5 : a) Tracé de DSC du LI $[\text{Chmim}]^+$ [72]. L'échantillon est refroidi à une vitesse de 2 mK/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360 K (tracé en gras). b) Tracé de DSC du LI, l'échantillon est refroidi à une vitesse de 1 mK/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360K (tracé en gras).

Récemment Imanari et al. [73] ont publié les temps caractéristiques de relaxation à l'aide des expériences de Résonance Nucléaire Magnétique (NMR) ^1H et ^{13}C , et des mesures de calorimétries différentielles (DSC) sur le bromure du 1-Alkyl-3-méthylimidazolium (AmimBr) ($n = 2, 3, 4$). La seule différence entre ces trois LI est la taille de leur chaîne alkyle. Leurs résultats montrent que la longueur des chaînes qui détermine leur flexibilité influence les propriétés physico-chimiques des LI. En effet, la transition de phase est fortement liée à la dynamique des chaînes alkyles du cation.

Les mesures de DSC (**Figure II.5**) montrent que le cristallise à 270K lors du refroidissement et que le point de fusion est à 352K. Le $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ montre une région de liquide "sur-refroidi" lors du refroidissement, tandis que les phénomènes de cristallisation exothermique et de fusion endothermique se produisent respectivement à 250K et 350K lors du chauffage. Dans le cas du aucune anomalie n'est signalée.

Chapitre III

Application et Techniques

Chapitre III : Applications et Techniques

1. Applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques ne sont pas simplement des curiosités académiques, mais ils représentent de réelles possibilités de développement industriel dans une variété d'applications [3] (Figure III.1). Les liquides ioniques sont considérés comme une nouvelle génération de composés pouvant être utilisés dans les procédés existants pour obtenir des produits de meilleure qualité. La nouvelle génération de composés a déjà de nombreuses applications: traitement de surface par électro-déposition de revêtements métalliques [74], désulfuration du carburant [75], traitement diesel [76], traitement des métaux précieux [77], dissolution de la cellulose [78, 79] ou synthèse organique [27] et catalyse [27, 80]. Il existe de nombreuses autres applications industrielles des liquides ioniques [81]. Il est à noter aussi que les liquides ioniques est également devenu crucial dans le processus de recyclage, notamment dans la séparation des composés synthétiques des métaux (par exemple, séparation des polymères des déchets plastiques). Cette révolution a permis d'économiser de grandes quantités de composés plastiques recyclés chaque année [82]. Les principales applications à ce jour sont décrites ci-dessous.

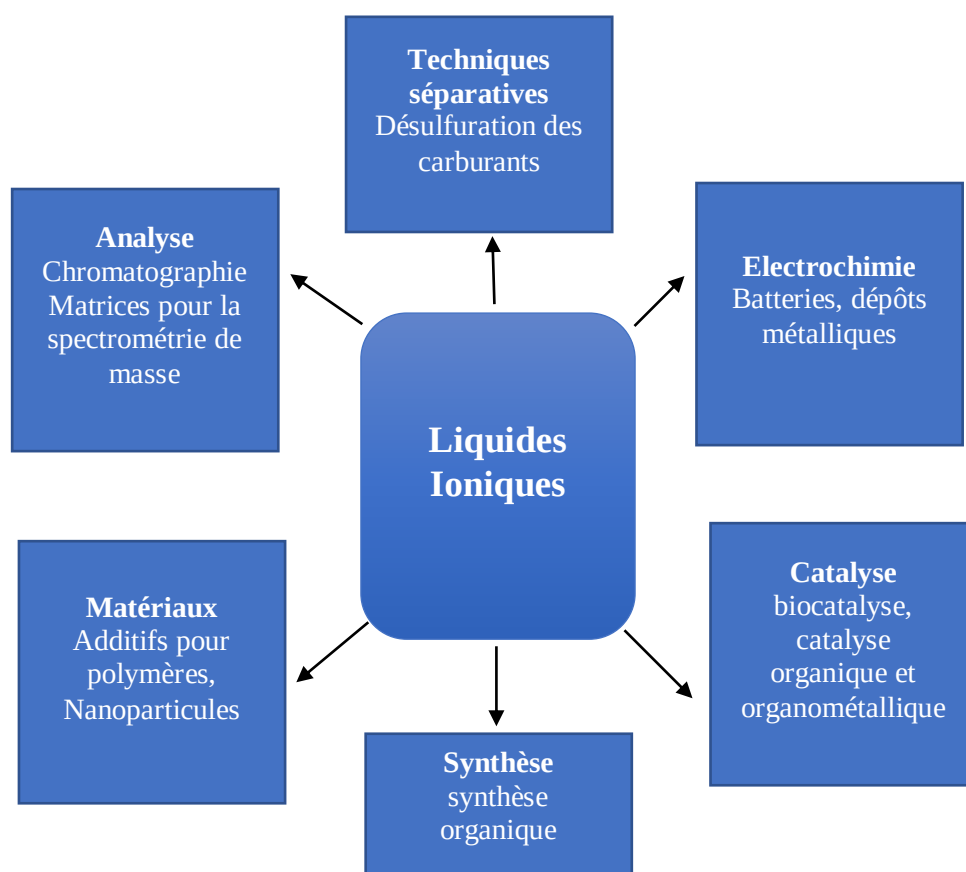


Figure III.1 : Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie [83]

1.1. Applications électrochimiques

1.1.1. Systèmes énergétiques (batteries)

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électroactivité, une conductivité élevée et une excellente stabilité thermique, font de ces nouveaux milieux les principaux candidats pour trouver de nouveaux systèmes énergétiques (cellules photovoltaïques, batteries, etc.) [84, 85].

Par exemple, des chercheurs ont montré que les batteries lithium-ion sont un axe très important des batteries rechargeables. L'utilisation de liquides ioniques comme électrolytes peut rendre la conductivité cinq fois supérieure à celle des électrolytes à base de solvants organiques et le sel. De plus, par rapport à 1,2 V d'électrolytes aqueux, leur plage d'activité électrique peut atteindre 4,5 V, et par rapport aux composés d'ammonium quaternaire courants, ils ont une bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité [86].

1.1.2. Traitement de surface

IONMET (New ionic Liquids solvent Technology to Transform Metal Finishing Products and Process) est un réseau de 33 entreprises, créé en 2005, dans le but de promouvoir l'application de liquides ioniques dans les procédés de revêtement de surfaces métalliques. Deux projets IONMET sont déjà en cours de test et seront bientôt prêts à être transférés à l'échelle industrielle. L'un de ces projets implique la galvanoplastie d'aluminium sur des surfaces d'acier dans des liquides ioniques tels que l'imidazolium. Le projet est actuellement en cours de développement et le résultat est un revêtement d'aluminium adhérent, uniforme et résistant à la corrosion [74]. IONMET espère étendre l'application des liquides ioniques à d'autres procédés de revêtement de surface (Figure III.2).

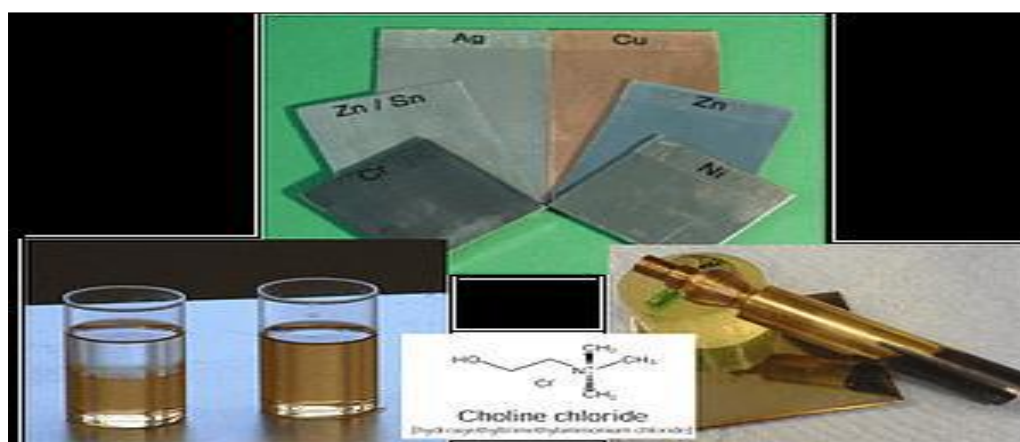


Figure III.2 : Electrodeposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent l'électrodéposition de nombreux métaux dans les liquides ioniques y compris l'électrodéposition des métaux réactifs comme l'aluminium, le tantale, le silicium, le sélénium, le lithium etc [87-89].

1.2. Applications en synthèse organique et en catalyse

La synthèse organique et la catalyse sont sans aucun doute deux domaines en croissance pour l'utilisation de liquides ioniques. Les liquides ioniques ont de nombreuses applications dans ces domaines [84, 85].

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

D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, le produit de réaction et le catalyseur utilisé peuvent être séparés plus facilement, permettant le recyclage du liquide ionique (aspects environnementaux).

1.2.1 Réaction de Diels Alder

La réaction de Diels-Alder est l'une des réactions de condensation carbone-carbone les plus utilisées en chimie organique. Récemment, les liquides ioniques ont été évalués comme de nouveaux solvants pour ce type de réaction. Chiappe et coll. Dans leur revue, rapportent que les phénomènes dus aux liquides ioniques qui influencent la réaction sont encore controversés [84]. Early et al ont mentionné un effet solvophile, qui peut générer une "pression interne" le long de la direction de l'association du réactif dans la cavité du solvant, et Debreul et al. expliquent les aspects cinétiques et stéréochimiques de la réaction [85, 90].

La réaction dans les liquides ioniques est un peu plus rapide que dans l'eau et beaucoup plus rapide que dans les solvants organiques, mais l'ajout d'acide de Lewis peut améliorer la vitesse de réaction et la sélectivité. Avec cette nature, Li et al. ont mis en évidence l'intérêt des liquides ioniques chloroaluminate dans ce type de réactions [91].

Récemment, Aggarwal et al. ont évalué plusieurs liquides ioniques et démontré l'importance de la force de liaison hydrogène anion-cation des liquides ioniques pour la cinétique et la régiosélectivité [92].

1.2.2. Réaction d'hydrogénation

L'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène est la réaction catalytique d'hydrogénation de doubles liaisons carbone-carbone par transition d'un complexe métallique. Cependant, la séparation du produit et du réactif pose encore des problèmes. Chauvin (prix Nobel en 2005) et al ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides ioniques à isoler le catalyseur [92]. Un grand nombre d'études ont montré que l'utilisation de liquides ioniques peut améliorer le rendement et la sélectivité de ce type de réaction [93].

1.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation

Le processus de séparation est au cœur de l'industrie chimique dans divers domaines tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, la pharmaceutique, l'alimentaire et même l'industrie nucléaire. En raison de ses caractéristiques, les liquides ioniques sont considérés pour deux techniques de séparation : la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

1.3.1 Distillation extractive

La distillation extractive est une méthode de distillation qui sépare (dans certains cas) des composants ayant des points d'ébullition similaires ou formant un azéotrope. Un troisième objet, appelé entraîneur, est ajouté au mélange pour modifier la volatilité relative d'un des constituants. L'entraîneur doit être sélectif pour le système à séparer et peu volatil, et il ne doit pas former d'azéotrope avec les composants du mélange à traiter. Lorsque la totalité du diagramme de phase liquide-vapeur du mélange avec l'entraîneur n'est pas connu, la sélectivité de l'entraîneur peut être calculée à partir du coefficient d'activité lorsque la composition du mélange est diluée à l'infini. Un grand nombre d'études ont déterminé le coefficient d'activité des composés organiques dans les liquides ioniques à dilution infinie, et les résultats ont montré que ces solvants présentent une sélectivité élevée pour de nombreux problèmes de séparation [94-96]. L'utilisation de liquides ioniques pour la distillation extractive a été étudiée dans la littérature [97, 98].

En effet, les liquides ioniques présentent de nombreux avantages en distillation extractive : ils ne sont pas volatils, ils peuvent dissoudre de nombreux composés organiques, ils ne sont pas très visqueux aux températures de fonctionnement, et comparés à d'autres solvants, ils ne sont pas très corrosifs. Par conséquent, l'utilisation de liquides ioniques dans ce type de procédé doit être envisagée, Cependant l'étude de leurs propriétés physico-

chimiques et thermodynamiques est encore nécessaire pour dimensionnement de cette méthode.

1.3.2 Extraction liquide-liquide

Les liquides ioniques sont également considérés pour l'extraction liquide-liquide de solutés d'intérêt dans diverses applications. Celles-ci se divisent essentiellement en trois catégories :

a- Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants

Les biocarburants sont considérés comme une alternative aux carburants fossiles. Alcools : Le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol et le 1-butanol peuvent être produits à partir de la biomasse par fermentation et sont donc considérés comme de bons candidats pour ce type de carburant. Au cours du processus de production, l'alcool synthétique s'est avéré mélangé avec de l'eau et d'autres composés organiques. Par conséquent, pour extraire l'alcool, il doit être séparé. La distillation est une technique couramment utilisée, mais elle est très coûteuse en énergie et nécessite une installation lourde pour atteindre la pureté requise [99]. Par conséquent, une méthode alternative d'extraction liquide-liquide utilisant des liquides ioniques a été proposée [99,100]. Pour cela, un liquide ionique hydrophobe généralement composé d'anions $[Tf_2N]$ ou $[PF_6]$ est utilisé. Les recherches sur le système {1-butanol + eau + [HMIM] [eFAP]} [99] montrent que ce liquide ionique a une très bonne sélectivité (environ 300) et un coefficient de partage important. 1-butanol. Par conséquent, nous pouvons envisager d'utiliser ce solvant pour de telles applications.

b- Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage

La séparation des composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène ou xylène) des hydrocarbures aliphatiques (butane dans le décane) est très difficile car les températures d'ébullition de ces composés sont similaires et certains mélanges forment des azéotropes. L'une des méthodes utilisées pour séparer ces mélanges est l'extraction liquide-liquide avec des solvants organiques polaires tels que le sulfolane [101]. Cependant, la purification et la régénération du sulfolane nécessitent beaucoup d'énergie. Par conséquent, l'utilisation de liquides ioniques comme solvants alternatifs a été largement étudiée dans la littérature [102,103]. La solubilité des n-alcanes dans les liquides ioniques est très faible, ce qui signifie une sélectivité élevée. Arce et coll. Prouver que le liquide ionique [EMIM] $[Tf_2N]$ est plus efficace que le sulfolane pour récupérer les composés aromatiques [102].

c- Désulfuration des carburants

La combustion de carburant est la principale source d'émissions de dioxyde de soufre à l'origine des pluies acides. Les directives de l'UE ont récemment fixé la teneur en soufre des carburants pétroliers : pas plus de 10 ppm. De telles spécifications obligent à effectuer une désulfuration de plus en plus avancée des produits pétroliers par des méthodes efficaces et économiques. Bössman et al. ont d'abord proposé l'utilisation de liquides ioniques pour extraire des composés organiques soufrés (thiophène, dibenzothiophène). [104], suivi de nombreuses études [105, 106]. Dans ces travaux, l'effet de la nature des liquides ioniques sur l'efficacité d'extraction a été étudié. D'après les résultats obtenus, le choix du cation semble être plus important que le choix de l'anion pour optimiser la sélectivité. Par exemple, le taux d'extraction des composés soufrés par des liquides ioniques composés de cations alkylméthylpyridinium est supérieur à 70 % [107]. Ces cations sont combinés avec des anions thiocyanate ou éthanoate pour fournir des performances d'extraction maximales.

1.4 Applications des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre

Le réchauffement climatique résulte de l'augmentation de l'effet de serre, qui est causé par une fine couche de gaz qui enveloppe la terre et retient une partie du rayonnement solaire à sa surface. Les deux principaux gaz à l'origine de l'effet de serre sont la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Les autres gaz à effet de serre (GES) sont le méthane (CH_4), l'oxyde nitreux (N_2O) et l'ozone (O_3). Leur existence est bénéfique car sans eux, la température de la surface terrestre ne dépasserait pas $-18^\circ C$. Cependant, depuis le milieu du 18^{ème} siècle, les émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine ont considérablement augmenté. Entre 1970 et 2004, les émissions annuelles de CO_2 , principal gaz à effet de serre anthropique, sont passées de 21 gigatonnes à 38 gigatonnes, soit une augmentation d'environ 80%, soit 77% des émissions anthropiques totales de gaz à effet de serre en 2004. Ces dernières années, une attention particulière a été accordée à la réduction des émissions de dioxyde de carbone. Il existe deux solutions :

- Réduire la consommation de combustibles fossiles et s'orienter vers des technologies non émettrices de GES.
- Capturer et stocker le CO_2 produit.

Parmi les différentes technologies possibles de captage du CO₂ dans le domaine des eaux usées industrielles ou du gaz naturel, l'absorption de solvants est la technologie la plus couramment utilisée aujourd'hui et fait l'objet de nombreux développements [108]. Le choix de l'absorbant idéal est basé sur un taux de charge élevé, une faible énergie de régénération, une faible pression de vapeur et une stabilité thermique élevée. Les liquides ioniques ont été proposés comme alternative aux solvants volatils et corrosifs couramment utilisés dans les procédés de capture du dioxyde de carbone, tels que les solutions aqueuses d'alcanolamines (monoéthanolamine, diéthanolamine, etc.) [109, 110].

1.4.1 Solubilités des gaz dans les liquides ioniques

Compte tenu des propriétés intéressantes des liquides ioniques, ils peuvent être considérés comme de bons choix pour la capture des gaz à effet de serre [111, 112]. De nombreuses recherches sont consacrées à l'étude de la solubilité des gaz, en particulier la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques [113, 114]. Ces travaux ont montré que les liquides ioniques peuvent avoir une sélectivité élevée pour certains gaz. Ainsi, certains liquides ioniques ont une forte affinité pour le CO₂, mais n'absorbent pas d'azote N₂ ou de méthane CH₄ [113, 115].

Le caractère non volatile des liquides ioniques limite la perte de solvant dans les fumées traitées et / ou les gaz séparés. Les Liquides ioniques sont stables thermiquement, ce qui autorise la récupération du CO₂ sans refroidissement préalable des fumées.

Enfin, selon leur structure, ils peuvent être non miscibles à l'eau, non inflammables et considérés comme non toxiques.

1.5. Application des liquides ioniques dans d'autre domaine

En plus des applications susmentionnées, les propriétés physiques et chimiques considérables des liquides ioniques ont été utilisées dans d'autres domaines, parmi lesquels on peut citer :

Additifs lubrifiants: Par rapport aux graisses traditionnelles à base d'huile, le liquide ionique présente des avantages évidents, notamment sa stabilité thermique impressionnante, sa faible sensibilité au comportement rhéologique dans différents environnements, et surtout son excellente (et aussi modulable) Viscosité [116]. La première application des liquides ioniques comme lubrifiant a été décrite en 2001 [117]. Cependant, le problème qui se pose est que la plupart des liquides ioniques décrits jusqu'à présent ont une faible solubilité dans les lubrifiants

dans les huiles à base de chaînes hydrocarbonées non polaires. Jusque vers 2012, après la description du premier liquide ionique à haute solubilité dans l'huile, le liquide ionique était généralement utilisé comme additif lubrifiant [116].

Spectrométrie de masse: les liquides ioniques ont été utilisés comme modèle pour MALDI-MS [118], et comme réactif d'appariement d'ions pour ESI-MS [119]. Dans le cas d'applications en tant que matrices, il a été prouvé que le liquide ionique possède toutes les conditions préalables nécessaires. Ils peuvent également désorber/ioniser efficacement l'échantillon à analyser. Ils ont d'excellentes propriétés de solvation et une bonne stabilité sous vide. De plus, la présence des groupements chromophores dans ces liquides ioniques permet un haut degré d'absorption de l'énergie du laser [120].

Pharmacologie: Ces dernières années, de nombreux articles et revues ont souligné l'utilité des liquides ioniques dans les applications pharmaceutiques [121]. En particulier, ils permettent une bonne dissolution des principes actifs insolubles en milieu aqueux. Par conséquent, ils ont été utilisés comme solvants / co-solvants dans la synthèse et la purification de composés bioactifs et de médicaments [122], mais aussi pour des systèmes d'administration médicamenteuse [123]. On retrouve aussi ce que l'on appelle les API-IL (active pharmaceutical ingredient ionic liquids) qui consiste en des composés pharmaceutiques à base de liquide ionique [124].

2. Techniques d'analyse des liquides ioniques

En analyse chimique, on peut distinguer deux méthodes. La première méthode comprend des méthodes impliquant des propriétés chimiques afin d'obtenir des informations chimiques sur le matériau à analyser. La deuxième méthode combine des méthodes physiques et physico-chimiques, qui utilisent des propriétés spécifiques de substances pour obtenir des mesures en relation avec cette même information chimique.

Ces dernières années, l'importance des méthodes traditionnelles a été considérablement réduite ; les analyses actuelles dont la majorité concerne des composés à l'état de traces, évitant les réactions chimiques.

Cependant, un grand nombre d'analyses s'effectuent par l'intermédiaire d'instruments variés. Beaucoup relèvent de la spectroscopie appliquée. Ainsi est née l'analyse instrumentale avec son formidable arsenal de procédés, grâce auquel l'analyste est à même de répondre à des demandes de plus en plus nombreuses et variées [125].

Cette partie a pour objet de présenter les différentes techniques expérimentales et numériques utilisées pour déterminer la structure et la dynamique des liquides ioniques.

2.1. Diffusion de neutrons

La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) et la diffusion inélastique des neutrons (INS), qui se sont révélées être un outil informatif pour l'étude de différents matériaux [126, 127], peuvent également être appliquées pour fournir des informations complètes sur divers processus stochastiques allant d'une fraction de picosecondes à nanosecondes dans LIs [71, 128].

La spectroscopie neutronique incohérente est particulièrement sensible aux atomes d'hydrogène et peut être appliquée pour démêler la dynamique des matériaux riches en hydrogène. En comparaison avec les autres techniques spectroscopiques, QENS et INS permettent de mesurer à la fois le transfert d'énergie et de quantité de mouvement des neutrons diffusés et ainsi de dériver simultanément des informations sur les caractéristiques temporelles et spatiales des processus étudiés. L'énergie cinétique des neutrons froids et thermiques correspond aux énergies d'excitation dans la matière condensée, les échelles de longueur explorées dans une expérience étant comparables à la longueur d'onde des neutrons incidents, qui est de l'ordre des distances interatomiques dans les solides et les liquides. Pour les rayons X d'une longueur d'onde de quelques Å l'énergie s'élève à plusieurs keV, alors que pour la diffusion de la lumière Raman ou Brillouin, la gamme d'énergie correspond aux énergies d'excitation dans la matière condensée, mais la longueur d'onde est beaucoup trop grande.

Les paramètres typiques, susceptibles d'être évalués dans une expérience QENS, sont les déplacements vibrationnels, les distances de saut, les longueurs de corrélation, les coefficients de diffusion, les temps de réorientation, etc. De plus, la plage (E ; Q) couverte dans QENS et INS correspond à la plage sondée dans les simulations de dynamique moléculaire, de sorte que cette méthode expérimentale peut être utilisée pour prouver la précision des calculs.

Les premiers articles sur l'enquête QENS sur liquide ionique à base d'imidazolium ont été publiés en 2003 [128, 129]. Les auteurs ont étudié la dynamique de ces LI sur une large plage de températures. Dans le premier article, Roche et al. discuté de la nature des transitions de phase à des températures plus basses et observé l'effet du mouvement de la

chaîne alkyle sur l'augmentation de la mobilité des anions et donc de la conductivité à basse température au moyen de la technique de rétrodiffusion.

Les recherches ultérieures sur [bmim] [PF6] se sont concentrées sur une plage de températures plus élevée, lorsque le LI est à l'état liquide. Deux processus de relaxation différents ont été détectés. Le plus rapide des deux mouvements ne présentait ni dépendance Q ni T ; ce processus rapide a été attribué au mouvement des molécules à l'intérieur d'une cage. Le processus α -lent, en revanche, a montré un comportement non-Debye et non-Arrhenius. Une résolution plus fine du spectromètre BASIS a fourni un meilleur aperçu de ce dernier processus de diffusion et a permis de distinguer ses deux composants (diffusion réelle non restreinte et contrainte spatialement), qui sont généralement approximés par un seul processus α -exponentiel étiré [71, 130]. Depuis les premières publications, une décennie s'est écoulée, au cours de laquelle presque seuls les LIs purs ont été étudiés au moyen de la diffusion de neutrons [71,130,131], bien que certains articles récemment publiés soient consacrés à l'étude d'une IL dans le carbone mésoporeux ordonné [132,133], qui est utilisé dans les applications de batteries et de condensateurs. Cependant, le nombre de ces publications reste très limité.

Malgré les activités impressionnantes dans le domaine et les nombreuses techniques complémentaires appliquées pour l'étude des Lis, une image microscopique claire fait toujours défaut et donc très demandée. D'autre part, La diffusion quasi-élastique des neutrons peut fournir des détails complets sur la dynamique, étant également lié aux autres méthodes (spectroscopie diélectrique, spectroscopie optique Kerr, simulations de dynamique moléculaire). Néanmoins, les méthodes de diffusion des neutrons n'ont pas été largement utilisées au cours de la dernière décennie et certains de leurs avantages n'ont pas du tout été utilisés.

2.1.1. Principes généraux de la diffusion neutronique

La diffusion neutronique est un outil puissant pour sonder les propriétés dynamiques et statiques de la matière condensée à des niveaux microscopiques. Les énergies des neutrons froids et thermiques sont de l'ordre des excitations microscopiques dans la matière condensée, et les longueurs d'onde des neutrons froids et thermiques sont comparables aux distances intermoléculaires. Les neutrons n'ayant pas de charge électrique, il n'y a pas d'interaction coulombienne entre eux et les noyaux de l'échantillon, et par conséquent ils peuvent pénétrer facilement et profondément dans le matériau.

Les événements de diffusion neutronique sont décrits au moyen d'un transfert d'énergie et de quantité de mouvement. Un neutron avec une impulsion incidente p_i et un vecteur d'onde incidente k_i a une énergie incidente de :

$$E_i = \frac{p_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$$

Après interactions avec l'échantillon, le neutron se disperse dans la direction 2θ , avec une impulsion P_f , un vecteur d'onde K_f et une énergie E_f . Comme pour toute technique de diffusion de particules, l'énergie et la conservation de l'impulsion sont les deux principes de base de la diffusion des neutrons. Sur la base de la conservation de l'énergie, le transfert d'énergie des neutrons incidents et diffusés est défini comme suit:

$$\hbar\omega = E_f - E_i = \frac{\hbar^2}{2m} (K_f^2 - K_i^2)$$

Finalement, la conservation de l'impulsion permet de définir le vecteur de diffusion Q :

$$\hbar Q = P_f - P_i = \hbar K_f - \hbar K_i$$

L'amplitude du vecteur de diffusion Q est liée aux énergies incidente et diffusée des neutrons et à l'angle de diffusion 2θ comme suit:

$$Q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f} \cos 2\theta)$$

Le signe et l'amplitude du transfert d'énergie sont utilisés pour classer l'événement de diffusion neutronique.

La diffusion neutronique est considérée comme élastique lorsque $\Delta\hbar\omega = E_f - E_i = 0$, c'est-à-dire que les neutrons ne changent pas d'énergie dans le processus de diffusion. Si les neutrons gagnent ($\Delta\hbar\omega > 0$) ou perdent ($\Delta\hbar\omega < 0$) de l'énergie dans le processus de diffusion, la diffusion est dite inélastique[134].

2.1.2. Méthodes et instruments de diffusion des neutrons

a- Spectromètres 3-Axes

Un spectromètre à trois axes est une machine extrêmement simple. Il est basé uniquement sur la loi de Bragg et la géométrie simple dans l'espace réciproque. Dans une expérience à trois axes, un faisceau de neutrons parcourt un chemin à travers l'instrument déterminé par les réglages de trois angles θ_M , θ_S et θ_A . La figure III.3 montre un schéma simple d'un spectromètre à trois axes avec un cristal monochromateur, situé dans le trajet du

faisceau de la source à la position de l'échantillon, et un cristal analyseur, situé sur le trajet de l'échantillon au détecteur. Les monochromateurs et les analyseurs sont soit des cristaux parfaits, soit des cristaux qui ont été déformés de manière contrôlée pour obtenir certaines propriétés caractéristiques. Les matériaux typiques des monochromateurs et des analyseurs sont le graphite pyrolytique, le silicium et le germanium.

Aux positions du monochromateur et de l'analyseur, les neutrons sont réfléchis selon la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_i \dots\dots\dots 1$$

où n est un entier et $i = M, A$ pour monochromateur et analyseur, respectivement. Le réglage de l'angle θ_i amène une famille de plans cristallins, caractérisés par leur distance d , à diffracter exactement les neutrons de longueurs d'onde $\lambda = 2\pi/k$ déterminées par l'équation (1). Ainsi, un monochromateur transforme un faisceau polychromatique de neutrons en un faisceau de neutrons avec des nombres d'onde $k, 2k$, etc. directions qui sont déterminées par les sections efficaces de diffusion différentielle partielle dépendant du spin.

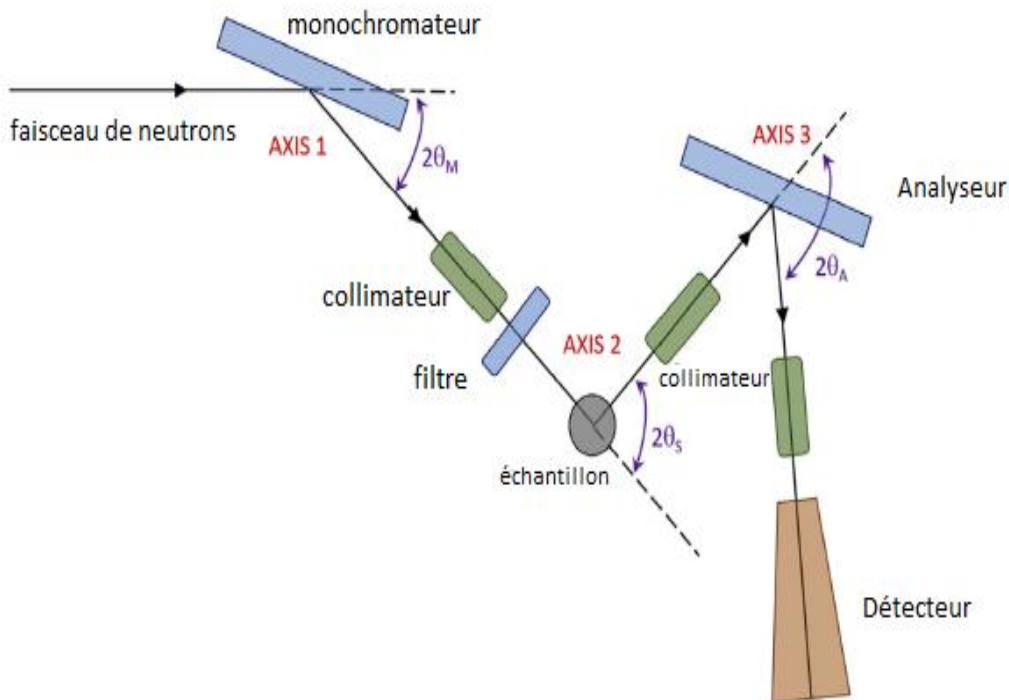


Figure III.3 : Présentation schématique du spectromètre à trois axes.

En faisant varier l'angle de diffusion θ_S entre K_i et K_f , la distribution angulaire peut être explorée. En même temps, la distribution d'énergie dans chaque direction donnée peut

être étudiée en faisant varier l'angle de l'analyseur θ_A . Des informations supplémentaires peuvent être collectées en considérant non seulement le changement d'impulsion et d'énergie du neutron dans le processus de diffusion, mais également les changements possibles de son état de spin.

b- Spectromètres à temps de vol

La méthode du temps de vol complète la technique du spectromètre à trois axes. Le spectromètre à trois axes est idéalement adapté à l'étude des excitations dans des échantillons orientés en des points spécifiques de l'espace des phases (Q, E). Les instruments de temps de vol, d'autre part, peuvent être utilisés pour explorer des régions assez vastes de l'espace des phases, car de nombreux détecteurs collectent simultanément des neutrons sur une large gamme de valeurs de l'énergie diffusée.

La figure III.4 illustre un spectromètre à temps de vol simple. Un faisceau de neutrons provenant du réacteur est réfléchi par un cristal monochromateur. Le faisceau monochromatique, caractérisé par son énergie E_i et son vecteur d'onde k_i , est alors pulsé par un hacheur placé à une distance connue L_{CS} de l'échantillon. Un réseau de détecteurs est disposé à une distance fixe connue du L_{SD} de l'échantillon, et les neutrons diffusés arrivent aux détecteurs à des instants déterminés par leurs énergies diffusées E_f . Le temps de vol d'un neutron à partir du hacheur est donné par:

$$t_{CD} = t_{CS} + t_{SD} = \tau_0 L_{CS} + \tau L_{SD}$$

où t_{CS} et t_{SD} sont les temps de vol du neutron du hacheur à l'échantillon et de l'échantillon au détecteur, respectivement; t_0 et t sont les vitesses réciproques du neutron avant et après diffusion, respectivement. Si l'énergie initiale E_i est connue, alors en utilisant t_{CD} et l'énergie finale E_f , le transfert d'énergie (c'est-à-dire $\hbar\omega = E_i - E_f$) peut être déterminé. Compte tenu de l'angle entre les vecteurs d'onde neutronique incident et diffusé, le transfert de vecteur d'onde (c'est-à-dire $Q = k_i - k_f$) peut également être calculé [135].

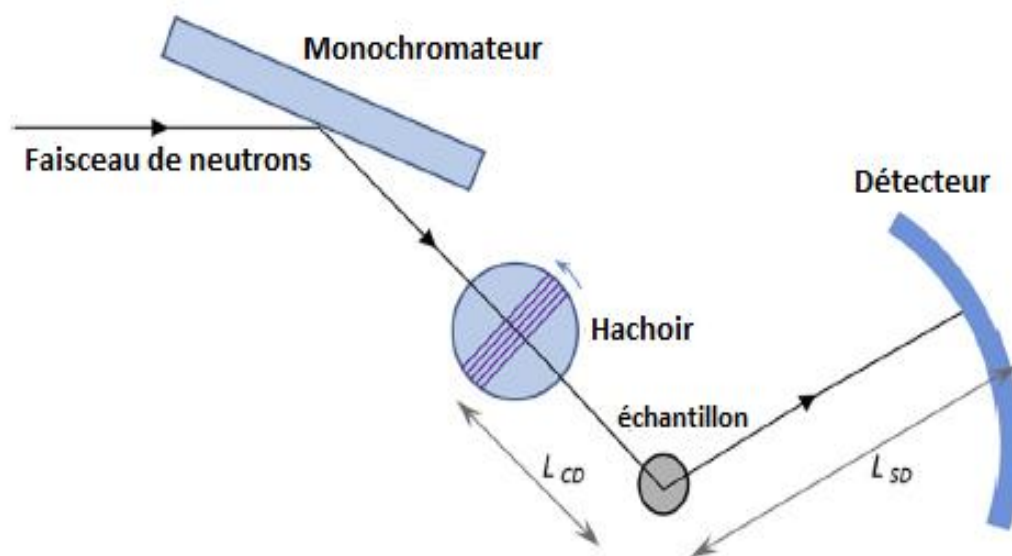


Figure III.4 : Présentation schématique d'un spectromètre à temps de vol simple

2.2. Les rayons-X

2.2.1. Diffraction des rayons X sur les systèmes liquides

"Quelle est la cause des halos formés par les rayons X passant à travers des substances supposées amorphes telles que des liquides ?" Il s'agit de la première phrase de la revue de 1930 [136, 137] par Stewart, l'un des «pères fondateurs» des études aux rayons X sur les matériaux non cristallins. La diffraction des rayons X (Röntgen) s'était déjà avérée être un moyen puissant pour l'étude de la structure cristalline dans les deux décennies précédentes du siècle, comme la variation périodique avec la profondeur de la distribution électronique dans un cristal (associée à ses atomes / ions) résulte en des réflexions régulières des rayons X, selon la formule de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$, où d est la distance entre les plans cristallins, et 2θ est l'angle de déviation (diffusion) du rayon X entrant. En 1916 Debye et Scherrer ont également observé des anneaux de diffraction dans un système liquide, mais ils étaient très larges et diffus («halos»); leur présence indiquait une sorte de périodicité qui n'était pas encore comprise. Stewart a amélioré les premières suggestions de Prins sur l'existence de structures quasi-cristallines et a décrit l'état physique du liquide comme «cybotaxie» (du grec «arrangement spatial»), ce qui signifie que des groupes ordonnés de molécules (particules) peuvent exister en plusieurs points de le liquide et ces amas (également appelés «groupes cybotactiques») sont formés et détruits en continu par des mouvements thermiques. La quantité de particules ordonnées diffère d'un liquide à l'autre, en raison du type et de la force des interactions qui peuvent se produire entre les particules ; par exemple, dans l'eau et

d'autres liquides protiques, la liaison hydrogène entre les groupes donneur et accepteur donne naissance à des arrangements plutôt ordonnés de molécules, et au moins deux «coquilles de solvation» peuvent être identifiées. Cette situation peut être considérée comme l'extrémisation d'une distribution désordonnée de domaines ordonnés dans les structures cristallines [138].

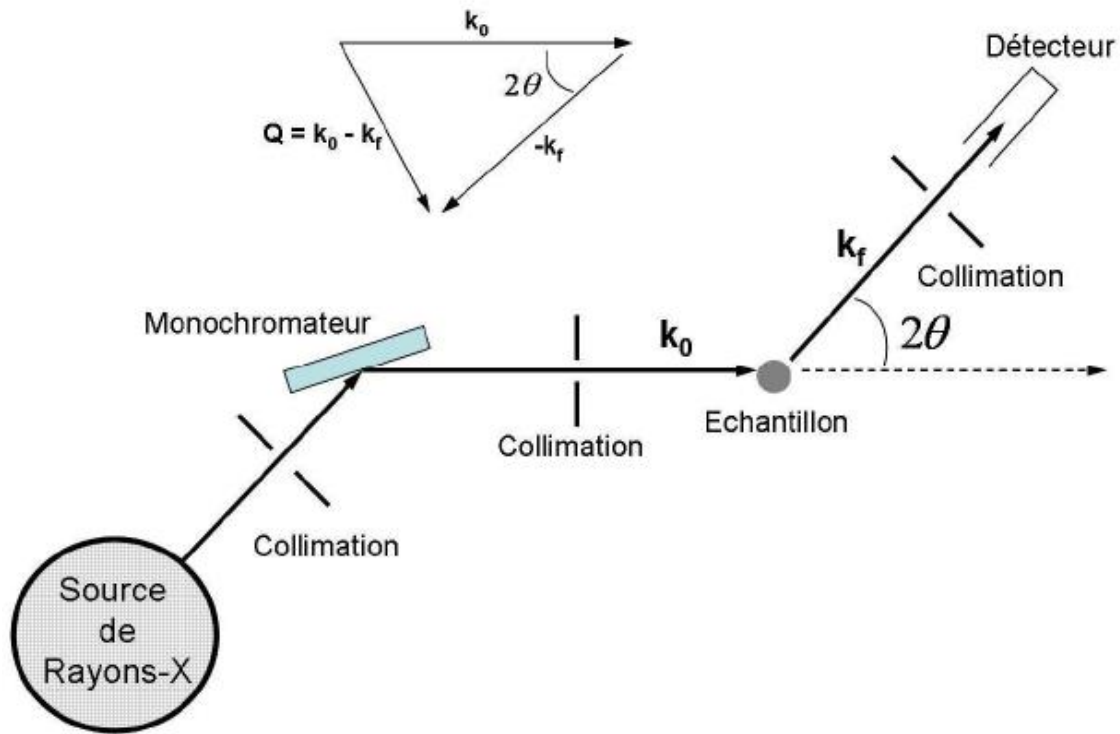


Figure III.5 : Schéma typique de diffraction des rayons X.

2.2.2. Instrumentation

- **La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)**

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique universelle pour étudier la structure de divers systèmes non cristallins à l'échelle nanométrique (Feigin et Svergun 1987; Glatter et Kratky 1982). Pour les objets biologiques, l'analyse de la structure basse résolution des macromolécules et de leurs complexes fait partie des applications SAXS les plus importantes. La notion de diffusion « petit angle » provient de la réciprocity de la transformation de Fourier, décrivant le processus de diffusion conduisant à une relation inverse de l'angle de diffusion et de la taille de l'objet. Dans les études structurales, des rayons X relativement durs avec une longueur d'onde λ d'environ 0,05 à 0,2 nm sont utilisés. Ainsi, en cristallographie (diffraction des rayons X et cristallographie des

oligosaccharides et polysaccharides), de grands angles de diffraction sont enregistrés donnant des modèles de résolution atomique, tandis que pour l'étude de l'ensemble des protéines avec des dimensions de plusieurs dizaines de nm, de petits angles doivent être mesurés. En biologie structurale, SAXS est utilisé pour étudier les systèmes désordonnés tels que les protéines ou les complexes en solution, les systèmes faiblement ordonnés comme les couches lipidiques et les micelles, et les assemblages ordonnés tels que les fibres biologiques comme les cheveux et la soie.

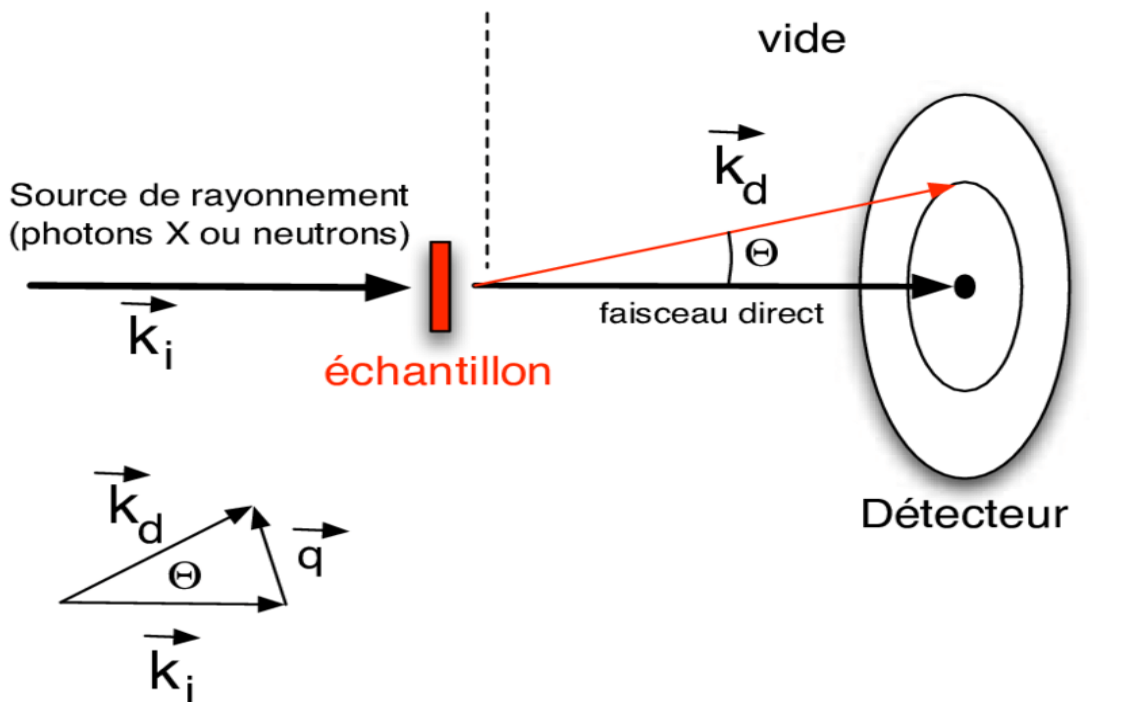


Figure III.6 : Principe d'une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles

2.3. Calorimétrie

DSC (calorimétrie différentielle à balayage) est une méthode permettant de déterminer les propriétés thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous fournit est le flux thermique nécessaire pour augmenter ou diminuer la température de l'échantillon à un taux sélectionné. A une température donnée, ce flux thermique est proportionnel à la capacité thermique du matériau. Une transformation thermodynamique de premier ordre (telle que la fusion) se traduira par un pic dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de la transformation. En revanche, la transformation du second ordre est caractérisée par un changement de la capacité calorifique massique C_p .

2.3.1. Principe de la DSC

Cette technique permet de mesurer à pression constante la capacité calorifique massique C_p en fonction de la température. Ces mesures consistent à mesurer la différence de flux de chaleur nécessitant la variation de température de deux creusets, l'un vide servant de référence, et l'autre contenant l'échantillon analysé. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet de calculer la capacité calorifique de l'échantillon. Le passage de la transition vitreuse de l'ensemble de nos matériaux nécessite un apport d'énergie supplémentaire par rapport à la capsule de référence. Ce passage s'accompagne donc d'une variation ΔC_p de la capacité calorifique [139].

2.3.2. Description de l'appareillage

Les changements de température (en ATD) ou de flux de chaleur (en DSC) sont la conséquence de transitions ou de réactions endothermiques ($\Delta Q < 0$) ou exothermiques ($\Delta Q > 0$) comme celles déterminées par les changements de phases, fusion, cristallisation, transitions vitreuses, oxydations, polymérisation, etc. Ces changements sont détectés par une méthode différentielle.

La DSC fonctionne globalement sur le même principe. La distinction se fait sur :

- le domaine de température de l'analyse,
- la possibilité de faire une analyse sous gaz inerte ou sous pression,
- le type de capteur utilisé pour la mesure (capteur plan ou capteur de type CALVET),
- la sensibilité de l'appareil,
- la stabilité de la ligne de base....

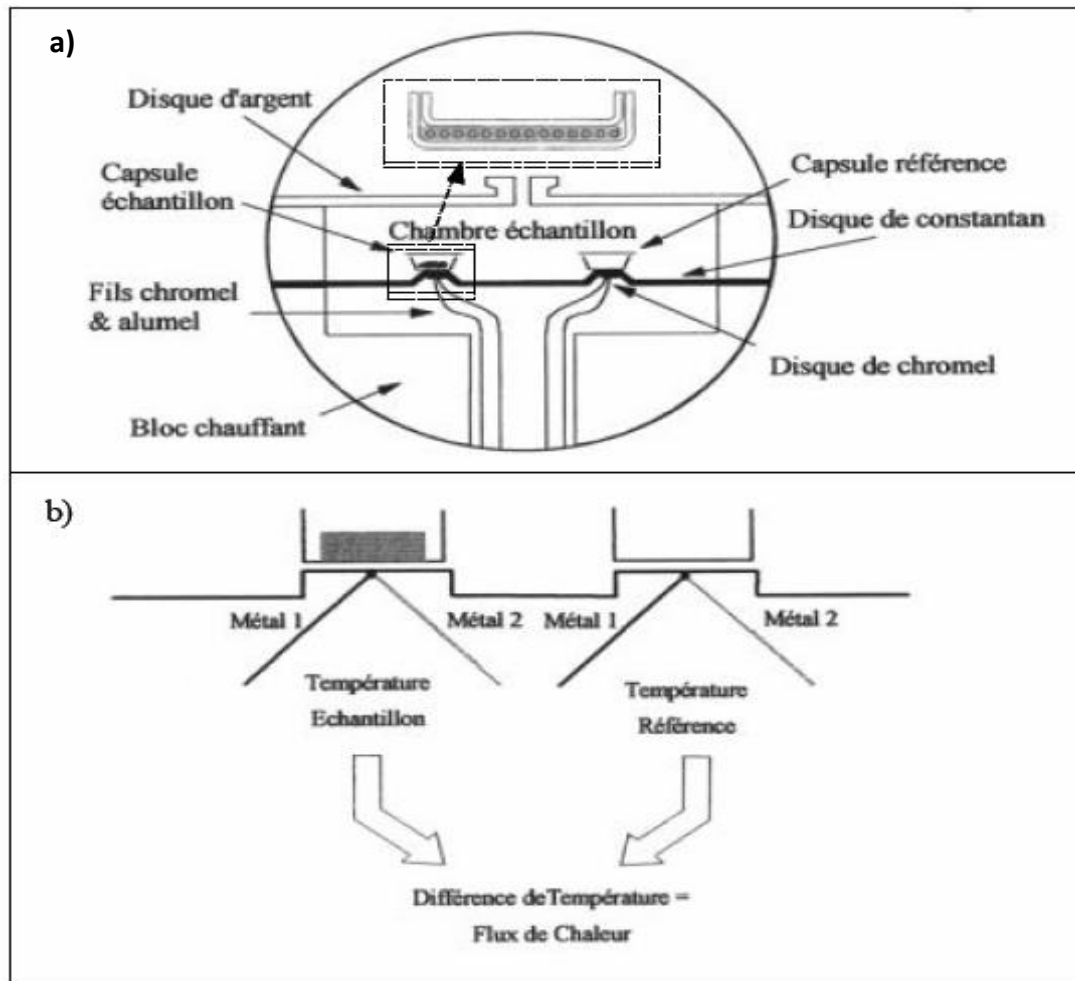


Figure III.7 : Schéma de la DSC (expliquer a et b)

En ce qui concerne le type de capteur utilisé pour la mesure de température, il existe des capteurs dits “ capteur plan ” et des capteurs dits “ capteur Calvet ”.

- Les capteurs plans sont des capteurs qui sont placés sous les cellules de test (cellule de référence et cellule de l'échantillon). Ils sont parfois en très grand nombre, répartis sur l'ensemble de la surface des cellules.
- Les capteurs Calvet sont des thermocouples enroulés autour des cellules de test.

La mesure qui est faite avec les capteurs de type Calvet est plus précise puisqu'elle permet de capter près de 90 % du flux de chaleur émis alors que dans le cas de capteurs plan, seuls 40 % du flux sont enregistrés [140].

Conclusion

Dans ce travail de mémoire nous avons réalisé une étude bibliographique élargi sur la structure et la dynamique des liquides ioniques.

Les liquides ioniques forment une nouvelle classe de solvants. Ce sont des sels fondus à une température inférieure à 100 °C. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes à plus d'un titre, et sont utilisés dans de nombreux domaines de pointe comme les synthèses organiques, la catalyse, la pharmacie, la métallurgie...etc.

Les LI sont des liquides généralement formés par des cations organiques volumineux et des anions organiques ou inorganiques, et leur point de fusion est inférieur à 100° C. En raison de leurs applications potentielles dans de nombreux domaines industriels, leurs excellentes performances ont suscité un grand intérêt. En particulier, il est envisageable de combiner cations et anions pour créer des LI adaptés à des applications spécifiques, mais cet objectif nécessite une compréhension approfondie de son origine au niveau moléculaire, en particulier de sa structure et de ses molécules.

Jusqu'à présent, la structure et la dynamique des LI sont très peu connues, peu d'investigations sont faites sans doute à cause de la complexité de l'analyse et de l'interprétation des résultats. Les outils les plus appropriés pour ce genre d'études sont :

- la diffraction des rayons X ;
- la diffusion neutronique ;
- les simulations de dynamique moléculaire.

L'étude de la dynamique nous permise de déterminer la nature des mouvements observés dans les phases ordonnée et désordonnée des molécules LI et de bien comprendre la relaxation β observée dans plusieurs liquides ioniques.

Aujourd'hui les liquides ioniques sont applicables dans le domaine de stockage de l'énergie. Dans les batteries au lithium-ion les liquides ioniques sont des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries au lithium.

Les liquides ioniques forment une nouvelle classe de solvants dont les propriétés permettent de réaliser des conversions chimiques réputées difficiles ou impossibles à mener dans les solvants classiques.

En perspectives, on propose d'élargir la recherche pratique comme l'étude de la dynamique et l'utilisation des techniques électrochimiques pour accéder aux propriétés électrochimiques des liquides ioniques.

Références bibliographiques

- [1] Y. Traore, Thèse de doctorat: "Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante," 2012, Université de Grenoble, France.
- [2] B. GUEZZEN, Thèse de doctorat: Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'exaction liquide – liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II); 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [3] M. Y. Asma, Mémoire de master : "Etude Comparative De Deux Liquides Ioniques (Aliquat336 [Cl] et Aliquat336 [SCN]) Dans L'extraction Liquide -Liquide Du Colorant « Orange De Têlon », 2018, Université de Tlemcen, Algérie.
- [4] A.-L. Revelli, Thèse de doctorat: "Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l' Environnement," p. 200, 2010, l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- [5] H. Safia and A. Wassila, Mémoire de master : "Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique," 2017, Université Dr Moulay Tahar de Saida, Algérie.
- [6] B. Yasmine, Mémoire de master : "Thème Synthèse d' un liquide ionique sulfonate & Application dans l' extraction de La (III)," 2016, Université de Tlemcen, Algérie.
- [7] H. Boumediene, Thèse de doctorat: "Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique," 2012, Université de Sidi BelAbbès, Algérie.
- [8] C. M. Gordon, "New developments in catalysis using ionic liquids," vol. 222, pp. 101–117, 2001.
- [9] D. R. Macfarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, and G. B. Deacon, "Ionic liquids based on imidazolium , ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion," 2002.
- [10] S. WAZOVKIN, "A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data," no. 2, 1996.
- [11] J. D. Holbrey, R. Seddon, and R. Wareing, "A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors Green Context," pp. 33–36, 2001.
- [12] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, and R. D. Rogers, "Traditional Extractants in Nontraditional Solvents : Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids †," pp. 3596–3604, 2000.
- [13] S. Chun, S. V Dzyuba, and R. A. Bartsch, "Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether," vol. 73, no. 15, pp. 3737–3741, 2001.
- [14] E. Jobin, Thèse de doctorat: "Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non," p. 153, 2009, l'Université de Strasbourg, France.
- [15] S. Chowdhury, R. S. Mohan, and J. L. Scott, "Reactivity of ionic liquids," Tetrahedron, vol. 63, no. 11, pp. 2363–2389, 2007.
- [16] S. V Dzyuba and R. A. Bartsch, "Influence of Structural Variations in

- Hexafluorophosphates and Bis (trifluoromethyl- sulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids,” *ChemPhysChem*, vol. 3, pp. 161–166, 2002.
- [17] K. R. Seddon, A. Stark, and M. Torres, “Influence of chloride , water , and organic solvents on the physical properties of ionic liquids *,” vol. 72, no. 12, pp. 2275–2287, 2000.
- [18] V. F. Sears, “Neutron scattering lengths,” *Phys. Rev.*, vol. 85, no. 4, pp. 555–558, 2006.
- [19] J. G. Huddleston et al., “Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation *Green Context*,” 2001.
- [20] K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, T. Takamuku, S. Kohara, and Y. Kameda, “Liquid structure and conformation of a low-viscosity ionic liquid , N -methyl- N -propyl-pyrrolidinium bis (fl uorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering,” vol. 143, pp. 64–69, 2008.
- [21] C. Chiappe and D. Pieraccini, “Review Commentary Ionic liquids : solvent properties and organic reactivity,” no. September 2004, pp. 275–297, 2005.
- [22] L. C. Branco, N. Rosa, J. M. Ramos, and C. A. M. Afonso, “Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids,” vol. 2, pp. 3671–3677, 2002.
- [23] C. A. Angell, N. Byrne, and J. Belieres, “Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids : Physical Chemistry and Applications,” no. Ii, pp. 1228–1236, 2007.
- [24] S. K. Colin F Poole, “Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2268–2286, 2010.
- [25] Y. Francois, “et des eparation en EC Thèse de doctorat de l ’ université Pierre et Marie Curie (Paris VI) Utilisation de l ’ électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation e,” no. Li, 2006.
- [26] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton, “Molecular states of water in room temperature ionic liquids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 23, pp. 5192–5200, 2001.
- [27] J. P. Hallett and T. Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. Part 2.,” *ChemInform*, vol. 42, no. 36, p. no-no, 1999.
- [28] P. Bonhte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, “Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts,” *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 5, pp. 1168–1178, 1996.
- [29] K. K. Laali, *Ionic Liquids in Synthesis*, vol. 2003, no. 11. 2003.
- [30] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, “Thermal properties of imidazolium ionic liquids,” *Thermochim. Acta*, vol. 357–358, pp. 97–102, 2000.
- [31] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Aming, and B. Jastorff, “Design of sustainable chemical products - The example of ionic liquids,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2183–2206, 2007.
- [32] T. P. Thuy Pham, C. W. Cho, and Y. S. Yun, “Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review,” *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 352–372, 2010.
- [33] R. Hagiwara and Y. Ito, “Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 105, no. 2, pp. 221–227, 2000.
- [34] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, and S. M. S. Chauhan, “Chemical and biochemical transformations in ionic liquids,” *Tetrahedron*, vol. 61, no. 5, pp. 1015–1060, 2005.

- [35] C. Chiappe and D. Pieraccini, "Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compounds in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of ICl_2 ," *J. Org. Chem.*, vol. 69, no. 18, pp. 6059–6064, 2004.
- [36] L. Renqing and Z. Cao, "Theoretical Study on Ionic Liquid Based on 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Cation and Hexafluorophosphate or Tetrafluoroborate," vol. 16, pp. 428–436, 2007.
- [37] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, "Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *Chem. Lett.*, no. 8, pp. 922–923, 2000.
- [38] J. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, and A. H. White, "Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: Structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide," *Chem. Commun.*, vol. 456, no. 15, pp. 1593–1594, 1998.
- [39] R. S. Varma and V. V. Namboodiri, "An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves," *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 643–644, 2001.
- [40] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, and K. R. Seddon, "Ionic liquid crystals: Hexafluorophosphate salts," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 12, pp. 2627–2636, 1998.
- [41] D. F. Evans, A. Yamauchi, G. J. Wel, and V. A. Bloomfield, "Micelle size in ethylammonium nitrate as determined by classical and quasi-elastic light scattering," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 18, pp. 3537–3541, 1983.
- [42] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, "Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 20, pp. 4164–4170, 1999.
- [43] P. Wasserscheid, T., Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition, vol. 1. 2008.
- [44] F. H. Hurley and T. P. Wier, "The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, no. 5, p. 207, 1951.
- [45] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium," *Encycl. Lubr. Lubr.*, vol. 237, no. 1980, pp. 374–374, 2014.
- [46] Y. Chauvin, F. Di Marco-Van Tiggelen, and H. Olivier, "Determination of aluminium electronegativity in new ambient-temperature acidic molten salts based on 3-butyl-1-methylimidazolium chloride and $\text{AlEt}_3\text{-xCl}_x$ ($x = 0\text{-}3$) by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 7, pp. 1009–1011, 1993.
- [47] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 13, pp. 965–967, 1992.
- [48] J. S. Wilkes, "A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents," *Green Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 73–80, 2002.
- [49] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Preparation of novel, moisture-stable, lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains," *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 19, pp. 2010–2011, 2001.
- [50] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, and J. M. Basset, "The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol," *Organometallics*, vol. 22,

- no. 22, pp. 4418–4425, 2003.
- [51] R. Ludwig, “Ionic Liquids in Synthesis. Edited by Peter Wasserscheid and Tom Welton,” *ChemSusChem*, vol. 1, no. 10, pp. 863–864, 2008.
 - [52] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, and P. Neta, “Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 377, no. 1, pp. 159–164, 2003.
 - [53] M. J. Earle et al., “Chloroindate(III) ionic liquids: Recyclable media for Friedel-Crafts acylation reactions,” *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 903–905, 2005.
 - [54] B. Karimi, M. Tavakolian, M. Akbari, and F. Mansouri, “Ionic Liquids in Asymmetric Synthesis: An Overall View from Reaction Media to Supported Ionic Liquid Catalysis,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 15, pp. 3173–3205, 2018.
 - [55] A. Stark et al., “Purity specification methods for ionic liquids,” *Green Chem.*, vol. 10, no. 11, pp. 1152–1161, 2008.
 - [56] I. Billard et al., “Stability of divalent Europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate,” *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 5, pp. 1726–1733, 2003.
 - [57] M. Picquet, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, and J. Zimmermann, “Ionic Liquids, 3. Synthesis and Utilisation of Protic Imidazolium Salts in Homogeneous Catalysis,” *Adv. Synth. Catal.*, vol. 345, no. 8, pp. 959–962, 2003.
 - [58] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, and M. Nieuwenhuyzen, “Small-Angle Scattering from Long-Chain Alkylimidazolium-Based Ionic Liquids,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 818, no. 4, pp. 400–412, 2002.
 - [59] H. Weingärtner, “Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 4, pp. 654–670, 2008.
 - [60] S. A. RICE, *Advances in chemical physics*, vol. 118, no. 1–2, 1984.
 - [61] C. Cadena, Q. Zhao, R. Q. Snurr, and E. J. Maginn, “Molecular modeling and experimental studies of the thermodynamic and transport properties of pyridinium-based ionic liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 6, pp. 2821–2832, 2006.
 - [62] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, “Inherent-Structure View of Self-Diffusion in Liquids †,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 21, pp. 6772–6777, 2004.
 - [63] C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J. C. Plaquevent, and A. C. Gaumont, “Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis,” *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 16, no. 24, pp. 3921–3945, 2005.
 - [64] H. Cang, J. Li, and M. D. Fayer, “Orientational dynamics of the ionic organic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium nitrate,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 24, pp. 13017–13023, 2003.
 - [65] B. R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, and E. L. Quitevis, “Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 33, pp. 7579–7585, 2002.
 - [66] H. Shirota and E. W. Castner, “Substitutions on the Imidazolium Cations?,” *Society*, pp.

21576–21585, 2005.

- [67] O. Russina et al., “Morphology and intermolecular dynamics of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: Structural and dynamic evidence of nanoscale segregation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 42, 2009.
- [68] A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, and C. M. Gordon, “Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 16, pp. 8549–8557, 2003.
- [69] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez, and H. Grimm, “Relaxation processes in room temperature ionic liquids: The case of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 46, pp. 22061–22066, 2005.
- [70] Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi, and H. o. Hamaguchi, “Dynamics structure of a room-temperature ionic liquid bmimCl,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 385-386 I, pp. 732–734, 2006.
- [71] E. Mamontov, H. Luo, and S. Dai, “Proton dynamics in N,N,N',N'-tetramethylguanidinium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide protic ionic liquid probed by quasielastic neutron scattering,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 1, pp. 159–169, 2009.
- [72] Y. Wang and G. A. Voth, “Unique spatial heterogeneity in ionic liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 35, pp. 12192–12193, 2005.
- [73] M. Imanari, K. I. Uchida, K. Miyano, H. Seki, and K. Nishikawa, “NMR study on relationships between reorientational dynamics and phase behaviour of room-temperature ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium cations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 12, pp. 2959–2967, 2010.
- [74] A. P. Abbott, K. S. Ryder, and U. König, “Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids,” *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 86, no. 4, pp. 196–204, 2008.
- [75] S. Zhang and Z. C. Zhang, “Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature,” *Green Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 376–379, 2002.
- [76] L. L. Xie et al., “Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride,” *Green Chem.*, vol. 10, no. 5, pp. 524–53, 2008.
- [77] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance, and A. McCluskey, “‘Green’ leaching: Recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid,” *Green Chem.*, vol. 6, no. 7, pp. 313–315, 2004.
- [78] D. Zhao et al., “Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 2, pp. 1490–1494, 2012.
- [79] W. Lan, C. F. Liu, F. X. Yue, R. C. Sun, and J. F. Kennedy, “Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 2, pp. 672–677, 2011.
- [80] J. Peng and Y. Deng, “Catalytic Beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquids,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 42, no. 3, pp. 403–405, 2001.
- [81] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, 2008.

- [82] B. Aoun, "Liquides ioniques : structure et dynamique . Bachir Aoun 2011.
- [83] E. Billy, "Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte," 2012.
- [84] H. Olivier-Bourbigou and L. Magna, "Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 182–183, no. October 2001, pp. 419–437, 2002.
- [85] M. J. Earle, P. B. McCormac, and K. R. Seddon, "Diels-Alder reactions in ionic liquids: A safe recyclable alternative to lithium perchlorate-diethyl ether mixtures," *Green Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 23–25, 1999.
- [86] J. Caja, "Application of Ionic Liquids as Electrolytes in Lithium Rechargeable Cells," *ECS Proc. Vol.*, vol. 1999–41, no. 1, pp. 150–160, 1999.
- [87] S. Legeai et al., "Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 11, pp. 1661–1664, 2008.
- [88] A. P. Abbott and K. J. McKenzie, "Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 37, pp. 4265–4279, 2006.
- [89] Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, and T. Miura, "Electrodeposition of Metallic Lithium on a Tungsten Electrode in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfone)imide Room-temperature Molten Salt," *Electrochemistry*, vol. 71, no. 12. pp. 1033–1035, 2003.
- [90] J. Fraga Dubreuil and J. P. Bazureau, "Rate accelerations of 1,3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids," *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, no. 38, pp. 7351–7355, 2000.
- [91] C. W. Lee, "Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: Acceleration and selectivity enhancement," *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, no. 13, pp. 2461–2464, 1999.
- [92] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, and T. Welton, "The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 517–520, 2002.
- [93] A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. De Souza, and J. Dupont, "Asymmetric hydrogenation of 2-arylacrylic acids catalyzed by immobilized Rn-BINAP complex in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate molten salt," *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 8, no. 2, pp. 177–179, 1997.
- [94] C. F. Poole, "Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids," *J. Chromatogr. A*, vol. 1037, no. 1–2, pp. 49–82, 2004.
- [95] A. Heintz, D. V. Kulikov, and S. P. Verevkin, "Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 2. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons and polar solutes in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide and in 1,2-dimethyl-3-ethyl-imidazolium bis(," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, no. 4, pp. 894–899, 2002.
- [96] U. Domańska and A. Marciniak, "Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 4-methyl-N-butyl-pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 12, pp. 1350–1355, 2009.
- [97] M. Seiler, C. Jork, A. Kavarnou, W. Arlt, and R. Hirsch, "Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids," *AIChE J.*, vol. 50, no. 10, pp. 2439–2454,

2004.

- [98] A. V. Orchillés, P. J. Miguel, E. Vercher, and A. Martínez-Andreu, "Using 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate as an entrainer for the extractive distillation of ethanol + water mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 4, pp. 1669–1674, 2010.
- [99] L. D. Simoni, A. Chapeaux, J. F. Brennecke, and M. A. Stadtherr, "Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 9, pp. 1406–1412, 2010.
- [100] V. Najdanovic-Visak et al., "Phase behaviour of room temperature ionic liquid solutions: An unusually large co-solvent effect in (water + ethanol)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 10, pp. 1701–1703, 2002.
- [101] J. Chen, L. P. Duan, J. G. Mi, W. Y. Fei, and Z. C. Li, "Liquid-liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 173, no. 1, pp. 109–119, 2000.
- [102] A. Arce, M. J. Earle, H. Rodríguez, and K. R. Seddon, "Separation of benzene and hexane by solvent extraction with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide ionic liquids: Effect of the alkyl-substituent length," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4732–4736, 2007.
- [103] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Ebeling, B. Ferrera, S. S. X. Chiaro, and J. Dupont, "On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 593–605, 2007.
- [104] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, and P. Wasserscheid, "Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids," *Chem. Commun.*, vol. 23, pp. 2494–2495, 2001.
- [105] N. Ko, E. Huh, M. Cheong, and B. S. Ahn, "Deep desulfurization of oil by extraction with ionic liquids," *ACS Natl. Meet. B. Abstr.*, 2007.
- [106] M. Francisco, A. Arce, and A. Soto, "Ionic liquids on desulfurization of fuel oils," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 294, no. 1–2, pp. 39–48, 2010.
- [107] J. D. Holbrey, I. López-Martin, G. Rothenberg, K. R. Seddon, G. Silvero, and X. Zheng, "Desulfurisation of oils using ionic liquids: Selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency," *Green Chem.*, vol. 10, no. 1, pp. 87–92, 2008.
- [108] H. W. Pennline et al., "Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 9, pp. 897–907, 2008.
- [109] J. F. Brennecke and E. J. Maginn, "Ionic Liquids : Innovative Fluids for Chemical Processing," vol. 47, no. 3, 2001.
- [110] D. Wappel, G. Gronald, R. Kalb, and J. Draxler, "Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 3, pp. 486–494, 2010.
- [111] J. L. Anthony, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture," *Int. J. Environ. Technol. Manag.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 105–115, 2004.
- [112] R. E. Baltus et al., "Examination of the potential of ionic liquids for gas separations," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1–3, pp. 525–541, 2005.

- [113] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, "Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 29, pp. 7315–7320, 2002.
- [114] S. Raeissi and C. J. Peters, "High pressure phase behaviour of methane in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 294, no. 1–2, pp. 67–71, 2010.
- [115] J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, and V. Majer, "Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 4, pp. 490–502, 2006.
- [116] Y. Zhou and J. Qu, "Ionic liquids as lubricant additives: A review," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 3209–3222, 2017.
- [117] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, and L. Yu, "Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant," *Chem. Commun.*, vol. 21, pp. 2244–2245, 2001.
- [118] J. Leipert, I. Bobis, S. Schubert, H. Fickenscher, M. Leippe, and A. Tholey, "Miniaturized dispersive liquid-liquid microextraction and MALDI MS using ionic liquid matrices for the detection of bacterial communication molecules and virulence factors," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 410, no. 19, pp. 4737–4748, 2018.
- [119] R. J. Soukup-Hein et al., "Evaluating the use of tricationic reagents for the detection of doubly charged anions in the positive mode by ESI-MS," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 7, pp. 2612–2616, 2008.
- [120] H. N. Abdelhamid, "Ionic liquids for mass spectrometry: Matrices, separation and microextraction," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 122–138, 2016.
- [121] I. M. Marrucho, L. C. Branco, and L. P. N. Rebelo, "Ionic liquids in pharmaceutical applications," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 5, pp. 527–546, 2014.
- [122] H. D. Williams, Y. Sahbaz, L. Ford, T. H. Nguyen, P. J. Scammells, and C. J. H. Porter, "Ionic liquids provide unique opportunities for oral drug delivery: Structure optimization and in vivo evidence of utility," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 14, pp. 1688–1690, 2014.
- [123] N. Adawiyah, M. Moniruzzaman, S. Hawatulaila, and M. Goto, "Ionic liquids as a potential tool for drug delivery systems," *Medchemcomm*, vol. 7, no. 10, pp. 1881–1897, 2016.
- [124] R. D. R. J.L. Shamshina, P. Berton, H. Wang, X. Zhou, G. Gurau, "Ionic Liquids in Pharmaceutical Industry, Green Tech. Org. Synth.," *Med. Chem*, 2018.
- [125] F. Rouessac and A. Rouessac, "Fluorimétrie et chimiluminescence," *Anal. Chim. Méthodes Tech. Instrum. Mod.*, pp. 205–222, 2004.
- [126] B. Jan, P. Embs, F. Juranyi, and R. Hempelmann, "Introduction to Quasielastic Neutron Scattering," vol. 224, pp. 5–32, 2010.
- [127] V. García and A. Arbe, "Current Opinion in Colloid & Interface Science Quasielastic neutron scattering in soft matter," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 6, pp. 381–390, 2009.
- [128] C. Hardacre, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs, D. T. Bowron, and D. T. Bowron, "Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ...," vol. 074510, no. May 2013, pp. 4–11, 2010.

- [129] J. De Roche et al., “Application of Complementary Experimental Techniques to Characterization of the Phase Behavior of [C 16 mim][PF 6] and [C 14 mim][PF 6],” no. c, pp. 3089–3097, 2003.
- [130] E. Mamontov, G. A. Baker, H. Luo, and S. Dai, “Microscopic Diffusion Dynamics of Silver Complex-Based Room-Temperature Ionic Liquids Probed by Quasielastic Neutron Scattering,” vol. 37831, pp. 944–950, 2011.
- [131] B. Aoun, M. A. González, M. Russina, and D. L. Price, “Dynamics of butyl - and hexyl - methylimidazolium bromide ionic liquids,” vol. 82, pp. 1–9, 2013.
- [132] P. F. F. and D. J. W. S. M. Chathoth, E. Mamontov, S. Dai, X. Wang, “Fast diffusion in a room temperature ionic liquid confined in mesoporous carbon,” vol. 66004, 2012.
- [133] R. K. and M J Windridge, G Cunningham, T C Hender and Lukash, “Non-linear instability at large vertical displacements in the MAST tokamak,” vol. 035018, 2011.
- [134] S. Haravifard, Z. Yamani, and B. D. Gaulin, Quantum Phase Transitions, vol. 48. Elsevier, 2015.
- [135] M. Arai, Experimental Techniques, 1st ed., vol. 44. Elsevier Inc., 2013.
- [136] G. W. STEWART, “X-RAY DIFFRACTION IN LIQUIDS: A COMPARISON OF ISOMERS OF NORMAL HEPTANE AND OF CERTAIN CARBON CHAINS BY,” vol. 32, no. 2, pp. 153–161, 1928.
- [137] G. W. STEWART, “X-ray diffraction in liquids,” vol. 2, pp. 116–122, 1930.
- [138] L. Gontrani, P. Ballirano, and F. Leonelli, X-Ray Diffraction Studies of Ionic Liquids : From Spectra to Structure and Back. 2014.
- [139] M. N. Rabie, Mémoire de magister: “Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire,” 2013, Université deTlemcen, Algérie.
- [140] N. BOUCHONNEAU, Thèse de doctorat: “SYSTÈMES D ’ ISOLATION THERMIQUE,” 2007. Université de Franche-Comté, France.