

# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

*Présentée par : M. CHAKER Yassine*

### *Intitulé*

**Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques et de poly(liquides ioniques) à base d'imidazolium**

|                                 |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| <i>Faculté</i>                  | Chimie                 |
| <i>Département</i>              | Génie des matériaux    |
| <i>Domaine</i>                  | Science et Technologie |
| <i>Filière</i>                  | Génie des procédés     |
| <i>Intitulé de la Formation</i> | Génie des matériaux    |

*Devant le Jury Composé de :*

| <i>Membres de Jury</i> | <i>Grade</i> | <i>Qualité</i>      | <i>Domiciliation</i>                 |
|------------------------|--------------|---------------------|--------------------------------------|
| Mr Larbi KACIMI        | Professeur   | <b>Président</b>    | USTO MB, Oran                        |
| Mr Hocine ILIKTI       | Professeur   | <b>Encadrant</b>    | USTO MB, Oran                        |
| Mr El- Habib BELARBI   | Professeur   | <b>Co-Encadrant</b> | Univ. IBN KHALDOUN                   |
| Mr Tayeb BENABDALLAH   | Professeur   |                     | USTO MB, Oran                        |
| Mr Mayouf SELLAMI      | Professeur   | <b>Examineurs</b>   | USTO MB, Oran                        |
| Mr Seghier OULD KADA   | Professeur   |                     | Univ. D'Oran Es-Senia                |
| Mr Serge bresson       | Professeur   |                     | Univ. Picardie Jules Verne<br>Amiens |
| Mr Aissa HADJ SAID     | MCA          | <b>Invités</b>      | Univ. IBN KHALDOUN<br>Tiaret         |

*Année Universitaire : 2016/2017*

# Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mon père qui m'a appris l'amour de la science et la  
persévérance dans la vie.

Ma mère pour sa tendresse et son encouragement pendant  
toute ma vie.

Mon frère et mes chères sœurs.

A toute ma famille, à tous mes amis (es).

A Tous ceux qui me sont chers.

## Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail. Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, au Laboratoire de Synthèse et Catalyse à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret et au Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes à l'université de Picardie Jules Verne Amiens FRANCE. Je voudrais de prime abord remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Hocine ILIKTI de l'Université des sciences et de technologie d'Oran U.S.T.O.-M.B., qui a été l'initiateur de ce mémoire et mon Directeur de thèse durant toutes ces années ainsi que Monsieur le Professeur El- Habib BELARBI de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret co-directeur de thèse pour toute l'aide et la sollicitude qu'il m'a apportées Je n'oublierai pas aussi de remercier Monsieur le Professeur Serge BRESSON de l'Université de Picardie Jules Verne, à Amiens, en France et Directeur du laboratoire de Physique des Systèmes Complexes pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour tous les conseils qu'il m'a prodigués.

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur Larbi KACIMI de l'Université des sciences et de technologie d'Oran U.S.T.O.-M.B., pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Tayeb BENABDALLAH de l'Université des sciences et de technologie d'Oran U.S.T.O.-M.B., pour avoir accepté d'examiner ce travail dans le cadre de cette thèse et pour m'avoir permis de réaliser une partie de mon travail expérimental au sein de son laboratoire cité plus haut.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Selami MAAYOF de l'Université des sciences et de technologie d'Oran U.S.T.O.-M.B, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse pour examiner ce travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Seghier OULD KADA de l'Université D'Oran Es-Senia., pour avoir accepté d'examiner ce travail et participer à ce jury.

## Remerciements

---

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur Aissa HADJ SAID Maître de Conférence à l'Université de Tiaret, d'avoir bien voulu user de son temps pour juger ce travail et participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le Professeur Brahim KHELIFA de l'Université d'ARTOIS Lens, France, pour ses conseils et ses orientations.

Je remercie vivement Monsieur DEBDAB Mansour Maître de conférence l'université de Tiaret et membres du laboratoire de Synthèse et Catalyse pour m'avoir assisté tout au long de mes travaux au laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur MOUMENE Taqyieddine Maître de conférence l'université de Tiaret et membres du laboratoire de Synthèse et Catalyse pour m'avoir assisté tout au long de mes travaux au laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à M. Boumediene HADDAD maître de conférences à l'Universitaire de Saida et membre du laboratoire synthèse et catalyse

Mes remerciements vont aussi à Mme Ouissam ABBAS attachée de recherche dans le centre Wallon de recherches agronomiques en Belgique, Monsieur Matthieu COURTY, de l'Université de Picardie Jules Verne, qui m'a permis de réaliser les mesures de DSC et d'ATG. , Mme Anne Wadouachi Professeur au laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agrossources Université Picardie Jules Verne, Amiens, France,

Je n'oublie pas de remercier Monsieur Albert Nguyen Van Nhien Professeur au Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agrossources, Université Picardie Amiens, France pour m'avoir autorisé à travailler dans son laboratoire à Amiens.

Je tiens aussi à remercier tous les Enseignants de l'Université des sciences et de technologie d'Oran U.S.T.O.-M.B et l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret qui ont contribué à ma formation, ainsi que le personnel de l'Université pour son aide.

Je voudrais adresser mes remerciements à mes parents, à toute ma famille, à mes amis et à tous ceux qui me sont chers, pour m'avoir toujours encouragé et s'être inquiétés du bon déroulement de mes études.

## Sommaire

Abréviations et symboles utilisés

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....25

## Partie théorique

### Chapitre I Synthèse bibliographique sur les liquides ioniques et poly(liquide ionique)

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| I. 1. Introduction.....                                          | 30 |
| I. 2. Structure des liquides ioniques .....                      | 30 |
| I. 3. Synthèse des liquides ioniques.....                        | 35 |
| I. 3. 1. La métathèse anionique.....                             | 36 |
| I. 3. 2. La neutralisation acide .....                           | 36 |
| I. 4. Etape de Mentshutkin et de Finkelstein .....               | 36 |
| I. 5. Purification des liquides ioniques .....                   | 37 |
| I. 6. Exemples de liquides ioniques.....                         | 39 |
| I. 7. Propriétés générales des liquides ioniques.....            | 44 |
| I. 7. 1. Viscosité, Densité et Température de fusion .....       | 44 |
| I. 8. Polymérisation des liquides ioniques.....                  | 46 |
| I. 9. Préparation de nouveaux polymères électrolytes.....        | 48 |
| I. 10. Définition et caractéristiques principales.....           | 52 |
| I. 11. Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium ..... | 54 |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| I. 12. Polymérisation des monomères LIs à base d'imidazolium .....  | 56 |
| I. 13. Polymérisation radicalaire libre .....                       | 57 |
| I. 14. Les applications potentielles des PLIs .....                 | 57 |
| I. 14. 1. PLIs pour les dispositifs d'énergie .....                 | 58 |
| I. 14. 2. PLIs pour les dispositifs de séparation.....              | 59 |
| I. 14. 3. PLI pour la catalyse .....                                | 60 |
| I. 14. 4. PLIs comme dispersants et stabilisants.....               | 61 |
| I. 14. 5. PLIs comme précurseurs pour les matériaux de carbone..... | 61 |
| I. 14. 6. Autres applications: .....                                | 62 |
| I. 15. Conclusion .....                                             | 62 |
| Références bibliographiques .....                                   | 63 |

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre II Elaboration de nouveaux liquides ioniques et des poly(liquide ionique)**

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II. 1. Introduction .....                                                                                                          | 83 |
| II. 2. Synthèse des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium).....                                            | 84 |
| II. 2.1. Réactifs et matériaux .....                                                                                               | 84 |
| II. 3. Synthèse et caractérisation de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]..... | 84 |
| II. 3.1. Purification .....                                                                                                        | 84 |
| II. 3. 2 Analyse par spectroscopie RMN .....                                                                                       | 85 |
| II. 3. 2. 1. Les résultats de RMN .....                                                                                            | 85 |

|                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II. 3. 3. Analyse par spectroscopie de masse.....                                                                                                        | 87  |
| II. 4. Synthèse et caractérisation de hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]..... | 88  |
| II. 4. 1. Purification .....                                                                                                                             | 88  |
| II. 4. 2. Les résultats de RMN .....                                                                                                                     | 88  |
| II. 5. Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (1-vinylimidazolium).....                                                                  | 90  |
| II. 5. 1. Réactifs et matériaux .....                                                                                                                    | 90  |
| II. 6. Synthèse de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium[EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ].....                                            | 90  |
| II. 6. 1. Purification .....                                                                                                                             | 91  |
| II. 6. 2. Analyse par spectroscopie RMN .....                                                                                                            | 92  |
| II. 6. 2. 1. Les résultats de RMN .....                                                                                                                  | 92  |
| II. 6. 3. Analyse par spectroscopie de masse.....                                                                                                        | 95  |
| II. 7. Synthèse de poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium).....                                                                               | 95  |
| II. 7. 1. Purification .....                                                                                                                             | 95  |
| II. 7. 2. Les résultats de RMN .....                                                                                                                     | 99  |
| II. 8. Synthèse de poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium).....                                                                       | 99  |
| II. 8. 1. Purification .....                                                                                                                             | 99  |
| II. 9. Conclusion.....                                                                                                                                   | 100 |
| Références bibliographiques .....                                                                                                                        | 101 |

## Résultat et discussion

### Chapitre III Comportements vibrationnels des nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)

|                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III. 1. Introduction .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 105 |
| III. 2. La spectroscopie infrarouge .....                                                                                                                                                                                                                                   | 106 |
| III. 2. 1. Principe.....                                                                                                                                                                                                                                                    | 106 |
| III. 2. 2. Domaine infrarouge de 0,8 $\mu\text{m}$ à 1000 $\mu\text{m}$ divisé en 3 catégories.....                                                                                                                                                                         | 106 |
| III. 2. 3. Cas de l'ATR/FTIR.....                                                                                                                                                                                                                                           | 107 |
| III. 2. 3. 1. Avantages de cette technique.....                                                                                                                                                                                                                             | 108 |
| III. 2. 3. 2. Dispositif expérimental.....                                                                                                                                                                                                                                  | 108 |
| III. 2. 4. La spectroscopie Raman.....                                                                                                                                                                                                                                      | 108 |
| III. 2. 4. 1. Principes physiques.....                                                                                                                                                                                                                                      | 109 |
| III. 2. 4. 2. Informations accessibles par spectroscopie Raman.....                                                                                                                                                                                                         | 112 |
| III. 2. 4. 3. Avantages de la spectroscopie Raman.....                                                                                                                                                                                                                      | 114 |
| III. 2. 4. 4. Dispositifs expérimentaux .....                                                                                                                                                                                                                               | 115 |
| III. 3. Influence du choix de l'anion sur le comportement vibrationnel des liquides ioniques.<br>.....                                                                                                                                                                      | 116 |
| III. 3. 1. Étude en spectroscopie FTIR/ATR des liquides ioniques 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et de la 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium hydrogénosulfate [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]..... | 116 |
| III. 3. 1. 1. Etude dans la région spectrale 1300-600cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                 | 119 |
| III. 3. 1. 2. Etude dans la région spectrale 1800-1300cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                | 120 |
| III. 3. 1. 3. Etude dans la région 3500-2600cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                          | 121 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III. 3. 2. Étude en spectroscopie Raman des liquides ioniques chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et l'hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]..... | 123 |
| III. 4. Influence de la polymérisation sur le comportement vibrationnel.....                                                                                                                                                                                                  | 127 |
| III. 4. 1. Étude en spectroscopie FTIR/ATR.....                                                                                                                                                                                                                               | 127 |
| III. 4. 1. 1. Etude dans la région spectrale 1300-600 cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                  | 130 |
| III. 4. 1. 2. Etude dans la région spectrale 1800-1300cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                  | 130 |
| III. 4. 1. 3. Etude dans la région3500-2600cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                             | 131 |
| III. 4. 2. Étude en spectroscopie Raman.....                                                                                                                                                                                                                                  | 132 |
| III. 5. Influence du choix de l'anion sur le comportement vibrationnel des poly(liquide ionique).....                                                                                                                                                                         | 135 |
| III. 5. 1. Étude en spectroscopie FTIR/ATR.....                                                                                                                                                                                                                               | 136 |
| III. 5. 1. 1. Etude dans la région spectrale 1300-600cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                   | 138 |
| III. 5. 1. 2. Etude dans la région spectrale 1700-1300cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                                                                                  | 138 |
| III. 5. 1. 3. Etude dans la région 3700-2600cm-1.....                                                                                                                                                                                                                         | 139 |
| Références bibliographiques.....                                                                                                                                                                                                                                              | 141 |

## **CHAPITRE IV Étude des propriétés thermiques des nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)**

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV. 1. Introduction.....                                                   | 144 |
| IV. 2. Descriptions des équipements utilisés pour l'analyse thermique..... | 145 |
| IV. 2. 1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....             | 145 |
| IV. 2. 1. 1. Principe de la mesure.....                                    | 145 |
| IV. 2. 1. 2. La DSC à flux de chaleur.....                                 | 146 |

---

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV. 2. 2. L'Analyse Thermogravimétrique ATG .....                                                                                                                               | 147 |
| IV. 2. 2. 1. Principe de l'ATG.....                                                                                                                                             | 147 |
| IV. 3. Etude des diagrammes en DSC, ATG, DTG et spectrométrie de masse des nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique).....                                             | 149 |
| IV. 3. 1. Conditions expérimentales .....                                                                                                                                       | 149 |
| IV. 3. 2. Thermogrammes de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]. .....                                                                                                     | 150 |
| IV. 3. 2. 1. Thermogramme en DSC .....                                                                                                                                          | 150 |
| IV. 3. 2. 2. Thermogramme en DTG :stabilité thermique.....                                                                                                                      | 150 |
| IV. 3. 3. Thermogrammes de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]......                                                                                        | 152 |
| IV. 3. 3. 1. Thermogramme en DSC .....                                                                                                                                          | 152 |
| IV. 3. 3. 2. Thermogramme en DTG (stabilité thermique).....                                                                                                                     | 153 |
| IV. 3. 4. Comparaison des propriétés thermiques des liquides ioniques [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]..... | 155 |
| IV. 3. 4. Thermogrammes de [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]......                                                                                                      | 156 |
| IV. 3. 4. 1. Thermogramme en DSC .....                                                                                                                                          | 156 |
| IV. 3. 4. 2. Thermogramme en DTG.....                                                                                                                                           | 156 |
| IV. 3. 5. Thermogrammes de poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ])......                                                                                                | 158 |
| IV. 3. 5. 1 Thermogramme en DSC .....                                                                                                                                           | 158 |
| IV. 3. 5. 2. Stabilité thermique.....                                                                                                                                           | 159 |
| IV. 3. 6. Thermogrammes de poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ])......                                                                                  | 161 |
| IV. 3. 6. 1. Thermogramme en DSC .....                                                                                                                                          | 161 |
| IV. 3. 6. 2. Stabilité thermique.....                                                                                                                                           | 162 |
| IV. 4. Conclusion .....                                                                                                                                                         | 164 |

---

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Références bibliographiques .....                                                                            | 165 |
| <br>                                                                                                         |     |
| <b>CHAPITRE V Etude des propriétés diélectriques des nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)</b> |     |
| V. 1. Introduction .....                                                                                     | 168 |
| V. 2. Principe de la spectroscopie diélectrique .....                                                        | 169 |
| V. 2. 1. Définition du facteur de pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) .....                                | 169 |
| V. 2. 2. Relaxations du type Debye.....                                                                      | 169 |
| V. 2. 3. Distribution des temps de relaxation .....                                                          | 170 |
| V. 2. 4. Comportement d'Arrhenius.....                                                                       | 170 |
| V. 2. 5. Loi de Vogel-Tamman-Fulcher.....                                                                    | 171 |
| V. 3. Dispositif expérimental .....                                                                          | 171 |
| V. 3. 1. Cas du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium .....                                          | 171 |
| V. 3. 2. Cas du liquide ionique hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium ..                     | 173 |
| V. 3. 3. Cas du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium .....                                           | 176 |
| V. 3. 4. Cas du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium) .....                                     | 178 |
| V. 3. 5. Cas du poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium).....                              | 181 |
| V. 4. Variation de la conductivité en fonction de la température et d'énergie d'activation....               | 183 |
| V. 5. Conclusion.....                                                                                        | 186 |
| Références bibliographiques .....                                                                            | 187 |
| Conclusion générale .....                                                                                    | 189 |

### Abréviations et symboles utilisés

|                                                          |                                                                      |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>LIs</b>                                               | liquides ioniques                                                    |
| <b>RMN</b>                                               | Résonance magnétique nucléaire                                       |
| <b>LIsTS</b>                                             | Liquides ioniques à Tâches spécifiques                               |
| <b>[emim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>    | tétrafluoroborate d'éthylméthylimidazomium                           |
| <b>[emim<sup>+</sup>][I<sup>-</sup>]</b>                 | iodure d'éthylméthylimidazomium                                      |
| <b>[C2-mim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>  | tétrafluoroborate 1-ethyl-3-methylimidazolium                        |
| <b>[C4-mim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>  | tétrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium                        |
| <b>[C4-mim<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>  | Nitrate 1-Butyl-3-Methylimidazolium                                  |
| <b>[C8-mim<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>  | Nitrate 1-n-octyl-3-methylimidazolium                                |
| <b>[heemim<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b> | hydrogénosulfate de 1-[2-(2-hydroxy-éthoxy)éthyl]3-méthylimidazolium |
| <b>[hmim<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>   | hydrogénosulfate de 1-hexyl-3-methylimidazolium                      |
| <b>[hydemim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]</b> | hexafluorophosphate de 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium        |
| <b>[Rmim<sup>+</sup>][X<sup>-</sup>]</b>                 | X R 3-Methylimidazolium                                              |
| <b>[bmim]</b>                                            | butylméthylimidazolium                                               |
| <b>PLI-Br</b>                                            | Bromure poly(liquid ionique)                                         |
| <b>PLI-OH</b>                                            | hydroxéthyle poly(liquid ionique)                                    |
| <b>PEO</b>                                               | oxyde de polyéthylène                                                |
| <b>[VyIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>    | tétrafluoroborate 3-vinylimidazolium                                 |
| <b>[EImV<sup>+</sup>][S<sup>-</sup>]</b>                 | sulfonate N vinylimidazolium                                         |
| <b>[EImC<sub>3</sub><sup>+</sup>][S<sup>-</sup>]</b>     | sulfonate 1-propyl 3 vinylimidazolium                                |
| <b>[EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]</b>              | bis(trifluorométhylsulfonyl)imide 1-Ethyl-3-methylimidazolium        |
| <b>PLIs</b>                                              | poly(liquides ioniques)                                              |

|                                                                        |                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>PLIBCPs</b>                                                         | poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium)s                                          |
| <b>ATRP</b>                                                            | polymérisation radicalaire par transfert d'atomes                         |
| <b>ROMP</b>                                                            | polymérisation par ouverture de cycle par métathèse                       |
| <b>PRL</b>                                                             | Polymer Research Lab                                                      |
| <b>PAF</b>                                                             | matériau de structure aromatique poreux                                   |
| <b>[EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]</b>                           | chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium                             |
| <b>[EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>              | hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium                     |
| <b>AIBN</b>                                                            | Azobisisobutyronitrile                                                    |
| <b>[EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]</b>                           | chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium                              |
| <b>poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]</b>                       | poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium)                        |
| <b>poly[EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>          | poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium)                |
| <b>[EMIM<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b>                 | bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium |
| <b>[M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>+</sup>][2NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>]</b> | bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium |
| <b>[M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>+</sup>][2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]</b>  | hexafluorophosphate de méthylène bis-méthyle imidazolium                  |
| <b>[M(CH<sub>2</sub>)IM<sup>+</sup>][2I<sup>-</sup>]</b>               | Iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium                               |
| <b>DSC</b>                                                             | calorimétrie différentielle à balayage                                    |
| <b>ATD</b>                                                             | analyse thermique différentielle                                          |
| <b>ATG</b>                                                             | analyse thermogravimétrique                                               |
| <b>T<sub>g</sub></b>                                                   | température de transition vitreuse                                        |
| <b>T<sub>f</sub></b>                                                   | température de fusion                                                     |
| <b>T<sub>c</sub></b>                                                   | température de cristallisation                                            |
| <b>T<sub>d</sub></b>                                                   | température de dégradation                                                |

|                 |                                               |
|-----------------|-----------------------------------------------|
| <b>Tdt</b>      | température de dégradation totale             |
| <b>Mol</b>      | mole                                          |
| <b>mmol</b>     | Millimole                                     |
| <b>°C</b>       | Degré Celsius                                 |
| <b>K</b>        | Kelvin                                        |
| <b>g</b>        | Gramme                                        |
| <b>ml</b>       | Millilitre                                    |
| <b>MHz</b>      | Mégahertz                                     |
| <b>Hz</b>       | Hertz                                         |
| <b>Tv</b>       | Température de Vogel                          |
| $\tau$          | Temps de relaxation                           |
| $\omega$        | Fréquence angulaire                           |
| $\chi$          | Susceptibilité électrique                     |
| $\sigma^*$      | Conductivité complexe                         |
| $\sigma'$       | Partie réelle de la conductivité complexe     |
| $\sigma''$      | Partie imaginaire de la conductivité complexe |
| <b>tand</b>     | Tangente de l'angle de perte                  |
| $\varepsilon^*$ | Permittivité complexe                         |
| $\varepsilon'$  | Permittivité réelle                           |
| $\varepsilon''$ | Permittivité imaginaire                       |
| $\varepsilon_0$ | Permittivité du vide                          |
| <b>VFT</b>      | Vogel-Fulcher-Tammann                         |
| <b>Ea</b>       | Energie d'activation                          |

## Liste des figures

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. I. 1.</b> Nitrate d'éthylammonium                                                                                                                                                                         | 31 |
| <b>Fig. I. 2.</b> Structure de "l'huile rouge", intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts et d'heptachlorodialuminate                                                                                        | 31 |
| <b>Fig. I. 3.</b> Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques                                                                                                                           | 33 |
| <b>Fig. I. 4.</b> Mécanisme générale de synthèse des liquides ioniques                                                                                                                                            | 35 |
| <b>Fig. I. 5.</b> Réaction de Mentshutkin                                                                                                                                                                         | 37 |
| <b>Fig. I. 6.</b> Réaction de Finkelstein                                                                                                                                                                         | 37 |
| <b>Fig. I. 7.</b> Structure de $[\text{C}_2\text{-mim}^+][\text{BF}_4^-]$ , $[\text{C}_4\text{-mim}^+][\text{BF}_4^-]$ , $[\text{C}_4\text{-mim}^+][\text{NO}_3^-]$ et $[\text{C}_8\text{-mim}^+][\text{NO}_3^-]$ | 39 |
| <b>Fig. I. 8.</b> Synthèses et représentations de liquides ioniques possédant une fonction éther ou alcool dans la chaîne latérale                                                                                | 40 |
| <b>Fig. I. 9.</b> Réaction d'estérification effectuée entre l'acide acétique et le neo-pentan-1-ol en présence de différents liquides ioniques                                                                    | 41 |
| <b>Fig. I. 10.</b> Synthèse de $[\text{hmim}^+][\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{heemim}^+][\text{HSO}_4^-]$                                                                                                           | 41 |
| <b>Fig. I. 11.</b> Préparation de l'hexafluorophosphate de 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ( $[\text{hydemim}^+][\text{PF}_6^-]$ )                                                                         | 42 |
| <b>Fig. I. 12.</b> Préparation d'un liquide ionique avec une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale à l'aide d'une 1,4-butane sultone                                                               | 42 |
| <b>Fig. I. 13.</b> Préparation de monomères cationiques vinyliques                                                                                                                                                | 42 |
| <b>Fig. I. 14.</b> Préparation de monomères anioniques vinyliques à partir de différents acides polymérisables                                                                                                    | 43 |
| <b>Fig. I. 15.</b> Représentation d'un monomère cationique et d'un monomère anionique                                                                                                                             | 43 |

## Liste des figures

---

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. I. 16.</b> Synthèse de monomères liquides ioniques possédant une fonction acrylique                   | 47 |
| <b>Fig. I. 17.</b> Synthèse de PLI-X et PLI-OH                                                                | 47 |
| <b>Fig. I. 18.</b> Polymérisation de (1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium triflate)                           | 48 |
| <b>Fig. I. 19.</b> Synthèse de poly (1-butyl-3-methyl-4-vinylimidazolium)                                     | 48 |
| <b>Fig. I. 20.</b> Représentation des électrolytes polymères connus ainsi que ceux visés par H.Ohno [50]      | 49 |
| <b>Fig. I. 21.</b> Poly (liquide ionique) et les cinq structures de base                                      | 51 |
| <b>Fig. I. 22.</b> Les structures chimiques Classique de PLI et de leurs contre-ions                          | 52 |
| <b>Fig. I. 23.</b> Réaction de métathèse anionique sur poly(N-vinyl-3-Dialkylimidazolium)                     | 53 |
| <b>Fig. I. 24.</b> Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium                                        | 55 |
| <b>Fig. I. 25.</b> Les structures chimiques des PILs cationiques synthétisés par polymérisation en chaîne     | 56 |
| <b>Fig. I. 26.</b> Les applications de PLIs                                                                   | 58 |
| <b>Fig. I. 27.</b> PLI à base d'imidazolium poly (carbène N-hétérocyclique)s pour organocatalys               | 61 |
| <b>Fig. II. 1.</b> Schéma général de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium                     | 84 |
| <b>Fig. II. 2.</b> réaction de quaternisation                                                                 | 85 |
| <b>Fig. II. 3.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$    | 86 |
| <b>Fig. II. 4.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$ | 86 |
| <b>Fig. II. 5.</b> Spectromètre de masse basse résolution (GC/MSn)                                            | 87 |
| <b>Fig. II. 6.</b> Analyse en Spectrométrie de masse du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$                     | 87 |
| <b>Fig. II. 7.</b> Réaction d'échange d'anions                                                                | 88 |
| <b>Fig. II. 8.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$ | 89 |

## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Fig. II. 9.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$                                                             | 89  |
| <b>Fig. II. 10.</b> Schéma général de synthèse des poly(liquide ionique)s dérivés d'imidazolium                                                                              | 90  |
| <b>Fig. II. 11.</b> Réaction de quaternisation                                                                                                                               | 91  |
| <b>Fig. II. 12.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ du $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$                                                                  | 92  |
| <b>Fig. II. 13.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$                                                               | 93  |
| <b>Fig. II. 14.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ DEPT du $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$                                                          | 93  |
| <b>Fig. II. 15.</b> La carte COSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ et le spectre protonique à 400MHz du composé $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ dilué dans $\text{D}_2\text{O}$ | 94  |
| <b>Fig. II. 16.</b> Spectre RMN diagramme de corrélation $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ du $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ dans $\text{D}_2\text{O}$                       | 94  |
| <b>Fig. II. 17.</b> spectromètre de masse du $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$                                                                                               | 95  |
| <b>Fig. II. 18.</b> Polymérisation de $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$                                                                                                      | 96  |
| <b>Fig. II. 19.</b> Représentation de l'aspect physique de poly $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$                                                                            | 96  |
| <b>Fig. II. 20.</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) dans $\text{CD}_3\text{OD}$                                                        | 97  |
| <b>Fig. II. 21.</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) dans $\text{CD}_3\text{OD}$                                                     | 98  |
| <b>Fig. II. 22.</b> Spectre RMN diagramme de corrélation $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) dans $\text{CD}_3\text{OD}$             | 98  |
| <b>Fig. II. 23.</b> métathèse                                                                                                                                                | 99  |
| <b>Fig. III. 1.</b> Le spectre électromagnétique (ATR)                                                                                                                       | 107 |
| <b>Fig. III. 2.</b> Principe de la réflexion totale atténuée (ATR)                                                                                                           | 107 |
| <b>Fig. III. 3.</b> Cristal multi-réflexions                                                                                                                                 | 108 |
| <b>Fig. III. 4.</b> Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman                                                                                                                | 110 |
| <b>Fig. III. 5.</b> Exemple d'un spectre Raman (Les pics Stokes et AntiStokes)                                                                                               | 111 |

|                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Fig. III. 6.</b> Représentation schématique d'un spectromètre Raman                                                                                                                                 | 112 |
| <b>Fig. III. 7.</b> Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman                                                                                                             | 113 |
| <b>Fig. III. 8.</b> Spectromètre BrukerVertex 70 ATR-FTIR couplé un spectromètre Raman RAM                                                                                                             | 115 |
| <b>Fig. III. 9.</b> Les spectres FTIR/ATR de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 3500–600 cm <sup>-1</sup>   | 116 |
| <b>Fig. III. 10.</b> Les spectres FTIR/ATR de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 1300–600 cm <sup>-1</sup>  | 120 |
| <b>Fig. III. 11.</b> Les spectres FTIR/ATR de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 1800–1300 cm <sup>-1</sup> | 121 |
| <b>Fig. III. 12.</b> Les spectres FTIR/ATR de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 3500–2400 cm <sup>-1</sup> | 123 |
| <b>Fig. III. 13.</b> Les spectres FT-RAMAN de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 3500–600 cm <sup>-1</sup>  | 124 |
| <b>Fig. III. 14.</b> Les spectres FT-RAMAN de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 800–600 cm <sup>-1</sup>   | 126 |
| <b>Fig. III. 15.</b> Les spectres FT-RAMAN de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 1800–800 cm <sup>-1</sup>  | 126 |
| <b>Fig. III. 16.</b> Les spectres FT-RAMAN de [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] dans le domaine spectral 3250–2650 cm <sup>-1</sup> | 127 |
| <b>Fig. III. 17.</b> Les spectres FTIR / ATR de [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]) dans le domaine spectral 4000–600 cm <sup>-1</sup>        | 128 |
| <b>Fig. III. 18.</b> Les spectres FTIR / ATR de [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]) dans le domaine spectral 1300–600 cm <sup>-1</sup>        | 130 |
| <b>Fig. III. 19.</b> Les spectres FTIR / ATR de [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] et poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]) dans le domaine spectral 1800–1300 cm <sup>-1</sup>       | 131 |

## Liste des figures

---

- Fig. III. 20.** Les spectres FTIR/ATR de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 3600–2700 cm<sup>-1</sup> 132
- Fig. III. 21.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 3500–600 cm<sup>-1</sup> 133
- Fig. III. 22.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 2000–800 cm<sup>-1</sup> 134
- Fig. III. 23.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 3400–2500 cm<sup>-1</sup> 135
- Fig. III. 24.** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans le domaine spectral 4000–600 cm<sup>-1</sup> 136
- Fig. III. 25.** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans le domaine spectral 1300–600 cm<sup>-1</sup> 138
- Fig. III. 26.** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 1800–1300 cm<sup>-1</sup> 139
- Fig. III. 27.** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 3700–2600 cm<sup>-1</sup> 140
- Fig. IV. 1.** Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC) 146
- Fig. IV. 2.** Détermination des températures de transition, des enthalpies de fusion et cristallisation dans un thermogramme DSC 147
- Fig. IV. 3.** Principe du dispositif expérimental ATG 148
- Fig. IV. 4.** Thermo gramme de DSC de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 150
- Fig. IV. 5.** Diagramme DTG de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 151
- Fig. IV. 6.** Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 152
- Fig. IV. 7.** Thermogramme de DSC de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 153

## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Fig. IV. 8.</b> Diagramme DTG de liquide ionique [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]                                                                       | 154 |
| <b>Fig. IV. 9.</b> Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]                                | 155 |
| <b>Fig. IV. 10.</b> Thermogramme de DSC de liquide ionique [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]                                                                              | 156 |
| <b>Fig. IV. 11.</b> Diagramme d'ATG, DTG de liquide ionique [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]                                                                             | 157 |
| <b>Fig. IV. 12.</b> Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]                                             | 158 |
| <b>Fig. IV. 13.</b> Thermogramme de DSC de poly(liquide ionique) poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ])                                                                  | 159 |
| <b>Fig. IV. 14.</b> Diagramme d'ATG, DTG du poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ])                                                                                       | 160 |
| <b>Fig. IV. 15.</b> Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés du poly(liquide ionique) poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ])                                 | 160 |
| <b>Fig. IV. 16.</b> Thermogramme de DSC de poly(liquide ionique) de poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ])                                                 | 161 |
| <b>Fig. IV. 17.</b> Diagramme d'ATG, DTG du poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ])                                                                         | 163 |
| <b>Fig. IV. 18.</b> Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de poly(liquide ionique) poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ])                   | 163 |
| <b>Fig. V. 1.</b> Tangente de l'angle de perte $\tan\delta = \epsilon_2 / \epsilon_1$                                                                                             | 169 |
| <b>Fig. V. 2.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]               | 172 |
| <b>Fig. V. 3.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]               | 172 |
| <b>Fig. V. 4.</b> Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]                                | 173 |
| <b>Fig. V. 5.</b> Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | 174 |

## Liste des figures

---

- Fig. V. 6.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 174
- Fig. V. 7.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 175
- Fig. V. 8.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 176
- Fig. V. 9.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 177
- Fig. V. 10.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] 177
- Fig. V. 11.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) 178
- Fig. V. 12.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences Poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) 179
- Fig. V. 13.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences Poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) 179
- Fig. V. 14.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 181
- Fig. V. 15.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) 182
- Fig. V. 16.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences Poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) 182
- Fig. V. 17.** Variation de la conductivité des liquides ioniques en fonction de la température pour une fréquence de 100 Hz 184
- Fig. V. 18.** Variation de la conductivité des poly(liquide ionique)s en fonction de la température pour une fréquence de 100 Hz 184

**Fig. V. 19.** Variation de l'énergie d'activation pour une fréquence de 100 Hz à température 290K-325k 185

**Liste des tableaux**

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tableau. I. 1.</b> Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides Ioniques                                                                                                 | 34  |
| <b>Tableau. I. 2.</b> Propriétés de quelques liquides ioniques possédant une fonction alcool ou éther dans leur chaîne latérale                                                                | 40  |
| <b>Tableau. I. 3.</b> Les points de fusion de différents liquides ioniques [Rmim <sup>+</sup> ][X <sup>-</sup> ]                                                                               | 45  |
| <b>Tableau. I. 4.</b> Densité et viscosité de [bmim <sup>+</sup> ]                                                                                                                             | 46  |
| <b>Tableau. II. 1.</b> Test de solubilité de [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]                                                                                                         | 91  |
| <b>Tableau. II. 2.</b> Test de solubilité du poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ])                                                                                                   | 97  |
| <b>Tableau. II. 3.</b> Test de solubilité du poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ])                                                                                     | 100 |
| <b>Tableau. III. 1.</b> Bandes observées FTIR/ATR et leur affectation de chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et de hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium      | 117 |
| <b>Tableau. III. 2.</b> Modes vibrationnels FT-RAMAN et leur affectation chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et de hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium      | 125 |
| <b>Tableau. III. 3.</b> Bandes observées FTIR / ATR et leur affectation de chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium, et de poly(chlorure1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium)               | 129 |
| <b>Tableau. III. 4.</b> Modes vibrationnels FT-RAMAN et leur affectation de chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium et de poly(chlorure1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium).              | 133 |
| <b>Tableau. III. 5.</b> Bandes observées FTIR / ATR et leur affectation de poly(chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium), et de poly(hydrogénosulfate1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium) | 137 |

**Tableau. IV. 1.** Les propriétés thermiques de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, T<sub>C</sub> =température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion, T<sub>d</sub> = température de dégradation, T<sub>dT</sub> =la température de dégradation totale de l'échantillon 152

**Tableau. IV. 2.** Les propriétés thermiques de [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] T<sub>g</sub> = température transition vitreuse, T<sub>C</sub> =température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion, T<sub>d</sub> = température de dégradation, T<sub>dT</sub> =la température de dégradation de l'échantillon 155

**Tableau. IV. 3.** Comparaison du comportement thermique entre les deux liquides ioniques 155

**Tableau. IV. 4.** Les propriétés thermiques de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, T<sub>C</sub> =température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion . 158

**Tableau. IV. 5.** Les propriétés thermiques de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, T<sub>C</sub> =température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion 161

**Tableau. IV. 6.** Les propriétés thermiques de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, T<sub>C</sub> =température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion 164

**Tableau. V. 1.** l'énergie d'activation pour différente fréquence de poly liquide ionique de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]). selon l'intervalle de température 181

**Tableau. V. 2.** l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]). selon l'intervalle de température 183

## Introduction générale

Les Liquides Ioniques (LI) sont des sels organiques possédant un point de fusion généralement inférieur à 100 °C et sont formés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique

Ils sont caractérisés par une grande stabilité chimique et thermique, une volatilité négligeable, une absorption élevée de CO<sub>2</sub>, une conductivité ionique élevée et une excellente solubilité dans de nombreuses substances [1]. Plusieurs études ont été rapportées sur l'utilisation des LI comme solvants de réaction, d'extraction et de séparation [2,3]. Ils sont utilisés également comme matériaux électrolytes [4-5]. Etant des solvants organiques non polluants leurs utilisations à été étendue à un nombre croissant d'applications dans divers domaines tels que la catalyse, l'électrochimie, la synthèse organique et la synthèse de polymères [6], de matériaux nano- et biotechnologie pour l'énergie,.

Dans la dernière décennie, les LIs ont été utilisés comme monomères pour l'obtention de poly-électrolytes appelés poly(liquide ionique)s.

Ces poly(liquide ionique)s sont des polymères à base de liquide ionique. Ils peuvent être des polycations (c'est-à-dire portant un cation dans leur squelette, et un contre-ion mobile). Ils peuvent être aussi des polyanions (une unité monomère anionique fixe et un contre-ion mobile). Des polyzwitterions, portant à la fois un anion et un cation dans leur structure, avec divers contre-ions, représentent une autre catégorie de PILs [7].

Durant les dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance aux PILs à base d'imidazole en raison de leur stabilité et de leurs propriétés tant que polymères conducteurs.

Les monomères ioniques à base de cation 1-vinylimidazolium par exemple, combinés avec le tri-sulfate de méthyle, sulfate d'éthyle ou sulfate de propyle fournissent des matériaux intéressants pour l'analyse électrochimique comme films de polymères robustes, conducteurs d'ions [8], et comme électrolytes en raison de leurs excellente stabilité thermique et électrochimique [9].

Récemment, de nombreuses études ont été entreprise pour introduire les liquides ioniques comme véritables blocs de construction dans des structures de polymères pour

améliorer leurs propriétés physiques et thermomécaniques, et La compréhension de la relation structure-propriétés des mélanges de liquides ioniques polymères est essentielle pour concevoir des PILs en ciblant une application donnée. [10-11].

Dans le cadre de ce travail, notre objectif est de synthétiser plusieurs nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)s et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le premier chapitre, un aperçu général est donné sur les liquides ioniques à base et les poly(liquide ionique)s ainsi que leurs applications.

Le deuxième chapitre traite de la synthèse de nouveaux liquides ioniques à base d'imidazolium, en l'occurrence le 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium (avec deux anions différents  $\text{Cl}^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ ), le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium et sa polymérisation grâce à sa fonction vinyle . Une réaction de métathèse est proposé Pour montrer l'importance de l'anion  $\text{HSO}_4^-$ , pour le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium).

Le chapitre 3 traite est réservé à l'étude vibrationnelle du chlorure et de l'hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium par deux méthodes spectroscopiques complémentaires FTIR/ATR et RAMAN. Il s'agit de mettre en évidence les différents modes vibrationnels de ces deux nouveaux liquides ioniques. Une attention particulière sera portée sur l'influence de l'anion dans certain mode vibrationnel. Une étude similaire est réalisée concernant les deux nouveaux poly(liquide ionique)s avec les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{HSO}_4^-$  . Trois zones spectrales seront étudiées :la zone 3500–2700, la zone 1800–1300 et 1300–600  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le quatrième chapitre, nous avons rassemblé les résultats de l'étude détaillée du comportement thermique des liquides ioniques et poly(liquide ionique) synthétisés en utilisant la DSC et l'ATG.

Enfin, Le cinquième chapitre est consacré aux mesures diélectriques concernant tous les liquides ioniques et poly(liquide ionique)s synthétisés. L'effet de la métathèse du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium et l'effet de la polymérisation du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium sont mis en évidence par comparaison des mesures diélectriques en fonction de la température.

Une conclusion générale viendra clore ce travail et résumer les principaux résultats obtenus à propos des nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)s synthétisés et étudiés.

### Références bibliographiques

- [1] C. Chen, « A functionalised ionic liquid: 1-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3- methyl imidazolium chloride », *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 48, n° 3, p. 298–306, 2010.
- [2] I. Dinarès, C. G. de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, et E. Alcalde, « Imidazolium ionic liquids: A simple anion exchange protocol », *Green Chemistry*, vol. 11, n° 10, p. 1507–1510, 2009.
- [3] E. Ennis et S. T. Handy, « A facile route to C2-substituted imidazolium ionic liquids », *Molecules*, vol. 14, n° 6, p. 2235–2245, 2009.
- [4] H.-C. Kan, M.-C. Tseng, et Y.-H. Chu, « Bicyclic imidazolium-based ionic liquids: synthesis and characterization », *Tetrahedron*, vol. 63, n° 7, p. 1644–1653, 2007.
- [5] A. C. Kleinschmidt, « Produção de grafenopelaabertura de nanotubos de carbonoauxiliadaporlíquidoiônico e usoemnanocompósitos de resinaepoxídica », 2014.
- [6] M. D. Green et T. E. Long, « Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies », *Polymer Reviews*, vol. 49, n° 4, p. 291–314, 2009.
- [7] D. Mecerreyes, « Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 12, p. 1629–1648, 2011.
- [8] S. Gallagher, B. Ziolkowski, E. Fox, K. J. Fraser, et D. Diamond, « Synthesis and Characterization of 1-Vinylimidazolium Alkyl Sulfate Polymeric Ionic Liquids », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 215, n° 19, p. 1889–1895, 2014.
- [9] S. K. Chaurasia, R. K. Singh, et S. Chandra, « Electrical, mechanical, structural, and thermal behaviors of polymeric gel electrolyte membranes of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus lithium tetrafluoroborate », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, n° 7, 2015.
- [10] N. Sharma, R. K. Lakhman, Y. Zhou, et R. M. Kasi, « Physical gels of [BMIM][BF<sub>4</sub>] by N-tert-butylacrylamide/ethylene oxide based triblock copolymer self-assembly:

Synthesis, thermomechanical, and conducting properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, n° 6, p. 3982–3992, 2013.

- [11] H. Maka, T. Sychaj, et R. Pilawka, « Epoxy resin/ionic liquid systems: the influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical properties », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n° 14, p. 5197–5206, 2012.

# **Partie théorique**

**Chapitre I**  
**Synthèse**  
**bibliographique sur**  
**les liquides ioniques**  
**et**  
**poly(liquide ionique)s**

## I. 1. Introduction

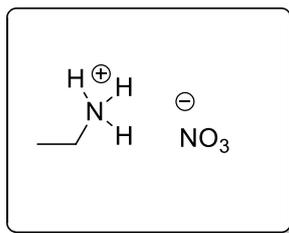
Les liquides ioniques (LIs) sont des sels organiques avec une température de fusion inférieure à 100°C. Ils sont généralement liquides à température ambiante dans le cas où ils sont utilisés comme électrolytes. La découverte du liquide ionique a été faite en 1914 par Walden le  $[\text{EtNH}_3^+][\text{NO}_3^-]$  dont le point de fusion était de 12°C [1]. Cependant, la recherche sur les liquides ioniques a réellement été effective dans les années 70 [1,2].

Ils ont été utilisés dans les bains pour l'électrodéposition de métaux, comme solvants non aqueux et polaires pour l'étude des complexes de métaux de transition [2], comme catalyseur de certaines réactions, stabilisateur de certains produits [1]. Ils interviennent également comme électrolyte dans les super condensateurs afin d'utiliser leur très grande stabilité électrochimique [3].

## I. 2. Structure des liquides ioniques

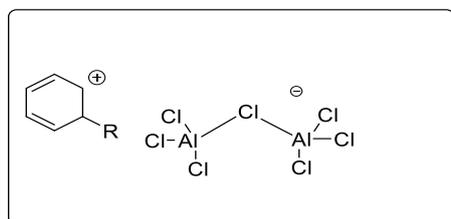
Il est important de rappeler que les sels fondus (sels minéraux) ont des températures de fusion très élevées, environ 700-800°C, qui peut être diminué à 300°C dans le cas de certains mélanges de sels. Pour ce type de températures, même 150°C paraît relativement bas. Il est tout à fait possible d'utiliser un liquide ionique avec un point de fusion proche de cette température en tant que solvant dans une réaction au cas où les réactifs utilisés sont solubles dans celui-ci et si les LIs ne se décomposent pas à une telle température. Par conséquent le point de fusion du Liquide Ionique va surtout avoir une importance en fonction de l'utilisation que l'on veut en faire. Malgré tout cela il convient de fixer une limite au-delà de laquelle un sel fondu n'est plus considéré comme liquide ionique. Nous avons choisi la valeur de 100°C comme référence [4]. C'est une valeur communément utilisée pour les liquides ioniques de la même famille que les nôtres.

Le premier Liquide Ionique synthétisé au début du XX<sup>ème</sup> siècle par le chimiste Letton Paul Walden était le nitrate d'éthylammonium (**Fig. I. 1**). Il possédait un point de fusion de 12°C [5].



**Fig. I. 1.** Nitrate d'éthylammonium

D'après John S. Wilkes, le nitrate d'éthylammonium ne serait le premier liquide ionique découvert. Ce serait plutôt celui décrit par les chimistes comme étant une "huile rouge" lors de la réaction de Friedel-Crafts entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis,  $\text{AlCl}_3$ . Quand cette huile a été observée au XIX siècle, il n'y avait pas de moyens techniques qui permettent de définir sa structure. La structure de ce produit a pu être déterminée bien plus tard grâce au développement de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) et à son utilisation massive par les chimistes. Le premier liquide ionique a pu être alors identifié comme un sel composé de l'intermédiaire stable de la réaction de Friedel-Crafts et de l'heptachlorodialuminate (**Fig. I. 2**) [4].



**Fig. I. 2.** Structure de "l'huile rouge", intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts et d'heptachlorodialuminate [6]

Malgré l'importance de ce produit et ses dérivés plus compliqués qui ont été brevetés, les LIs n'ont jamais été utilisés d'une manière massive en industrie. Pour le nitrate d'éthylammonium, qui possède un point de fusion très bas, son utilisation a été limitée pour sa sensibilité à l'air et à l'humidité, ce qui le rend très difficile à manipuler.

En 1963 l'Académie de l'US Air Force a lancé un projet de recherche pour objectif de remplacer le sel fondu  $\text{LiCl/KCl}$  par un autre sel utilisé dans les batteries thermiques, même si le mélange de  $\text{LiCl/KCl}$  a un point de fusion assez bas pour un sel inorganique ( $355^\circ\text{C}$ ), ce

qui cause des problèmes à l'intérieur de la batterie et l'incompatibilité avec des dispositifs voisins. Les recherches aboutirent alors vers une classe de sels fondus connus sous le nom de chloroaluminates à savoir un mélange eutectique entre NaCl et AlCl<sub>3</sub> dont le point de fusion est de 107°C, ce qui est très proche de notre définition du liquide ionique.

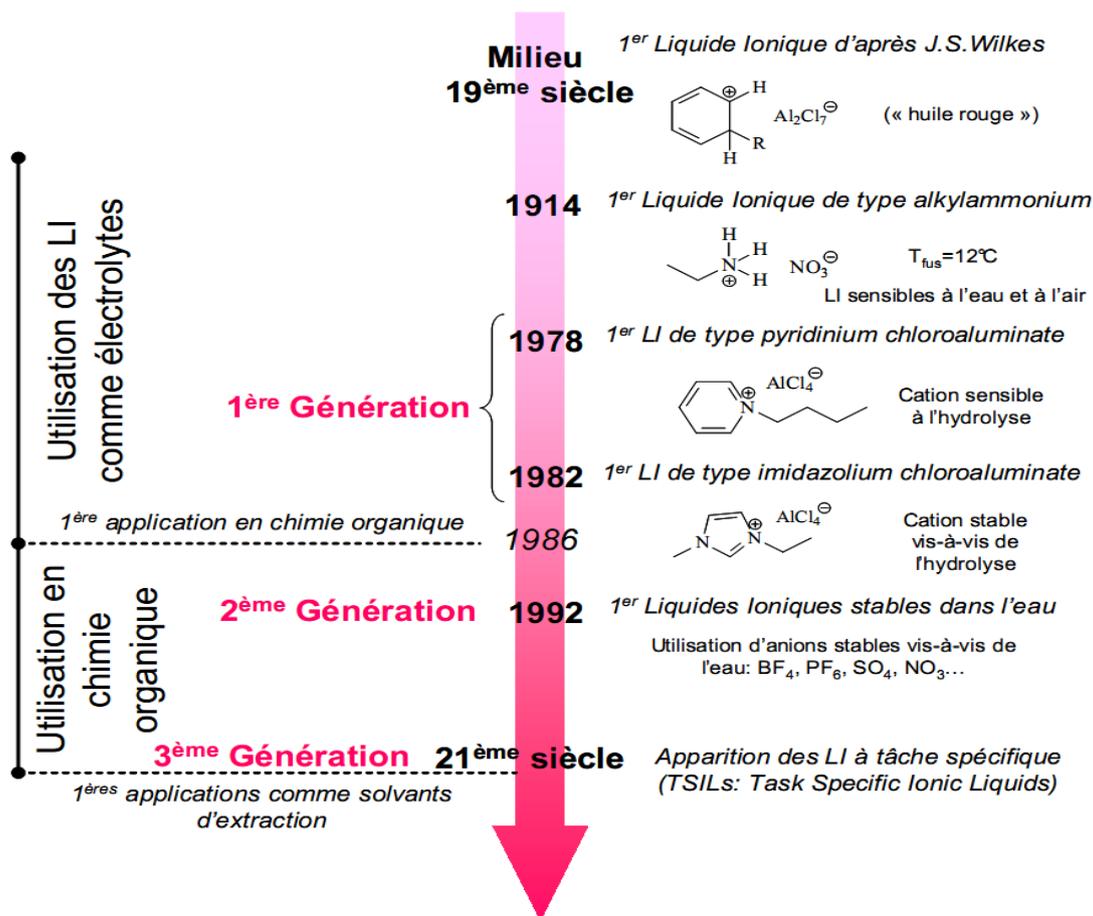
En poussant leurs recherches visant d'un électrolyte avec un point de fusion proche de la température ambiante, les chercheurs de l'Académie de l'US Air Force découvrent un brevet datant de 1948 décrivant un mélange entre AlCl<sub>3</sub> et des halogénures de 1-éthylpyridinium avec des propriétés conductrices d'ions. Le sel chlorure de 1-butylpyridinium/AlCl<sub>3</sub> est alors synthétisé en 1978. Il possède un meilleur comportement que les systèmes de plusieurs halogénures précédemment cités.

Mais, les cations alkylpyridinium sont facilement réductibles, à la fois chimiquement et électrochimiquement. Il a fallu leur trouver des remplaçants "plus stables". Les chimistes ont opté pour les sels de dialkylimidazolium. Par exemple, la réaction entre le chlorure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium et AlCl<sub>3</sub> donne des liquides ioniques avec des points de fusion inférieurs à la température ambiante sur une grande gamme de compositions et stabilisation. Ces produits sont testés comme électrolytes pour les batteries, ce pour quoi les LIs avaient été développés, mais aussi en tant que solvants et/ou catalyseurs dans des réactions de chimie organique, comme la réaction de Friedel-Crafts. Il résulte qu'on peut utiliser les liquides ioniques comme des solvants car les LIs ont les mêmes avantages qu'un solvant organique tel que l'acétonitrile, sauf que les LIs sont totalement ioniques et non volatils [7]. Ce fut le début de nouvelles perspectives d'utilisation pour les Liquides Ioniques plus seulement comme électrolytes pour batteries mais aussi comme milieu de réaction et comme réactif.

Cependant, les chloroaluminates de pyridinium ou d'imidazolium sont limités dans leur utilisation parce qu'ils sont instables en présence d'eau. Il fallait trouver une solution à la présence des chloroaluminates, et les remplacer par des anions stables vis-à-vis de la présence d'eau. Dans les années 90, de nouveaux liquides ioniques étaient synthétisés en utilisant comme contre-ion le tétrafluoroborate, l'hexafluoroborate, le nitrate, le sulfate et encore l'acétate qui ne se dégradent pas par hydrolyse. Une nouvelle génération de Liquides Ioniques était née, utile comme électrolyte de batterie et pour d'autres applications.

Au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, les revues scientifiques relatent la synthèse et l'utilisation de

nouveaux liquides ioniques qui ont des applications aussi variées qu'il y a de structures. Les combinaisons entre cations et anions pour former de nouveaux liquides ioniques sont presque infinies. Ces liquides ioniques synthétisés pour une application particulière font partie d'une 3<sup>ème</sup> génération de liquides ioniques les LI<sub>TS</sub> (Liquides ioniques à Tâches spécifiques). On représente la chronologie des liquides ioniques comme suit (**Fig. I. 3**).



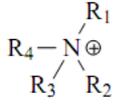
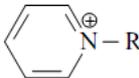
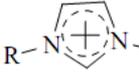
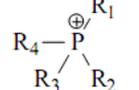
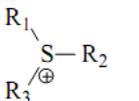
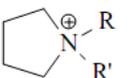
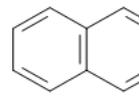
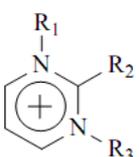
**Fig. I. 3.** Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques [7]

Il y a une multitude de cations et d'anions qui peuvent composer un Liquide Ionique ; les combinaisons cation/anion sont donc infinies !

Cependant il est possible de conclure d'une manière générale : les cations sont dans la plupart des cas gros et encombrants, et composés d'au moins un hétéroatome (comme l'azote, le phosphore ou encore le soufre), il existe plusieurs anions de différents types et de différentes tailles ; des halogénures, pour les plus petits d'entre eux, aux bis (trifluorométhanesulfone) imidures pour les gros anions organiques.

Ci-dessous, les cations et les anions les plus employés pour synthétiser des Liquides Ioniques. Ce tableau permet de se faire une idée du nombre potentiel de LI que l'on peut obtenir par combinaison des 2 entités [8] (**Tableau I. 1**).

**Tableau. I. 1.** Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides Ioniques [8]

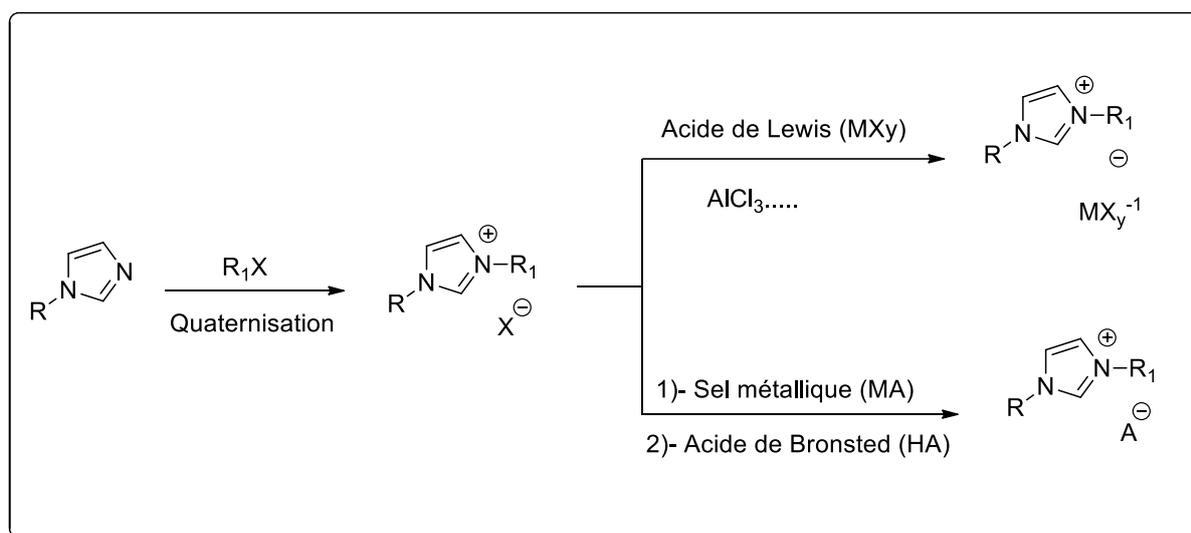
| Cations                                                                                             | Anions                                                                                                                       |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  ammonium          | $\text{Br}^{\ominus}$<br>$\text{Cl}^{\ominus}$<br>$\text{Br}^{\ominus}/\text{AlCl}_3$<br>$\text{Cl}^{\ominus}/\text{AlCl}_3$ | Anions de 1ère Génération |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  pyridinium        |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  imidazolium       |                                                                                                                              |                           | $\text{PF}_6^{\ominus}$<br>$\text{BF}_4^{\ominus}$<br>$\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$<br>$^{\ominus}\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$<br>$\text{CF}_3\text{CO}_2^{\ominus}$<br>$\text{CH}_3\text{CO}_2^{\ominus}$<br>$\text{NO}_3^{\ominus}$<br>$^{\ominus}\text{N}(\text{CN})_2$ |
|  phosphonium      |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  sulfonium       |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  pyrrolidinium   |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  thiazolium      |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  benzopyridinium |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|  pyrimidinium    |                                                                                                                              |                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

### I. 3. Synthèse des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont des propriétés inhabituelles et leur synthèse est simple. La synthèse de ces sels est effectuée en deux étapes (**Fig. I. 4**).

La première étape est une réaction de quaternisation de l'atome d'azote (de phosphore ou de soufre) par un halogénure d'alkyle. Typiquement cette réaction se fait au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours [9]. L'utilisation des micro-ondes permet de diminuer considérablement ce temps de réaction [10]. Cette quaternisation peut aussi se faire grâce aux ultrasons sans solvant [11].

Les halogénures sont peu utilisés en tant que tel en chimie organique car LIs sont très hygroscopiques. L'halogène a un caractère très coordonnant, et peut induire des réactions parasites. Pour cela, ces sels sont ensuite modifiés lors de la deuxième étape par la métathèse anionique.



**Fig. I. 4.** Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques [9-11]

Il existe deux méthodes différentes pour cette deuxième étape :

- La métathèse anionique
- La neutralisation acide.

### I. 3. 1. La métathèse anionique

C'est l'échange d'anion d'un halogénure avec soit un sel d'argent, soit un sel d'un métal du groupe I, Li, Na, K, soit un sel d'ammonium de l'anion choisi (ex :  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ).

La métathèse est une réaction simple. Sa force motrice réside dans la précipitation des sels MX généralement insolubles dans le solvant de réaction. Cette réaction se fait principalement dans les solvants classiques (acétonitrile, acétone) ou dans l'eau (ex : pour  $\text{LiNTf}_2$  [12]). Cette réaction a aussi été décrite sous irradiation micro-onde [13].

Wilkes a décrit en 1992, la synthèse du tétrafluoroborate d'éthylméthylimidazolium ( $[\text{emim}^+][\text{BF}_4^-]$ ), par métathèse anionique du  $[\text{emim}^+][\text{I}^-]$  avec un sel d'argent ( $\text{AgBF}_4$ ). La métathèse s'effectue dans le méthanol. Elle peut également se faire dans l'acétone avec le  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ .

Il existe à ce jour de nombreux exemples de métathèses anioniques effectuées avec des anions très variés [14].

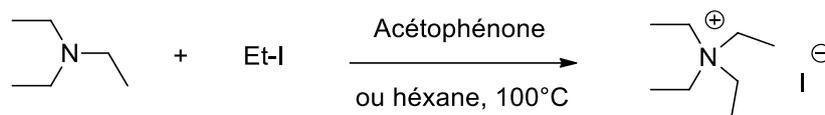
### I. 3. 2. La neutralisation acide

La métathèse par voie acido-basique consiste en un échange d'anion du sel de départ avec un acide fort tel que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou l'acide hexafluorophosphorique [15]. Les liquides ioniques obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute trace d'acide. L'amélioration de la qualité du liquide ionique par des lavages successifs à l'eau entraîne parfois une diminution du rendement.

Les sels d'halogénoaluminates [16], et chlorocuprates [17] sont préparés à partir de l'halogénométal correspondant. Ces liquides ioniques sont d'une très grande sensibilité à l'eau, à l'air et à la lumière. Ces réactions de métathèse doivent donc être effectuées sous atmosphère inerte.

## I. 4. Etape de Mentshutkin et de Finkelstein

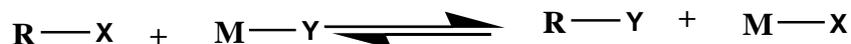
Nikolai Alexandrovich Mentshutkin était un physicochimiste russe qui a publié une étude sur la réaction entre la triéthylamine et l'iodure d'éthyle [18]. Cette réaction, effectuée en présence de différents solvants, mène à la formation d'un ammonium (**Fig. I. 5**).



**Fig. I. 5.** Réaction de Mentshutkin [18].

La conversion d'une amine tertiaire en un sel quaternaire est appelée Réaction de Mentshutkin et cette dénomination est également employée lors de l'étape de quaternisation d'un composé menant à la formation d'un liquide ionique.

L'étape de métathèse du contre-ion est parfois décrite comme l'étape de Finkelstein. La réaction de Finkelstein [19] est une réaction de type S<sub>N</sub>2 entre un halogénoalcane primaire (ou assimilé) et un halogénure métallique menant à l'échange de l'halogène (ou du pseudo-halogène de départ) par celui apporté par le sel (**Fig. I. 6**). Cette réaction est utilisée pour former des fluoro et chloroalcanes.



**Fig. I. 6.** Réaction de Finkelstein[19]

Par extrapolation, l'étape d'échange d'un contre-ion halogénure par un autre anion lors de la synthèse de liquides ioniques est également nommée Etape de Finkelstein.

## I. 5. Purification des liquides ioniques

La présence d'impuretés dans un liquide ionique va affecter ses performances et ses propriétés physicochimiques. Il faut veiller à éliminer toutes traces de produits de départ, de solvant, de sous-produits utilisés ou obtenus lors de la synthèse.

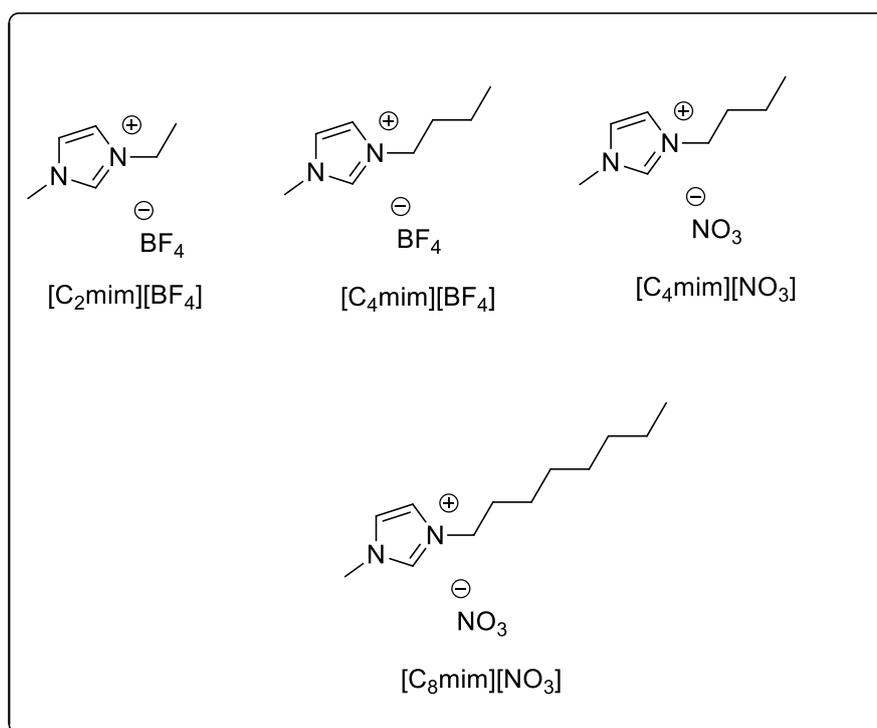
La non-volatilité des liquides ioniques est, dans le cas de leur purification, un inconvénient majeur. Il sera impossible de les purifier par distillation comme la majorité des autres composés liquides. Par contre les impuretés volatiles vont pouvoir être extraites du liquide ionique formé par ce biais. Mais il reste des impuretés non volatiles et difficiles à

éliminer ayant un impact négatif sur la qualité du liquide ionique. On peut notamment citer les produits de départ de la réaction de quaternisation qui n'ont pas réagi et plus précisément le N-alkylimidazole dans le cas de la synthèse de liquides ioniques de type N-alkylimidazolium ou encore les sels résiduels formés au moment de la métathèse du contre-ion, en particulier les ions halogénures.

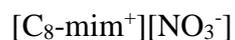
Le N-alkylimidazole est très difficile à éliminer du liquide ionique final : il présente des interactions très forte avec le liquide ionique obtenu, les lavages successifs n'offrent que peu d'amélioration, et l'élimination par distillation semble impossible vu son point d'ébullition élevé (198°C). La présence d'une base comme le N-alkylimidazole dans un liquide ionique va avoir des conséquences directes sur le bon fonctionnement de la réaction dans laquelle il est employé. De nombreuses réactions de catalyse ont été effectuées dans des liquides ioniques. Or la présence d'une base comme le N-alkylimidazole peut coordonner la plupart des catalyseurs utilisés, les rendre inactifs et ce, de manière irréversible, empêchant finalement la réaction d'avoir lieu [20].

Les ions résiduels dans le liquide ionique final ont des effets identiques sur les réactions de catalyse : les catalyseurs à base de métaux de transition sont souvent désactivés par la présence d'ions halogénures [21].

Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques sont liées à la quantité d'impuretés que les LIs contiennent. Le point de fusion d'un produit va changer en fonction de la quantité d'impuretés qu'il présente. Ainsi pour un même composé, on peut trouver des points de fusion différents dans la littérature. C'est le cas du composé  $[\text{C}_2\text{-mim}^+][\text{BF}_4^-]$  (**Fig. I. 7**) qui selon la référence a un point de fusion qui varie de 5,8°C à 15°C [22-27].

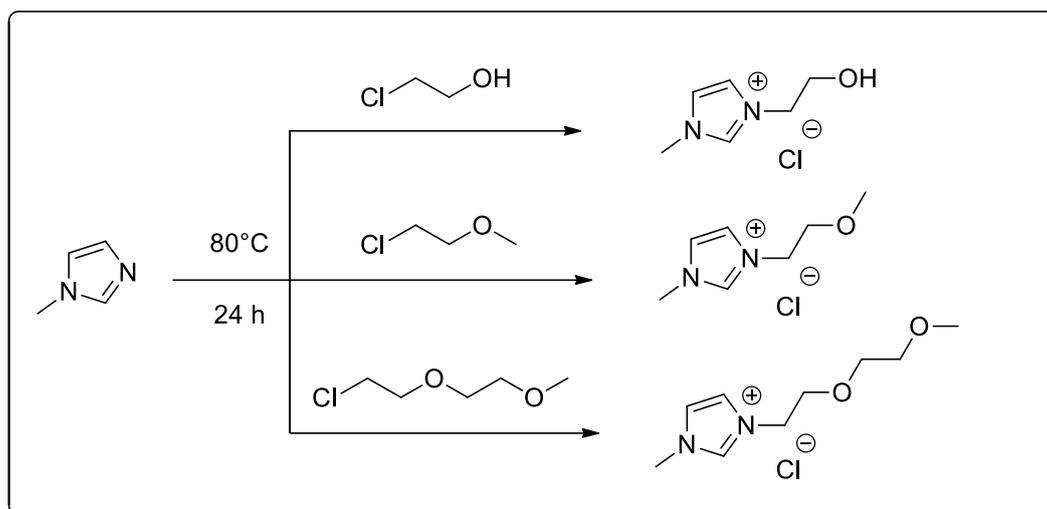


**Fig. I. 7.** Structure de [C<sub>2</sub>-mim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [C<sub>4</sub>-mim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [C<sub>4</sub>-mim<sup>+</sup>][NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et



## I. 6. Exemples de liquides ioniques

Quelques exemples de Liquides ioniques possédant une fonction alcool et/ou éther. En 2002, des chercheurs portugais ont synthétisé et étudié les différentes propriétés physicochimiques (viscosité, densité, température de transition vitreuse...) d'une série de liquides ioniques qui ont soit une fonction alcool soit une fonction éther dans leur chaîne latérale [28] (**Fig. I. 8 et Tableau. I. 2**).

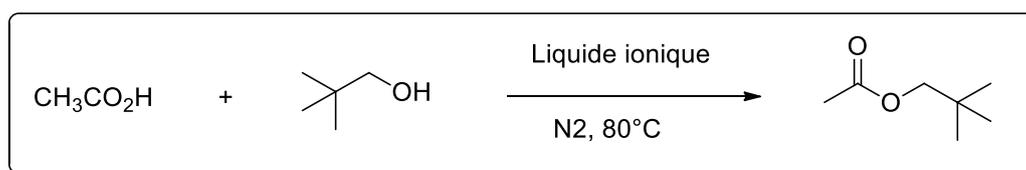


**Fig. I. 8.** Synthèse et représentation de liquides ioniques possédant une fonction éther ou alcool dans la chaîne latérale [28]

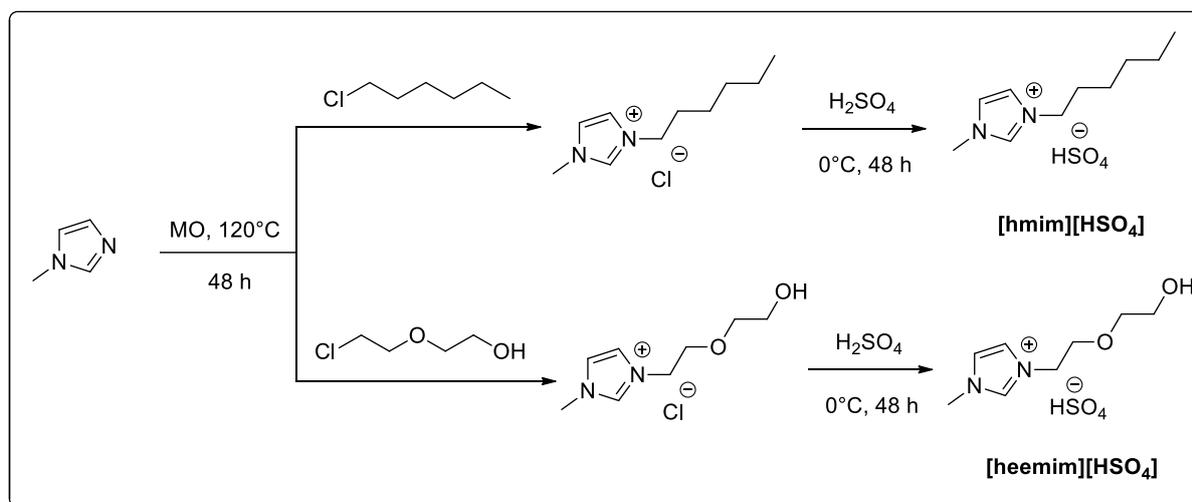
**Tableau. I. 2.** Propriétés de quelques liquides ioniques possédant une fonction alcool ou éther dans leur chaîne latérale.

| Liquides ioniques                                     | Solubilité       |                   |       |      | Viscosité(en cP) |        |        | Densité<br>A25°C<br>en g/ml |
|-------------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------|------|------------------|--------|--------|-----------------------------|
|                                                       | H <sub>2</sub> O | Et <sub>2</sub> o | EtOAc | EtOH | T=30°C           | T=20°C | T=10°C |                             |
| [C <sub>2</sub> OHmim][PF <sub>6</sub> ]              | O                | N                 | P     | O    | 82.7             | 148.8  | 279.5  | 1.48                        |
| [C <sub>2</sub> OHmim][BF <sub>4</sub> ]              | O                | N                 | P     | O    | 70.9             | 90.9   | 157    | 1.33                        |
| [C <sub>3</sub> OHmim][PF <sub>6</sub> ]              | O                | N                 | P     | P    | 148.1            | 283.6  | 607.5  | 1.4                         |
| [C <sub>3</sub> OHmim][BF <sub>4</sub> ]              | O                | N                 | P     | P    | 138              | 262.8  | 374.3  | 1.26                        |
| [C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] | P                | N                 | N     | P    | 212.3            | 425.8  | 1034.9 | 1.32                        |
| [C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> mim][PF <sub>4</sub> ] | P                | N                 | N     | P    | 198.2            | 377    | 860.4  | 1.22                        |

Une autre étude sur l'estérification de l'acide acétique avec le neo-pentan-1-ol en présence de liquides ioniques possédant différentes chaînes latérales [29] (**Fig. I. 9**), a montré que l'utilisation d'hydrogénosulfate de 1-[2-(2-hydroxy-éthoxy) éthyl]-3-méthylimidazolium ( $[\text{heemim}^+][\text{HSO}_4^-]$ ) (**Fig. I. 10**), c'est-à-dire un liquide ionique à base d'imidazolium avec à la fois une fonction éther et une fonction alcool dans sa chaîne latérale, donnait de meilleurs résultats que l'emploi d'un liquide ionique plus classique comme l'hydrogénosulfate de 1-hexyl-3-méthylimidazolium ( $[\text{hmim}^+][\text{HSO}_4^-]$ ) (**Fig. I. 10**).



**Fig. I. 9.** Réaction d'estérification effectuée entre l'acide acétique et le neo-pentan-1-ol en présence de différents liquides ioniques

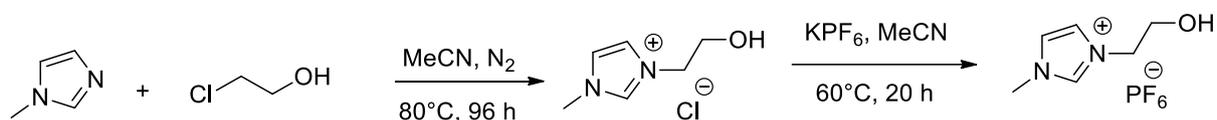


**Fig. I. 10.** Synthèse de  $[\text{hmim}^+][\text{HSO}_4^-]$  et  $[\text{heemim}^+][\text{HSO}_4^-]$

L'emploi de  $[\text{heemim}^+][\text{HSO}_4^-]$  par rapport à celui de  $[\text{hmim}^+][\text{HSO}_4^-]$  permet de diminuer le temps de réaction de l'estérification par 15 tout en gardant un rendement équivalent ce qui, d'après les auteurs, est dû à la polarité plus élevée de  $[\text{heemim}^+][\text{HSO}_4^-]$  par rapport à celle de  $[\text{hmim}^+][\text{HSO}_4^-]$ .

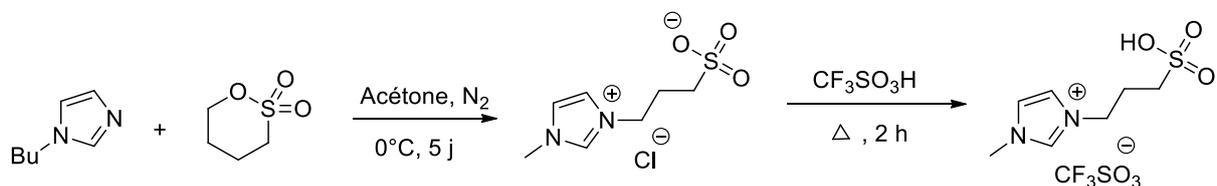
On trouve également dans la littérature un exemple d'utilisation d'un liquide ionique possédant un groupement hydroxy dans sa chaîne latérale, non comme solvant ou comme

milieu réactionnel mais comme support de réaction d'estérification [30]. La synthèse du liquide ionique utilisé s'effectue en 2 étapes : la quaternisation du N-méthylimidazole par un chloroalcool, puis le remplacement de l'anion chlorure par un contre-ion hexafluorophosphate à l'aide de  $\text{KPF}_6$  (**Fig. I. 11**).



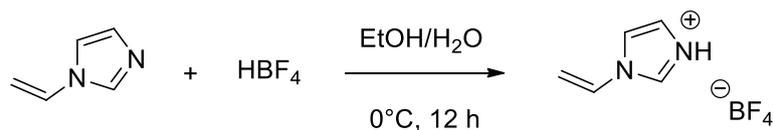
**Fig. I. 11.** Préparation de l'hexafluorophosphate de 1-(2-hydroxyethyl)-3-méthylimidazolium ( $[\text{hydremim}^+][\text{PF}_6^-]$ )

Des chercheurs de l'Université d'Alabama du Sud [2002] ont réussi à synthétiser un liquide ionique possédant une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale [31]. Pour synthétiser ce produit (**Fig. I. 12**), un composé zwitterionique a été utilisé en s'inspirant de travaux existants [32].



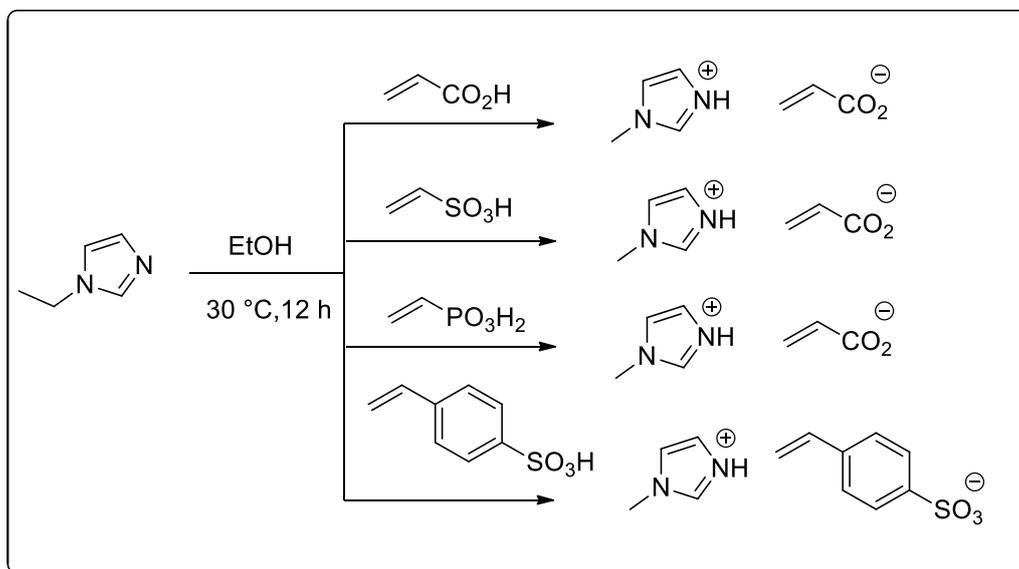
**Fig. I. 12.** Préparation d'un liquide ionique avec une fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale à l'aide d'une 1,4-butasulfone [32]

Des monomères cationiques vinyliques ont également été préparés à partir de N-vinylimidazole par réaction acido-basique [32] (**Fig. I. 13**).



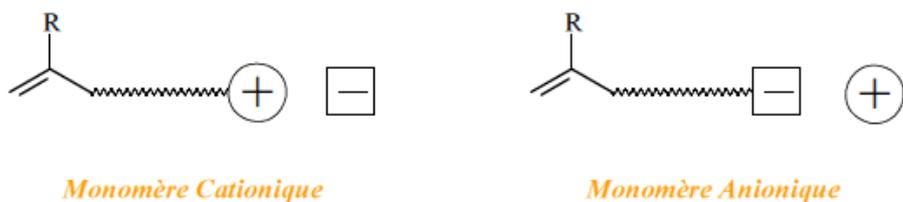
**Fig. I. 13.** Préparation de monomères cationiques vinyliques

D'autres liquides ioniques sous forme monomères anioniques vinyliques sont obtenus par réaction acido-basique entre des acides polymérisables et le N-Ethylimidazole [32]. Ce type de liquide ionique est très intéressant car ils contiennent une double liaison libre placée sur la partie anionique (**Fig. I. 14**).



**Fig. I. 14.** Préparation de monomères anioniques vinyliques à partir de différents acides polymérisables

On déduit qu'il y'a deux différents types de monomères liquides ioniques : des monomères cationiques et des monomères anioniques (**Fig. I. 15**).



**Fig. I. 15.** Représentation d'un monomère cationique et d'un monomère anionique

## I. 7. Propriétés générales des liquides ioniques

Les principaux avantages de ces sels organiques sont les suivants :

- Ce sont des sels organiques liquides à température ambiante ou ayant une température de fusion inférieure à 100° C.
- Leur tension de vapeur est négligeable, ce qui est un avantage pour éliminer les composés volatiles présents dans des liquides ioniques.
- Ce sont de bons solvants vis-à-vis d'un grand nombre de composés organiques et inorganiques, permettant d'effectuer des réactions catalytiques en milieu homogène.
- Ils ne sont pas solubles dans la plupart des solvants organiques apolaires usuels, d'où la possibilité de réaliser des réactions catalytiques en milieu biphasique.
- Ils peuvent être utilisés comme solvant et catalyseur.
- Ils sont généralement composés de cations et d'anions, ce qui est important pour les industries qui utilisent des catalyseurs dérivés de métaux de transition.
- Leur synthèse est généralement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.
- Il est possible de les recycler en utilisant un solvant adéquat.
- Un simple changement de leur structure, de l'association anion-cation permet de moduler toutes ces propriétés.

### I. 7. 1. Viscosité, Densité et Température de fusion

Les liquides ioniques sont des composés d'une grande stabilité thermique. Comme les liquides ioniques n'ont pas de tension de vapeur, l'élévation de température entraîne leur dégradation. Généralement elle se produit à des températures égales ou supérieures à 400°C [33].

La température de fusion des liquides ioniques a une relation avec l'interaction du cation et de l'anion. Ces sels sont très peu coordinats, ce qui explique leur faible point de fusion. La charge du cation organique n'est pas localisée parce qu'il est volumineux ce qui minimise les possibles interactions électroniques. Les différents points de fusion des liquides ioniques  $[Rmim^+][X^-]$  sont représentés dans le tableau. (**Tableau. I. 3**).ci-dessous [34].

**Tableau. I. 3.** Les points de fusion de différents liquides ioniques  $[Rmim^+][X^-]$

| <b>R</b>     | <b>X</b>                                          | <b>Point de fusion/°C</b> |
|--------------|---------------------------------------------------|---------------------------|
| Me           | Cl                                                | 125                       |
| Et           | Cl                                                | 87                        |
| Et           | NO <sub>3</sub>                                   | 38                        |
| Et           | CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                   | -9                        |
| Et           | BF <sub>4</sub>                                   | 6                         |
| Et           | (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | -3                        |
| Et           | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>                   | -14                       |
| <i>n</i> -Bu | CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>                   | 16                        |

La viscosité des liquides ioniques résulte de leurs liaisons hydrogènes et des interactions de Van der Waals [35]. Les chloroaluminates d'imidazolium ont des viscosités importantes

qui sont dues aux liaisons hydrogènes formées entre les atomes d'hydrogène du cation imidazolium avec l'ion chlorure.

La viscosité des liquides ioniques est également reliée au choix de l'anion [36].

Pour un même cation la viscosité diminue selon l'ordre décroissant suivant :  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$ , le cation correspondant est le butylméthylimidazolium  $[\text{bmim}^+]$  (**Tableau. I. 4**).

**Tableau. I. 4.** Densité et viscosité de  $[\text{bmim}^+]$  [37].

| Anions           | Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) | Viscosité à 20°C (cp) |
|------------------|--------------------------------|-----------------------|
| $\text{PF}_6^-$  | 1,37 (30°C)                    | 330                   |
| $\text{BF}_4^-$  | 1,24 (30°C)                    | 330                   |
| $\text{TfO}^-$   | 1,29 (20°C)                    | 90                    |
| $\text{NTf}_2^-$ | 1,43 (20°C)                    | 52                    |
| Eau              | 0,99 (20°C)                    | 1                     |

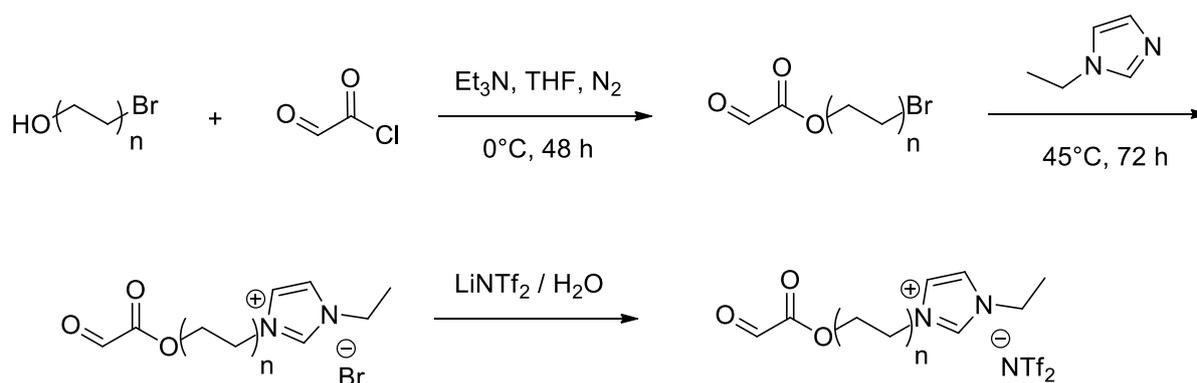
## I. 8. Polymérisation des liquides ioniques

La synthèse des LIs est bien établie et nombreux sont les articles qui traitent de la fabrication et de la purification de ces matériaux. Dans ce mémoire nous nous intéressons exclusivement aux LIs à la base d'imidazolium. Nous allons donc nous restreindre à la description des méthodes propres à leur synthèse. La synthèse des LIs à base de cations

imidazolium se fait en deux étapes la quaternisation du noyau imidazole, suivie par un échange d'anion. L'étape la plus importante est la purification des LIs après toute synthèse et avant toute utilisation; des petites traces d'impuretés peuvent parfois affecter gravement les propriétés physico-chimiques des LIs [38].

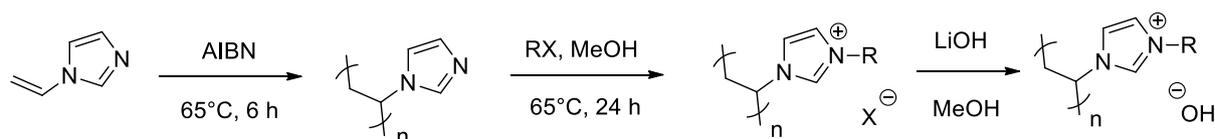
Dans une partie précédente, nous avons évoqué la multitude de cations et des anions utilisables pour réaliser des LIs. Dans la suite de cette partie nous ferons uniquement quelques expériences sur la polymérisation des liquides ioniques.

Un groupe de chercheurs japonais dirigé par H. Ohno [39] s'est intéressée à la préparation de films polymères ioniques conducteurs ; leurs travaux décrivent la synthèse de liquides ioniques comportant une fonction polymérisable (notamment une fonction acrylique (**Fig. I. 16**) ou vinylique) [40].



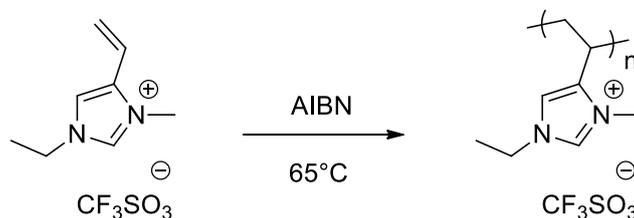
**Fig. I. 16.** Synthèse de monomères liquides ioniques possédant une fonction acrylique

K.T. Prabhu Charan et al. [41], ont réalisé la synthèse des poly(liquide ionique)s comme des nanoparticules stabilisé. Ces LIs de type poly (1-vinyl-3-alkylimidazolium) ont été obtenus selon la (**Fig. I. 17**).



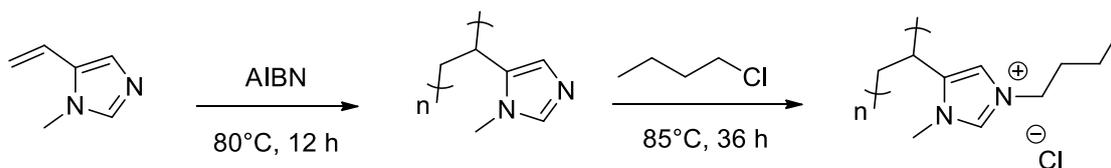
**Fig. I. 17.** Synthèse de PLI-X et PLI-OH

Fife, et al. [42] ont réalisé la polymérisation des 1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate). Ce liquide ionique de type poly(1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium triflate) a été obtenu selon la (**Fig. I. 18**).



**Fig. I. 18.** Polymérisation de (1-ethyl-3-methyl-4-vinylimidazolium triflate)

En 2007, Jun Wang et al [43] ont synthétisé une série de poly (1-butyl-3-méthyl-4-vinylimidazolium). Cependant, l'utilisation du chlorure de n-butyle produit une huile visqueuse qui est spontanément polymérisée. (**Fig. I. 19**).

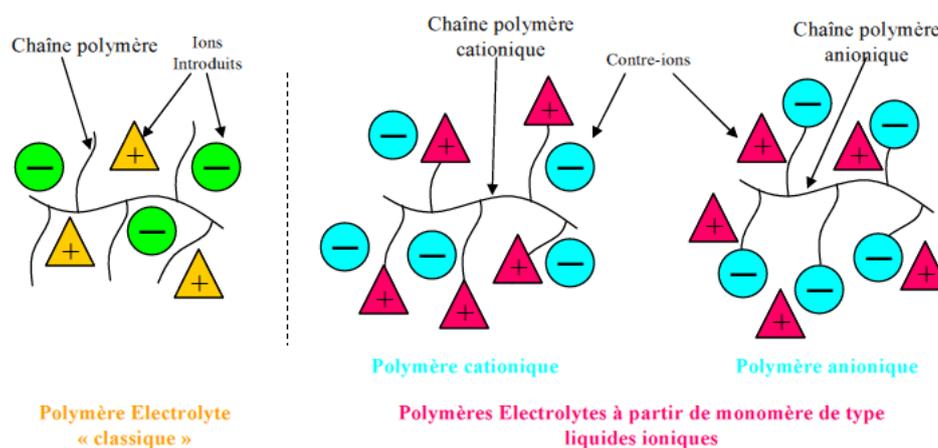


**Fig. I. 19.** Synthèse de poly (1-butyl-3-méthyl-4-vinylimidazolium)

## I. 9. Préparation de nouveaux polymères électrolytes

Une des nouvelles applications des liquides ioniques est la synthèse de polymères électrolytes qui ont une conductivité ionique élevée. Depuis le début des années 1980, les polymères électrolytes ont toujours constitué un domaine de recherche très actif et trouvent des applications allant des batteries au lithium rechargeables aux écrans électro-chromés flexibles et aux vitrages intelligents [44]. Généralement, LIs sont constitués de polymères de type Oxyde de Polyéthylène (PEO) dans lesquels sont dilués des sels alcalins menant à des solutions conductrices. Mais leur conductivité reste assez faible à température ambiante ; c'est pourquoi les chercheurs essaient de trouver des moyens pour son amélioration. LIs procèdent généralement à des dopages de la structure polymère à l'aide de composés tels que des ions

NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> [45-46] ou grâce à des sels plastifiants comme LiClO<sub>4</sub>, NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> et LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> [47-48]. Récemment des polymères ont également été dopés avec des liquides ioniques de type imidazolium et pyridinium [49] : la conductivité de ces composés est située aux alentours de 1mS.cm<sup>-1</sup>. L'équipe de H. Ohno [50] a préféré synthétiser des polymères porteurs de fonction ionique plutôt que d'utiliser le liquide ionique comme dopant (**Fig. I. 20**).



**Fig. I. 20.** Illisible des électrolytes polymères connus ainsi que ceux synthétisés par H. Ohno [50]

Les polymères ioniques sont obtenus grâce à une polymérisation radicalaire en solution: l'AIBN (AzobisIso Butyro Nitrile) est employé comme initiateur radicalaire de polymérisation dans l'éthanol [51-52]. Les quantités d'initiateur utilisées changent en fonction du monomère à polymériser : pour le composé [VyIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], 5% mol sont introduits dans le réacteur alors que pour les autres composés seul 1% mol suffit.

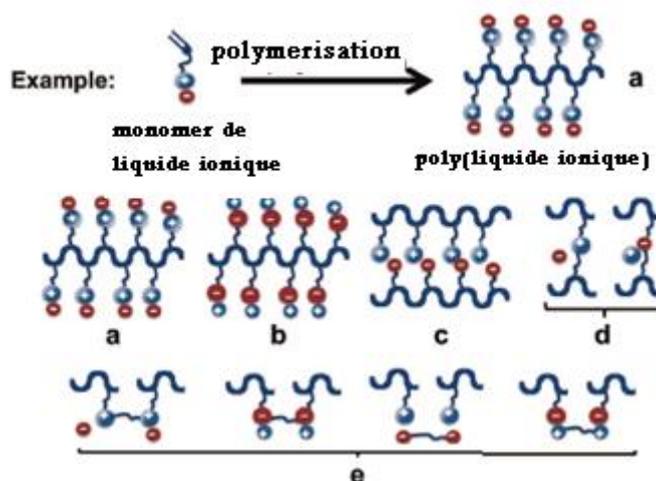
Les masses moléculaires des polymères synthétisés n'ont pas été mesurées ; les auteurs indiquent seulement l'aspect collant et caoutchouteux des composés obtenus comme preuve du bon fonctionnement de la réaction [53,50]. Mais il apparaît qu'il est difficile d'obtenir de longs polymères ioniques car le degré de polymérisation est limité à cause de l'apparition de répulsions électrostatiques entre les charges de même signe. Comme prévu lors de la polymérisation des monomères liquides ioniques, leur conductivité chute : la diminution représente de 1/5 à 1/3 de la conductivité de départ selon le composé concerné.

La polymérisation du monomère  $[\text{VyIm}^+][\text{BF}_4^-]$  entraîne une baisse massive de la conductivité qui passe de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ . La conductivité obtenue après polymérisation n'est pas satisfaisante. Un dopage avec 25%mol  $\text{LiBF}_4$  est réalisé ce qui permet de remonter la conductivité à  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Par contre pour le composé  $[\text{EImV}^+][\text{S}^-]$ , qui présente en tant que monomère la meilleure conductivité ionique ( $9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ) même si lors de sa polymérisation il voit sa conductivité énormément chuter, elle reste cependant très correcte ( $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Par conséquent le composé polyvinylique anionique présente une meilleure conductivité ionique comparée au composé cationique.

$[\text{EImC}_3^+][\text{S}^-]$  présente une conductivité 10 fois moins élevée que  $[\text{EImV}^+][\text{S}^-]$ , cependant après polymérisation elle devient sensiblement égale ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ). L'introduction d'un espace plus long entre la double liaison et le groupement sulfonate n'influe pas sur la conductivité du polymère, car la flexibilité du cation imidazolium étant assurée dans le polymère par la présence du sulfonate.

Contrairement au monomère cationique vinylique  $[\text{VyIm}^+][\text{BF}_4^-]$ , le monomère cationique acrylique  $[\text{EMIm}^+][\text{TFSI}^-]$  a une diminution de la conductivité beaucoup plus faible après polymérisation : elle passe de  $7,51 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $3,52 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ce résultat indique donc que la longueur de chaîne entre la double liaison et le cation imidazolium doit avoir une influence sur la conductivité du polymère : si la chaîne est plus longue, la flexibilité est plus grande et donc la conductivité plus élevée. Par conséquent la longueur de la chaîne latérale a plus d'influence sur la conductivité d'un polymère cationique que sur celle d'un polymère anionique.

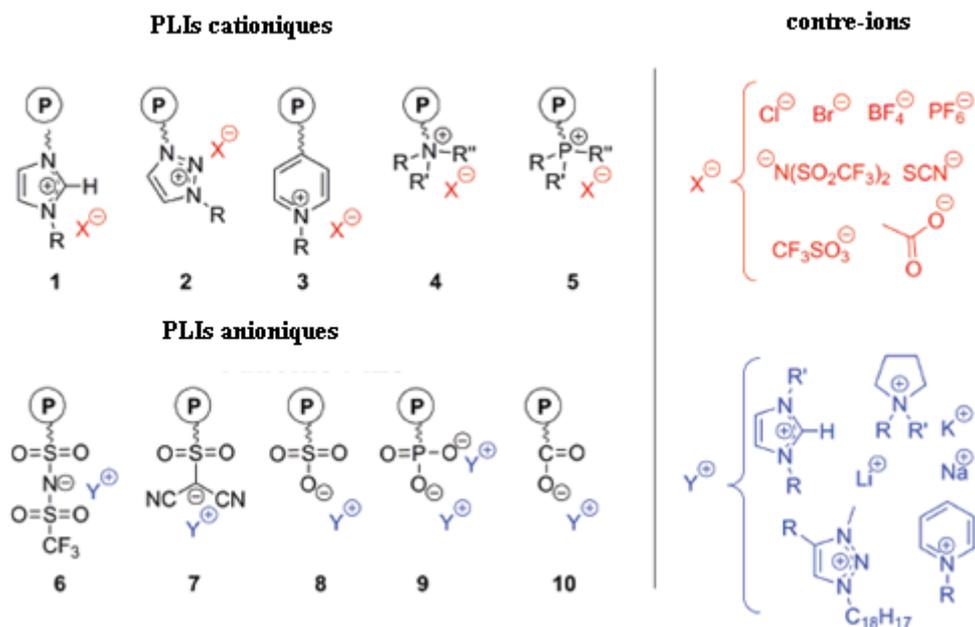
Dans la dernière décennie, les LIs ont été également mis en place en tant que blocs de construction des structures de polymère, ce qui conduit à une nouvelle classe de polyélectrolytes, appelés «poly(liquide ionique)s» (PLIs), aussi appelé "les liquides ioniques polymérisés" (**Fig. I. 21**) [54-58.69].



**Fig. I. 21.** poly(liquide ionique) et les cinq structures de base [54-58.69]

Les PLIs ont un intérêt croissant en combinant les propriétés et les caractéristiques spécifiques aux LIs telles la stabilité thermique, la haute conductivité ionique à l'état solide et la perméabilité élevée de CO<sub>2</sub>, avec des propriétés spécifiques des polymères comme par exemple la formation de film et l'aptitude au traitement. Dans un premier temps, les PLIs jouaient un rôle purement complémentaire à l'amplification des fonctions IL, les PLIs délivrent plus de performances ce qui n'est pas le cas pour les LIs. À titre d'exemple, pour le développement de membranes de séparation des gaz, il faut utiliser des matériaux polymères offrant des propriétés mécaniques et la formation de films, qui sont d'une grande efficacité pour le captage du CO<sub>2</sub> [54-58].

Les structures chimiques PLIs sont représentées sur la (**Fig. I. 22.**) Elles comprennent l'imidazolium (1), 1,2,3-triazolium (2), pyridinium (3), tétraalkylammonium (4) ou phosphonium (5) comme PLIs cationiques, et perfluorosulfonyl imides (6), sulfate cyanures (7), des sulfonates (8), des phosphonates (9) et carboxylates (10), comme PLIs anioniques, montrant divers contre-ions. La synthèse, les propriétés et les applications de PLIs ont été examinées par plusieurs groupes de chercheurs au cours des dernières années [54-59, 69,70].



**Fig. I. 22.** Les structures chimiques Classique de PLI et de leurs contre-ions [54-59, 69,70]

Ce chapitre comprend les réalisations récentes principalement des PLIs à base d'imidazolium-1 (**Fig. I. 22**), ainsi que leurs stratégies de synthèse et leurs applications potentielles. Un aperçu général des copolymères des PLIs (PLI PCA) sur la base d'imidazolium (ou cycle pyridinium), associé à divers contre-anions sera présenté ensuite. Les stratégies synthétiques PLIBCPs par / polymérisation vivante contrôlée (C/VP), ainsi que l'auto-assemblage des propriétés à la fois en solution et en vrac seront discutés. Par contre, les PCO qui sont émis de l'alkylation des unités contenant des groupes amino tertiaires, comme la réaction de quaternisation, par exemple dialkylaminoéthyle (méth) acrylate, ne sera pas couvert ici; informations relatives à ces matériaux peuvent être trouvées ailleurs. [71-73].

### I. 10. Définition et caractéristiques principales

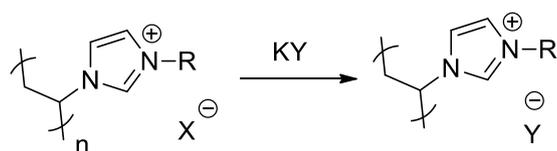
Les PLIs sont des polyélectrolytes caractérisés par la présence de groupes chargés dans chaque unité de répétition monomère, relié par l'intermédiaire d'un squelette polymère pour former une structure macromoléculaire. Un monomère LI est défini comme étant un composé portant un groupe polymérisable dans sa structure chimique (**Fig. I. 22**). Les PLIs peuvent être de type cationique, qui est un fragment cationique fixé au squelette du polymère avec un contre-anions mobile de chaque unité ou de l'anion ou un monomère de type zwitterion. Dans

ce dernier cas, le polymère squelette porte à la fois sur la fonction cationique et sur la fonction anionique.

Les différents types de copolymères à base de LIs (statistique, alterné, à bloc et ramifiés) sont potentiellement accessibles. Une grande variété préparée de PLIs, en raison de toutes les combinaisons possibles entre les cations, les anions et différents squelettes polymères et architectures. Les cinq formes courantes de PLIs sont représentées sur la (Fig. I. 21) Les LIs comprennent des polycations, des polyanions, qui se transforment en PLIs composés de polycations et de polyanions (Fig. I. 22). Les unités de monomères LI peuvent également être liées de manière covalente par un élément d'espacement de la chaîne alkyle pour former les différents réseaux de PLIs. Actuellement, les monomères LIs possédant une unité polymérisable unique sur le cation dominant la recherche sur les PLIs. Dans ce chapitre, nous allons surtout discuter des PLIs comprenant des unités cationiques imidazolium (Fig. I. 22).

À l'opposé des polyélectrolytes connus, les PLIs peuvent être solubles dans l'eau, mais également dans des solvants organiques polaires, selon la combinaison d'anions / cations. leur solubilité dans des solvants organiques est due au caractère hydrophobe des contre-anions constitutifs, et les interactions coulombiennes réduites. La solubilité des PLIs cationiques est en effet principalement régie par l'anion qui peut être réglable par la réaction de métathèse d'anions (Fig. I. 23).

En plus des anions hydrophiles halogénure ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), les anions hydrophobes peuvent être introduits en PLIs, qui contiennent le tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), l'hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), le bis (perfluoroethylsulfonyl) imide ( $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) et du bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ , également désigné comme TFSI ou  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) qui est un contre-anion très stable et non coordonnant [75-76].



**Fig. I. 23.** Réaction de métathèse anionique sur poly(N-vinyl-3- Dialkylimidazolium)

Plus généralement, les contre-ions jouent un grand rôle dans la gouvernance des propriétés physiques des PLIs. Par exemple, une large gamme de valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) a été rapportée pour les PLIs constitués de motifs imidazolium.[54-58] Contrairement aux polyélectrolytes, les PLIs peuvent présenter une  $T_g$  aussi basse que  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  [77].

Les PLIs peuvent-être des composés liquides LIs, comme la plupart de leur LIs homologues. Il se trouve que les PLIs sont le plus souvent amorphes, sauf dans certains cas où LIs ont des propriétés liquides/fluidiques à la température ambiante. [54-58,69] à l'état solide, les PLIs peuvent être facilement manipulés pour la formation de film par spin-coating, électrofilage ou extrusion.

L'intérêt majeur des PLIs est leur utilisation comme électrolytes polymères solides dans des applications liées à l'énergie, en tirant profit de leur conductivité ionique très élevée. [69] Leur caractère polymère PLIs donne une mobilité ionique faible, et une diminution d'environ 2-4 ordres de grandeur entre les PLIs et les monomères correspondants Le LIs (ou molécules) a été rapporté [54-58,69,78]. Par exemple, le N-vinyl-3-éthylimidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide représente un liquide ionique de conductivité de  $6 \times 10^{-3}\text{ S.cm}^{-1}$  et de  $5 \times 10^{-5}\text{ S.cm}^{-1}$  à  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , avant et après polymérisation, respectivement. [78,79] Par conséquent, un bon équilibre doit être trouvé aux PLIs avec une conductivité ionique optimale. pour le polymère avec un squelette cationique, seul le contre-anion libre et la mobilité des anions sont pris en compte, et ils sont limités par l'espace intermédiaire par le volume libre des chaînes polymères [57,78,80].

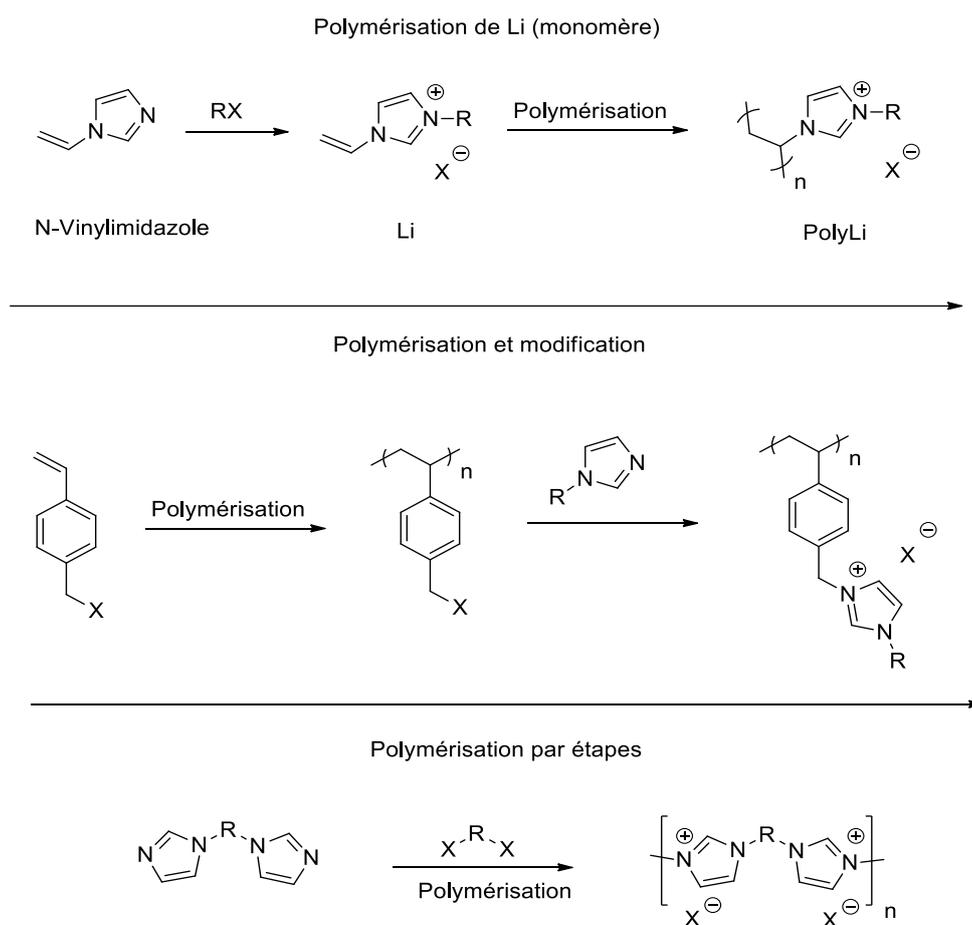
### I. 11. Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium

La synthèse des PLIs est principalement obtenue par polymérisation de croissance de la chaîne directe de monomères LIs, ou par modification post-chimique des polymères préformés (**Fig. I. 24**). Sur la base imidazolium, le PLI peut également être obtenu par polymérisation par étapes, Ces deux stratégies de synthèse peuvent être mises en œuvre par des techniques de polymérisation différentes, contrôlées (la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation) (RAFT) [81-84], La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes(ATRP) [85-87], de la polymérisation radicalaire à médiation par le cobalt

(PARM) [88], la polymérisation nitroxydes (NMP) [89] ou la polymérisation par ouverture de cycle métathèse (ROMP) [90].

La modification post-polymérisation est généralement réalisée par quaternisation entre le N-alcoylimidazole bloc de construction et le polymère portant un substituant d'halogénure d'alkyle, par exemple le poly(4-chlorure de vinylbenzyle) (**Fig. I. 24**).

La détermination par des méthodes directes des deux masses PLI molaires de type imidazolium et dispersée en général, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou assistée par matrice de désorption avec laser, la spectrométrie de masse (MALDI TOF), est le plus souvent peu concluante. Cela est dû à des interactions de ces polyélectrolytes avec des colonnes de la SEC. Très récemment, cependant, Matyjaszewski et al. ont proposé une méthode «universelle» pour analyser les PLIs à base d'imidazolium-avec contre-anions TFSI, en employant THF comme éluant en présence de LiTFSI (à savoir, le même anion) [91].

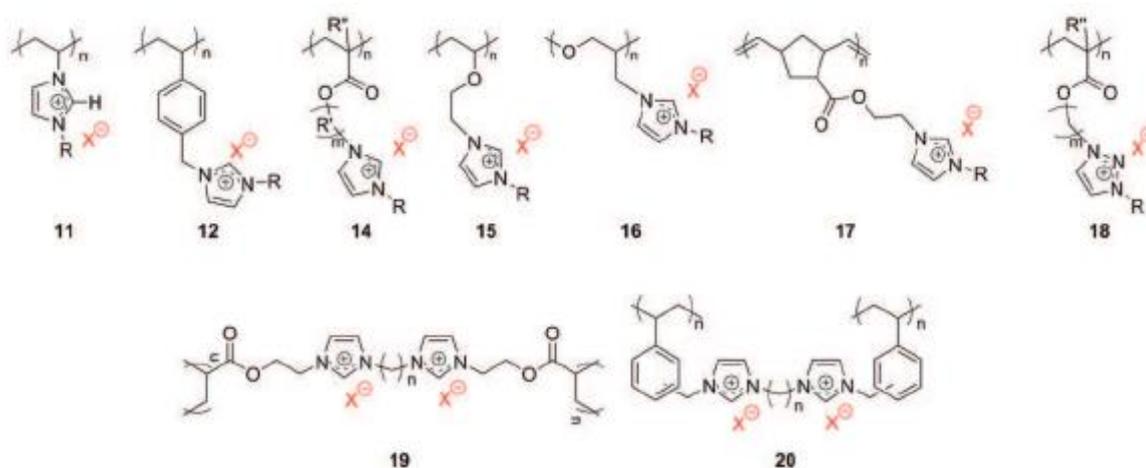


**Fig. I. 24.** Stratégies de synthèse de PLIs à base d'imidazolium

La méthode (**Fig. I. 24**) nécessite le plus souvent la synthèse et la purification de LIIs comme un monomère avant sa polymérisation. Sa modification que signifie (**Fig. I. 24**) peut parfois faciliter le contrôle du poids moléculaire du polymère précurseur, ou la synthèse de copolymères statistiques. Une limitation, cependant, est la réaction d'échange d'anions qui peuvent être incomplètes. [92-93].

## I. 12. Polymérisation des monomères LIIs à base d'imidazolium

Typiquement, les PLIIs constitués d'un fragment d'imidazolium sont représentés sur la (**Fig. I. 25**) (11-12 et 14-20). Le squelette polymère peut dériver d'un vinyle (11), [94-98] ou d'un styrénique (12), [99-101], de Acide méthacrylique, de méthacrylamide (14), [102-105], d'un éther de vinyle (15), 53, d'un glycidyléther (16), ou d'un monomère norbornène (17) (**Fig. I. 25**). [107] D'autres cations tels que l'ammonium, le tétraalkyl [100,108,109] le pyridinium, [80,110,111] le pyrrolidinium, [112] la guanidine, [113] la pipéridine (hexahydroazine), [114] ou tétraalkyl phosphonium [115] de vinyle, styréniques et méthacrylique sont également été synthétisés. Les polymérisations sont généralement réalisées en masse ou en solution (par exemple dans du DMF, du méthanol CH<sub>3</sub>OH, ...). Les exemples sont représentés ci-dessous (**fig. I. 25**) [116-119].



**Fig. I. 25.** Les structures chimiques des PILs cationiques synthétisés par polymérisation en chaîne [94-115]

### I. 13. Polymérisation radicalaire libre

De nombreux exemples de synthèse de PLIs par polymérisation radicalaire (PRL) ont été rapportés (11, 12, 14, 18, (**Fig. I. 25**)). [54-58] La PRL peut être facilement mise en œuvre à l'aide de radicalaire classique (par exemple AIBN ou azoinitiators).

En plus des polymères linéaires, les réseaux réticulés PLI (19-20) ont également été obtenus par le PAF, en utilisant l'acrylatebi- ou trifonctionnel ou des monomères de type LI-styrénique (**Fig. I. 25**) [119-122]. PLIs linéaire peut supporter une grande variété de contre-anions tels que les halogénures, le tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, triflate, le nitrate, le bis (trifluorométhane) sulfonyl imide, alkylsulfonate, dicyanoamide, le tétrachlorure de fer et le perchlorate (**Fig. I. 25**). En revanche, la plupart des réseaux de PLIs signalés jusqu'ici sont principalement constitués d'halogénure et de bis (trifluorométhane) sulfonyl imide contre-anions. En général, les monomères LI avec des halogénures de contre-anions sont d'abord polymérisés, suivis par la métathèse d'anion.

On a aussi recours à la PRL pour obtenir des copolymères constitués à la fois des unités de monomères LI et non ioniques. [123-125] Cette stratégie de synthèse permet de diluer la densité de charge, et/ou augmenter la distance entre les unités de monomères LI sur le squelette du polymère. Par exemple, un copolymère statistique d'hexyle (HMA) et le monomère LI de méthacryloyle à base d'imidazolium, le 1- [2-méthacryloyloxy) éthyl] -3-butylimidazolium tétrafluoroborate, était synthétisé par copolymérisation radicalaire. [125] Une quantité importante de monomères non ioniques a permis l'augmentation de la conductivité ionique sur un ordre de grandeur. En effet, la présence de motifs HMA a diminué la température de transition vitreuse du copolymère et a donc augmenté la mobilité ionique.

De toute manière, les (co) polymères obtenus par PRL sont des composés polydispersés qui ne sont pas encore un problème pour des applications telles que la séparation des gaz par l'intermédiaire d'une synthèse de matériaux poreux [125].

### I. 14. Les applications potentielles des PLIs

En raison de leurs propriétés combinées émanant des unités de LI et de leur polymère naturels PLI ont émergé comme une nouvelle classe de polyélectrolytes pour trouver des applications potentielles dans divers domaines, tels que l'énergie, la chimie analytique, la

biotechnologie, la catalyse, la séparation de gaz, ou leur utilisation comme agents dispersants (Fig. I. 26) [54-58].

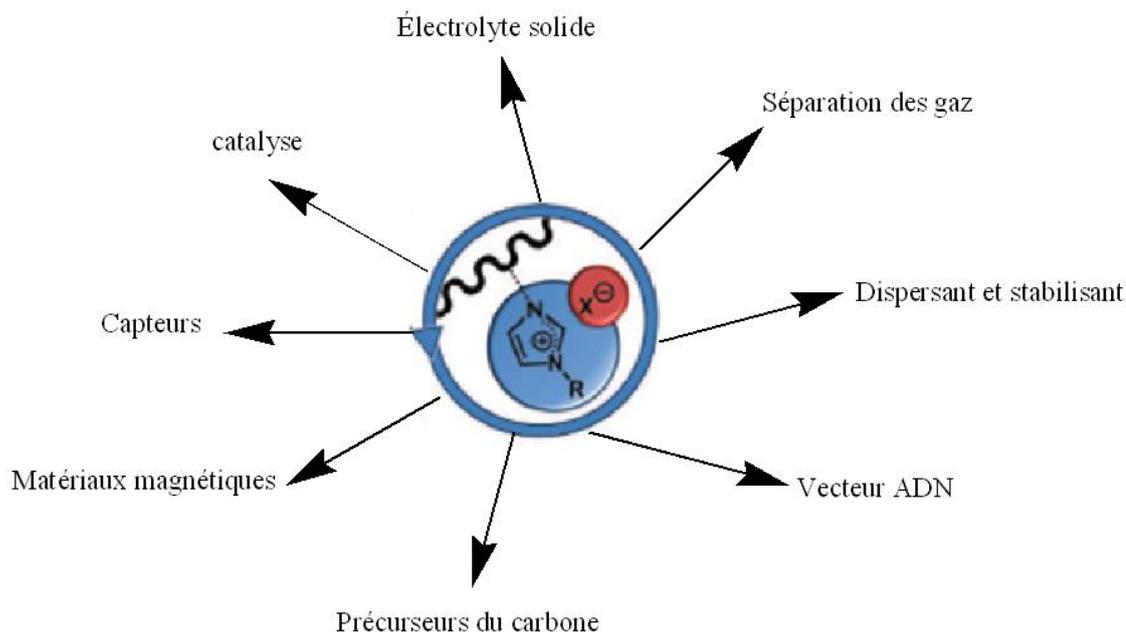


Fig. I. 26. Les applications de PLIs [54-59]

#### I. 14. 1. PLIs pour les dispositifs d'énergie

L'intérêt pour les PLIs comme électrolytes polymères à l'état solide est liée à leur forte conductivité ionique combinée à leur stabilité mécanique, la sécurité et la mise en œuvre simple [56, 69, 113,127-138]. De toute évidence, les conductivités ioniques des PLIs sont le plus souvent inférieures à celles de leur LIs homologues. Généralement plus de deux ou trois ordres de grandeur [69], la conductivité ionique des PLIs sont dans la gamme de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> ou moins.

Cependant, il est important de noter quelques points essentiels pour comparer les PLIs comme matériaux conducteurs. La stratégie de synthèse, la purification, la préparation des échantillons et différentes manières de mesure significative.

Par exemple, la conductivité ionique du poly (N-vinyl-3-éthylimidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide) a été déterminée par trois différentes équipes de recherche. Le groupe de Ohno a rapporté une valeur de  $6,3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ , [139] tandis que Mecerreyes et al. Indiquent une valeur de  $5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ , et Vygodkii a mesuré une conductivité de  $2,5 \times 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  [140]. Tous les composés PLIs n'ont pas été effectivement purifiés de même façon et la présence de monomères résiduels et / ou des sels exogènes peuvent fortement influencer la mesure. L'échange d'anions du bromure avec TFSI a été réalisé avant ou après polymérisation, et aucune information précise sur les masses molaires des polymères n'a été fournie. Il est donc difficile de tirer des conclusions claires sur la conductivité ionique de PLIs à une température donnée.

Outre le réglage fin de leurs propriétés mécaniques, des contre-anions appropriés peuvent être sélectionnés pour cibler les applications des PLIs en utilisant leur conduction ionique. À cet égard, le bis (trifluorométhane) sulfonyl-imide (2N (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>), dénommé TFSI) anionique apparaît plus efficace, non seulement en raison de sa grande taille diminuant de manière significative la température de transition vitreuse, mais aussi à la forte délocalisation de la charge négative fournissant une nature de coordination faible de l'anion.

Les PLIs peuvent être dopés par des LI exogènes, de façon à améliorer la conductivité ionique [79,126,141].

#### **I. 14. 2. PLIs pour les dispositifs de séparation**

Un autre champ actif utilisant les PLIs comme matériau d'absorption de gaz ou de séparation est expliqué par la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> du PLIs qui est significativement plus élevé par rapport à celle de leurs homologues LIs, et par une réaction réversible de ces cycles. [142] La molécule de CO<sub>2</sub> peut en effet pénétrer dans le volume libre de la matrice de PLIs. [143] Le couplage du type des ions dans le squelette du polymère influence considérablement la cinétique et le rendement des capacités d'absorption du CO<sub>2</sub>. [144,145] La structure chimique du cation a été optimisée pour faciliter l'accessibilité et la mobilité de CO<sub>2</sub>. [123].

Les PLIs ont été employés pour la séparation des gaz légers tels que l'azote et le méthane. [122] Cela nécessite de traiter les PLIs dans des membranes pour une utilisation simultanée à haut flux de CO<sub>2</sub>, la sélectivité et la stabilité à des températures et des pressions de traitement.

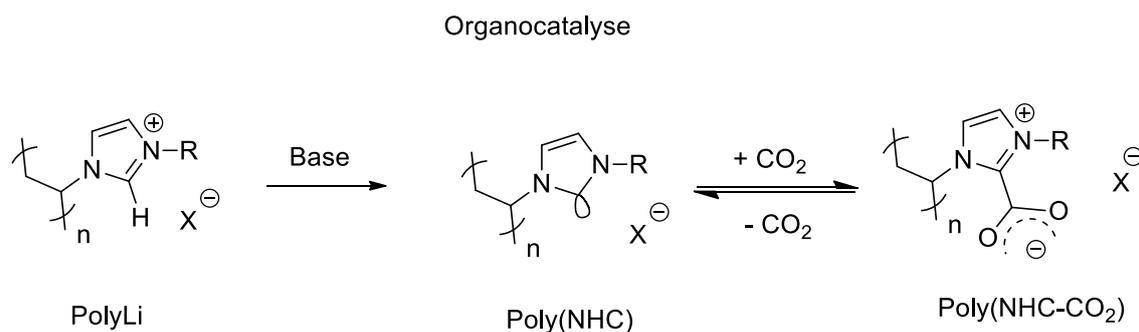
[99,121] [99,121] La nature solide et physiquement résistante à haute pression des PLIs réduit la perméabilité du CO<sub>2</sub>. Un système de mélange de LIs et PLIs a été délibérément conçu de manière à améliorer la perméabilité du CO<sub>2</sub>. [122,146,147] Les études actuelles se concentrent sur la compréhension de l'influence des différentes structures chimiques sur la performance du système de mélange.[148].

Les PLIs ont également été utilisés dans la chimie analytique. En raison de l'augmentation de la viscosité de LIs à haute température, les PLIs sont d'excellentes alternatives pour une utilisation dans l'extraction en phase solide et Chromatographie. [149,150] Les réseaux PLIs réticulés fabriqués à partir des monomères de LIs cationique à base de vinylimidazolium, par exemple, ont été utilisés comme supports pour améliorer l'efficacité chromatographique. [125] L'intérêt pour les matériaux poreux réside dans la possibilité d'utiliser des espèces IL comme sites de réactions.

### I. 14. 3. PLI pour la catalyse

Les PLIs peuvent également être utilisés en tant que catalyseurs supportés par un polymère ou des pré-catalyseurs pour diverses réactions moléculaires. Le principal intérêt dans l'utilisation des PLIs pour la catalyse est de faciliter le recyclage et la réutilisation du support polymère. Pour exemple, les nanoparticules PLIs réticulés présentant un rapport élevé de la surface au volume, ont été employés pour la cycloaddition du dioxyde de carbone et l'époxyde avec une activité et une sélectivité élevées [151].

Les PLIs peuvent être complexes et stabiliser des composés métalliques et des nanoparticules d'oxyde métallique, par exemple sous forme de nanoparticules de rhodium. [152] Les PLIs à base d'imidazolium peuvent également servir de précurseurs polymères de poly(carbène N-hétérocyclique) s, comme représenté sur la (**Fig. I. 27**) [153].



**Fig. I. 27.** PLI à base d'imidazolium poly(carbène N-hétérocyclique)s pour organocatalyse

#### I. 14. 4. PLIs comme dispersants et stabilisants

Les PLIs à base d'imidazolium ont été appliquées avec succès en tant que dispersants polymères pour la synthèse de polymères semiconducteur et pour les nanomatériaux dans des solutions aqueuses et organiques. [154] L'échange d'anions du bromure avec TFSI peut être appliqué sur les PLIs, précipite dans l'eau et piège les microparticules conductrices de polymère. [155] Ainsi, les poudres récupérées peuvent être facilement dispersées dans divers solvants organiques, au moyen de la solubilité des PLIs. Le mélange PLIs / PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) est actuellement utilisé dans dispositifs électrochimiques. [156-158]

#### I. 14. 5. PLIs comme précurseurs pour les matériaux de carbone

Les LIs et les PLIs à base d'imidazolium ont été signalés comme une classe intéressante de précurseurs pour les nanomatériaux à base de carbone fonctionnels. Les PLIs sont particulièrement utiles pour produire de l'azote dopé, du fibres de carbone et des membranes par électro filage [159-161,165].

Les sphères creuses en carbone possédant un rapport élevé de la surface au volume, de haute stabilité thermique, faible densité apparente et un faible seuil de percolation ont également été préparées à partir de PLIs.[162] Plus récemment, Antonietti et al. ont rapporté l'utilisation d'un réseau mésoporeux de PLIs pour la carbonisation en présence de  $\text{FeCl}_2$ , de manière à obtenir des nanostructures de carbone graphitique avec haute conductivité électrique [163].

En outre, les nanostructures de carbone aromatiques (nanotubes de carbone à paroi unique (CNTS), multi- paroi des nanotubes ou des feuilles de graphène carbone) les PLIs peuvent

interagir avec l'azote des cinq anneaux de cations à base d'imidazolium par des interactions  $\pi$ -cations. [154] Les PLIs peuvent disperser ces nanostructures de carbone. Alternativement, les monomères LIs peuvent être polymérisés dans le mélange LIs/CNT, la génération d'un gel polymère ayant une teneur élevée de nanotubes de carbone et une haute conductivité électrique. [164].

#### **I. 14. 6. Autres applications**

Plusieurs groupes ont étudié la préparation de la cellulose/PLIs composites grâce à la solubilité de la cellulose dans les monomères LI. L'application d'un autre élément intéressant de PLI vient à leur potentiel pour être un des matériaux hybrides organiques-inorganiques induit par l'utilisation du contre-anion tel que  $\text{FeCl}_4^-$  ce qui donne des propriétés magnétiques. [142] Récemment, d'autres domaines tels que les matériaux absorbant les micro-ondes, [142] capteurs [166] et un ADN vecteurs [167] ont été étudiés en utilisant les PLIs.

#### **I. 15. Conclusion**

Nous avons présenté les différentes familles de liquides ioniques avec leurs propriétés générales et leurs procédés de synthèse. Ils sont le plus souvent utilisés comme solvants ou comme électrolyte grâce à leur grande conductivité. Les combinaisons entre cations et anions pour former de nouveaux liquides ioniques sont presque infinies, ce qui permet la réalisation de liquides ioniques à tâches spécifiques. Les perspectives d'applications sont alors très nombreuses. En ce qui concerne les poly(liquide ionique)s, les travaux de recherches sont plus récents. Ils ouvrent des perspectives très prometteuses.

### Références bibliographiques

- [1] M. Stefani, J. Coudane, et M. Vert, « In vitro ageing and degradation of PEG–PLA diblock copolymer-based nanoparticles », *Polymer degradation and stability*, vol. 91, n° 11, p. 2554–2559, 2006.
- [2] W. Zhu, W. Xie, X. Tong, et Z. Shen, « Amphiphilic biodegradable poly (CL-b-PEG-b-CL) triblock copolymers prepared by novel rare earth complex: Synthesis and crystallization properties », *European polymer journal*, vol. 43, n° 8, p. 3522–3530, 2007.
- [3] C.-C. Song, F.-S. Du, et Z.-C. Li, « Oxidation-responsive polymers for biomedical applications », *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, n° 22, p. 3413–3426, 2014.
- [4] C. Gehin, C. Barthod, et Y. Teisseyre, « Design and characterisation of a new force resonant sensor », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 84, n° 1, p. 65–69, 2000.
- [5] P. Wasserscheid et W. Keim, « Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, n° 21, p. 3772–3789, 2000.
- [6] J. Harmand, « Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques », Metz, 2008.
- [7] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [8] S. Ghammamy, « A new Method of Synthesis, Characterization, Theoretical Calculations and Biological Studies of Sodium Tetrafluoroborate (III) », *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol. 39, p. 3772, 2000.
- [9] J. B. S. Haldane, « NAMED EQUATIONS AND LAWS IN CHEMISTRY (H–Z) », 2000.
- [10] 郭鼎楠 et 蕭明謙, « 兩段式微波快速合成離子液體及應用在重金屬廢液之萃取 », 2008.

2000.

- [11] J. Fraga-Dubreuil, M.-H. Famelart, et J. P. Bazureau, « Ecofriendly Fast Synthesis of Hydrophilic Poly (ethyleneglycol)-Ionic Liquid Matrices for Liquid-Phase Organic Synthesis. », *Organic process research & development*, vol. 6, n° 4, p. 374–378, 2002.
- [12] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids », *Organic letters*, vol. 4, n° 18, p. 3161–3163, 2002.
- [13] Y. Gao et J. M. Shreeve, « Quaternization of pyrazine, pyridazine, and pyrimidine with alkyl and polyfluoroalkyl halides: Formation of low melting salts », *Synthesis*, n° 7, p. 1072–1082, 2004.
- [14] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves », *Tetrahedron letters*, vol. 43, n° 31, p. 5381–5383, 2002.
- [15] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, et T. Welton, « Molecular states of water in room temperature ionic liquids », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 23, p. 5192–5200, 2001.
- [16] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, et R. D. Rogers, « Chem Commun 1998, 1765 », *CrossRef/ CAS/ Web of Science® Times Cited*, vol. 1113.
- [17] G. J. Kemperman, T. A. Roeters, et P. W. Hilberink, « Cleavage of aromatic methyl ethers by chloroaluminate ionic liquid reagents », *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2003, n° 9, p. 1681–1686, 2003.
- [18] M. Dötterl, I. Haas, et H. G. Alt, « Solubility Behaviour of TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, and HfCl<sub>4</sub> in Chloroaluminate Ionic Liquids », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 637, n° 11, p. 1502–1506, 2011.
- [19] A. Szyllabel-Godala, S. Madhavan, J. Rudziński, M. H. O’Leary, et P. Paneth, « Nitrogen

- and deuterium kinetic isotope effects on the Menshutkin reaction », *Journal of physical organic chemistry*, vol. 9, n° 1, p. 35–40, 1996.
- [20] Q. Liu, M. H. Janssen, F. van Rantwijk, et R. A. Sheldon, « Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 1, p. 39–42, 2005.
- [21] K. W. Kottsieper, O. Stelzer, et P. Wasserscheid, « 1-Vinylimidazole—a versatile building block for the synthesis of cationic phosphines useful in ionic liquid biphasic catalysis », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 175, n° 1, p. 285–288, 2001.
- [22] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, et H. Henze, « Molten salts as an efficient medium for palladium catalyzed CC coupling reactions », *Synlett*, n° 11, p. 1091–1092, 1996.
- [23] P. Wasserscheid et W. Keim, « Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, n° 21, p. 3772–3789, 2000.
- [24] J. D. Holbrey et K. R. Seddon, « The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 13, p. 2133–2140, 1999.
- [25] J. Fuller, R. T. Carlin, et R. A. Osteryoung, « The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 11, p. 3881–3886, 1997.
- [26] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, et J. L. Goldman, « Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, n° 5, p. 1687–1695, 1999.
- [27] A. Noda et M. Watanabe, « Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 8, p. 1265–1270, 2000.

- [28] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, et C. A. Afonso, « Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids », *Chemistry—A European Journal*, vol. 8, n° 16, p. 3671–3677, 2002.
- [29] J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J. P. Bazureau, et J. Hamelin, « Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media », *Catalysis Communications*, vol. 3, n° 5, p. 185–190, 2002.
- [30] X.-L. Tao, M. Lei, et Y.-G. Wang, « Ionic liquid supported synthesis of  $\beta$ -lactam library in ionic liquid batch », *Tetrahedron letters*, vol. 48, n° 29, p. 5143–5146, 2007.
- [31] A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, et J. H. Davis, « Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 21, p. 5962–5963, 2002.
- [32] M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, et H. Ohno, « Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, n° 4, p. 1057–1062, 2001.
- [33] C. Chiappe et D. Pieraccini, « Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity », *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 275–297, 2005.
- [34] R. Sheldon, « Catalytic reactions in ionic liquids », *Chemical Communications*, n° 23, p. 2399–2407, 2001.
- [35] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorganic chemistry*, vol. 35, n° 5, p. 1168–1178, 1996.
- [36] C. M. Gordon, « New developments in catalysis using ionic liquids », *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, n° 1, p. 101–117, 2001.
- [37] J. Harmand, « Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux

liquides ioniques », Metz, 2008.

- [38] N. Winterton, « Solubilization of polymers by ionic liquids », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, n° 44, p. 4281–4293, 2006.
- [39] H. Ohno, M. Yoshizawa, et W. Ogihara, « Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 2, p. 255–261, 2004.
- [40] S. Anjaiah, S. Chandrasekhar, et R. Grée, « Synthesis and preliminary use of novel acrylic ester-derived task-specific ionic liquids », *Tetrahedron letters*, vol. 45, n° 3, p. 569–571, 2004.
- [41] K. P. Charan, N. Pothanagandhi, K. Vijayakrishna, A. Sivaramakrishna, D. Mecerreyes, et B. Sreedhar, « Poly (ionic liquids) as “smart” stabilizers for metal nanoparticles », *European Polymer Journal*, vol. 60, p. 114–122, 2014.
- [42] W. K. Fife, P. Ranganathan, et M. Zeldin, « A general synthesis of 1-alkyl-4-vinylpyridinium ions. Alkylation of 4-vinylpyridine with primary alkyl triflates », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 55, n° 21, p. 5610–5613, 1990.
- [43] J. WANG et T. W. SMITH, « Synthesis and polymerization of liquid ionic 1-methyl-3-alkyl-5-vinylimidazolium salts », *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry*, vol. 45, n° 2, p. 290–291, 2004.
- [44] M. A. Ratner et D. F. Shriver, « Ion transport in solvent-free polymers », *Chemical Reviews*, vol. 88, n° 1, p. 109–124, 1988.
- [45] A. M. Christie, S. J. Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev, et P. G. Bruce, « Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes », *Nature*, vol. 433, n° 7021, p. 50–53, 2005.
- [46] A. Reiche, T. Steurich, B. Sandner, P. Lobitz, et G. Fleischer, « Ion transport in gel electrolytes », *Electrochimica acta*, vol. 40, n° 13, p. 2153–2157, 1995.

- [47] D. R. MacFarlane, J. Sun, P. Meakin, P. Fasoulopoulos, J. Hey, et M. Forsyth, « Structure-property relationships in plasticized solid polymer electrolytes », *Electrochimica acta*, vol. 40, n° 13, p. 2131–2136, 1995.
- [48] M. Forsyth, D. R. MacFarlane, P. Meakin, M. E. Smith, et T. J. Bastow, « An nmr investigation of ionic structure and mobility in plasticized solid polymer electrolytes », *Electrochimica acta*, vol. 40, n° 13, p. 2343–2347, 1995.
- [49] A. Noda et M. Watanabe, « Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 8, p. 1265–1270, 2000.
- [50] H. Ohno, « Molten salt type polymer electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 10, p. 1407–1411, 2001.
- [51] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, et H. Ohno, « Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids », *Polymer*, vol. 45, n° 5, p. 1577–1582, 2004.
- [52] H. Nakajima et H. Ohno, « Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives », *Polymer*, vol. 46, n° 25, p. 11499–11504, 2005.
- [53] M. Yoshizawa et H. Ohno, « Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 10, p. 1723–1728, 2001.
- [54] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, et M. A. Firestone, « The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials », *Polymer Reviews*, vol. 49, n° 4, p. 339–360, 2009.
- [55] J. Lu, F. Yan, et J. Texter, « Advanced applications of ionic liquids in polymer science »,

- Progress in Polymer Science*, vol. 34, n° 5, p. 431–448, 2009.
- [56] M. D. Green et T. E. Long, « Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies », *Polymer Reviews*, vol. 49, n° 4, p. 291–314, 2009.
- [57] D. Mecerreyes, « Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 12, p. 1629–1648, 2011.
- [58] J. Yuan, D. Mecerreyes, et M. Antonietti, « Poly (ionic liquid) s: An update », *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n° 7, p. 1009–1036, 2013.
- [59] N. Nishimura et H. Ohno, « 15th anniversary of polymerised ionic liquids », *Polymer*, vol. 55, n° 16, p. 3289–3297, 2014.
- [60] J. Mythri, B. S. Anusha, et M. S. Reddy, « IONIC LIQUIDS AS GREEN SOLVENTS-POLYMERIC AND CATALYTIC APPLICATIONS-A REVIEW », *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences ISSN*, vol. 974, p. 2115.
- [61] V. I. Pârvulescu et C. Hardacre, « Catalysis in ionic liquids », *Chemical Reviews*, vol. 107, n° 6, p. 2615–2665, 2007.
- [62] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2011.
- [63] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, et B. Scrosati, « Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future », *Nature materials*, vol. 8, n° 8, p. 621–629, 2009.
- [64] J. Yuan et M. Antonietti, « Poly (ionic liquid) s: Polymers expanding classical property profiles », *Polymer*, vol. 52, n° 7, p. 1469–1482, 2011.
- [65] R. J. Soukup-Hein, M. M. Warnke, et D. W. Armstrong, « Ionic liquids in analytical chemistry », *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 2, p. 145–168, 2009.

- [66] J. F. Wishart, « Energy applications of ionic liquids », *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, n° 9, p. 956–961, 2009.
- [67] J. Dupont et J. D. Scholten, « On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids », *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n° 5, p. 1780–1804, 2010.
- [68] C. Roosen, P. Müller, et L. Greiner, « Ionic liquids in biotechnology: applications and perspectives for biotransformations », *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 81, n° 4, p. 607–614, 2008.
- [69] A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, et Y. S. Vygodskii, « Polymer ionic liquids: synthesis, design and application in electrochemistry as ion conducting materials », *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*, p. 203–298, 2010.
- [70] C. Jangu et T. E. Long, « Phosphonium cation-containing polymers: From ionic liquids to polyelectrolytes », *Polymer*, vol. 55, n° 16, p. 3298–3304, 2014.
- [71] W. Jaeger, J. Bohrisch, et A. Laschewsky, « Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms—Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes », *Progress in Polymer Science*, vol. 35, n° 5, p. 511–577, 2010.
- [72] A. M. Alhoranta, J. K. Lehtinen, A. O. Urtti, S. J. Butcher, V. O. Aseyev, et H. J. Tenhu, « Cationic amphiphilic star and linear block copolymers: synthesis, self-assembly, and in vitro gene transfection », *Biomacromolecules*, vol. 12, n° 9, p. 3213–3222, 2011.
- [73] M. Massignani, C. LoPresti, A. Blanz, J. Madsen, S. P. Armes, A. L. Lewis, et G. Battaglia, « Controlling cellular uptake by surface chemistry, size, and surface topology at the nanoscale », *Small*, vol. 5, n° 21, p. 2424–2432, 2009.
- [74] A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, P.-H. Aubert, V. O. Ol’ga, G. M. Pavlov, L. I. Komarova, C. Wandrey, et others, « Bis

- (trifluoromethylsulfonyl) amide based “polymeric ionic liquids”: Synthesis, purification and peculiarities of structure–properties relationships », *Electrochimica Acta*, vol. 57, p. 74–90, 2011.
- [75] A. Lewandowski et A. Świdorska, « New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids », *Solid State Ionics*, vol. 169, n° 1, p. 21–24, 2004.
- [76] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, A. Bhide, et others, « Polymeric ionic liquids: comparison of polycations and polyanions », *Macromolecules*, vol. 44, n° 24, p. 9792–9803, 2011.
- [77] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, et H. Ohno, « Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids », *Polymer*, vol. 45, n° 5, p. 1577–1582, 2004.
- [78] H. Ohno, « Design of ion conductive polymers based on ionic liquids », in *Macromolecular Symposia*, 2007, vol. 249, p. 551–556.
- [79] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, et D. Mecerreyes, « Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices », *Electrochemistry communications*, vol. 8, n° 3, p. 482–488, 2006.
- [80] R. Marcilla, J. A. Blazquez, R. Fernandez, H. Grande, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, n° 2, p. 299–304, 2005.
- [81] M. Destarac, « On the critical role of RAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization », *Polymer Reviews*, vol. 51, n° 2, p. 163–187, 2011.

- [82] S. Perrier et P. Takolpuckdee, « Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 43, n° 22, p. 5347–5393, 2005.
- [83] G. Moad, E. Rizzardo, et S. H. Thang, « Living radical polymerization by the RAFT process—a third update », *Australian Journal of Chemistry*, vol. 65, n° 8, p. 985–1076, 2012.
- [84] G. Moad, E. Rizzardo, et S. H. Thang, « End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/transformation and reversible addition–fragmentation–chain transfer (RAFT) polymerization », *Polymer International*, vol. 60, n° 1, p. 9–25, 2011.
- [85] K. Matyjaszewski et J. Xia, « Atom transfer radical polymerization », *Chemical reviews*, vol. 101, n° 9, p. 2921–2990, 2001.
- [86] K. Matyjaszewski, « Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives », *Macromolecules*, vol. 45, n° 10, p. 4015–4039, 2012.
- [87] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, et T. Higashimura, « Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization », *Macromolecules*, vol. 28, n° 5, p. 1721–1723, 1995.
- [88] A. Debuigne, J.-R. Caille, et R. Jérôme, « Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate », *Angewandte Chemie*, vol. 117, n° 7, p. 1125–1128, 2005.
- [89] C. J. Hawker, A. W. Bosman, et E. Harth, « New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations », *Chemical Reviews*, vol. 101, n° 12, p. 3661–3688, 2001.
- [90] C. W. Bielawski et R. H. Grubbs, « Living ring-opening metathesis polymerization »,

*Progress in Polymer Science*, vol. 32, n° 1, p. 1–29, 2007.

- [91] H. He, M. Zhong, B. Adzima, D. Luebke, H. Nulwala, et K. Matyjaszewski, « A simple and universal gel permeation chromatography technique for precise molecular weight characterization of well-defined poly (ionic liquid) s », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 11, p. 4227–4230, 2013.
- [92] F. Li, F. Cheng, J. Shi, F. Cai, M. Liang, et J. Chen, « Novel quasi-solid electrolyte for dye-sensitized solar cells », *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 911–915, 2007.
- [93] Y. Zhang, L. Zhao, P. K. Patra, D. Hu, et J. Y. Ying, « Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives », *Nano Today*, vol. 4, n° 1, p. 13–20, 2009.
- [94] R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, n° 1, p. 208–212, 2004.
- [95] M. Hirao, K. Ito, et H. Ohno, « Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 8, p. 1291–1294, 2000.
- [96] D. Batra, S. Seifert, L. M. Varela, A. C. Liu, et M. A. Firestone, « Solvent-Mediated Plasmon Tuning in a Gold-Nanoparticle–Poly (Ionic Liquid) Composite », *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 8, p. 1279–1287, 2007.
- [97] S. Patachia, G. Savin, C. Luca, et C. Beldie, « Study of some properties of poly (N-vinyl imidazole) partially quaternized with n-butyl bromide aqueous solutions », *European polymer journal*, vol. 38, n° 6, p. 1121–1127, 2002.
- [98] G. Zhang, X. Liu, B. Li, et Y. Bai, « Free-radical solution copolymerization of the ionic liquid monomer 1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide with acrylonitrile », *Journal of applied polymer science*, vol. 112, n° 6, p. 3337–3340, 2009.

- [99] J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, et D. L. Gin, « Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes », *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 46, n° 16, p. 5397–5404, 2007.
- [100] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, et Y. Shen, « Low-pressure CO<sub>2</sub> sorption in ammonium-based poly (ionic liquid) s », *Polymer*, vol. 46, n° 26, p. 12460–12467, 2005.
- [101] J. Kadokawa, M. Murakami, et Y. Kaneko, « A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid », *Composites Science and Technology*, vol. 68, n° 2, p. 493–498, 2008.
- [102] G. Hizal, U. Tunca, S. Aras, et H. Mert, « Air-stable and recoverable catalyst for copper-catalyzed controlled/living radical polymerization of styrene; In situ generation of Cu (I) species via electron transfer reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, n° 1, p. 77–87, 2006.
- [103] S. Ding, H. Tang, M. Radosz, et Y. Shen, « Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl) ethyl methacrylate tetrafluoroborate », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, n° 22, p. 5794–5801, 2004.
- [104] B. Yu, F. Zhou, H. Hu, C. Wang, et W. Liu, « Synthesis and properties of polymer brushes bearing ionic liquid moieties », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 2, p. 487–494, 2007.
- [105] D. Batra, D. N. Hay, et M. A. Firestone, « Formation of a biomimetic, liquid-crystalline hydrogel by self-assembly and polymerization of an ionic liquid », *Chemistry of Materials*, vol. 19, n° 18, p. 4423–4431, 2007.
- [106] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, et Y. Gnanou, « Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units », *Macromolecules*, vol. 41, n° 17, p. 6299–6308, 2008.

- [107] K.-I. Seno, S. Kanaoka, et S. Aoshima, « Synthesis and LCST-type phase separation behavior in organic solvents of poly (vinyl ethers) with pendant imidazolium or pyridinium salts », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, n° 17, p. 5724–5733, 2008.
- [108] Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, K. A. Lyssenko, D. G. Golovanov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, et M. R. Buchmeiser, « Conductive polymer electrolytes derived from poly (norbornene) s with pendant ionic imidazolium moieties », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 209, n° 1, p. 40–51, 2008.
- [109] P. G. Mineo, L. Livoti, M. Giannetto, A. Gulino, S. L. Schiavo, et P. Cardiano, « Very fast CO<sub>2</sub> response and hydrophobic properties of novel poly (ionic liquid) s », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, n° 46, p. 8861–8870, 2009.
- [110] T. Sato, S. Marukane, T. Narutomi, et T. Akao, « High rate performance of a lithium polymer battery using a novel ionic liquid polymer composite », *Journal of power sources*, vol. 164, n° 1, p. 390–396, 2007.
- [111] M. Watanabe, S. Yamada, et N. Ogata, « Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridinium halide and aluminium chloride », *Electrochimica acta*, vol. 40, n° 13, p. 2285–2288, 1995.
- [112] S. Xiao, X. Lu, et Q. Lu, « Photosensitive polymer from ionic self-assembly of azobenzene dye and poly (ionic liquid) and its alignment characteristic toward liquid crystal molecules », *Macromolecules*, vol. 40, n° 22, p. 7944–7950, 2007.
- [113] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meaza, H. Grande, et D. Mecerreyes, « Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes », *Journal of Power Sources*, vol. 188, n° 2, p. 558–563, 2009.
- [114] M. Li, L. Yang, S. Fang, et S. Dong, « Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature », *Journal of*

*membrane science*, vol. 366, n° 1, p. 245–250, 2011.

- [115] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, et H. Ohno, « Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 13, p. 2614–2619, 2006.
- [116] S. Cheng, F. L. Beyer, B. D. Mather, R. B. Moore, et T. E. Long, « Phosphonium-containing ABA triblock copolymers: controlled free radical polymerization of phosphonium ionic liquids », *Macromolecules*, vol. 44, n° 16, p. 6509–6517, 2011.
- [117] R. Marcilla, M. Sanchez-Paniagua, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, E. Ochoteco, H. Grande, et D. Mecerreyes, « Synthesis and characterization of new polymeric ionic liquid microgels », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, n° 13, p. 3958–3965, 2006.
- [118] F. Yan et J. Texter, « Surfactant ionic liquid-based microemulsions for polymerization », *Chem. Commun.*, n° 25, p. 2696–2698, 2006.
- [119] J. Yuan et M. Antonietti, « Poly (ionic liquid) latexes prepared by dispersion polymerization of ionic liquid monomers », *Macromolecules*, vol. 44, n° 4, p. 744–750, 2011.
- [120] H. Nakajima et H. Ohno, « Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives », *Polymer*, vol. 46, n° 25, p. 11499–11504, 2005.
- [121] J. E. Bara, E. S. Hatakeyama, C. J. Gabriel, X. Zeng, S. Lessmann, D. L. Gin, et R. D. Noble, « Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 316, n° 1, p. 186–191, 2008.

- [122] J. E. Bara, E. S. Hatakeyama, D. L. Gin, et R. D. Noble, « Improving CO<sub>2</sub> permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, n° 10, p. 1415–1420, 2008.
- [123] E. Bezdushna et H. Ritter, « Microwave and ionic liquids: inverse temperature dependence of viscosity in aqueous medium of grafted copolymers », *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, n° 9, p. 516–521, 2009.
- [124] H. Chen, J.-H. Choi, D. Salas-de la Cruz, K. I. Winey, et Y. A. Elabd, « Polymerized ionic liquids: the effect of random copolymer composition on ion conduction », *Macromolecules*, vol. 42, n° 13, p. 4809–4816, 2009.
- [125] K. Matsumoto, B. Talukdar, et T. Endo, « Methacrylate-based ionic liquid: radical polymerization/copolymerization with methyl methacrylate and evaluation of molecular weight of the obtained homopolymers », *Polymer Bulletin*, vol. 66, n° 2, p. 199–210, 2011.
- [126] M. D. Green, D. Wang, S. T. Hemp, J.-H. Choi, K. I. Winey, J. R. Heflin, et T. E. Long, « Synthesis of imidazolium ABA triblock copolymers for electromechanical transducers », *Polymer*, vol. 53, n° 17, p. 3677–3686, 2012.
- [127] B. Qiu, B. Lin, Z. Si, L. Qiu, F. Chu, J. Zhao, et F. Yan, « Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 217, p. 329–335, 2012.
- [128] B. Lin, L. Qiu, J. Lu, et F. Yan, « Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications », *Chemistry of materials*, vol. 22, n° 24, p. 6718–6725, 2010.
- [129] B. Qiu, B. Lin, L. Qiu, et F. Yan, « Alkaline imidazolium-and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 3, p. 1040–1045, 2012.

- [130] O. I. Deavin, S. Murphy, A. L. Ong, S. D. Poynton, R. Zeng, H. Herman, et J. R. Varcoe, « Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium-and benzylmethylimidazolium-head-groups », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 9, p. 8584–8597, 2012.
- [131] Y. Luo, J. Guo, C. Wang, et D. Chu, « An Acrylate-Polymer-Based Electrolyte Membrane for Alkaline Fuel Cell Applications », *ChemSusChem*, vol. 4, n° 11, p. 1557–1560, 2011.
- [132] W. Li, J. Fang, M. Lv, C. Chen, X. Chi, Y. Yang, et Y. Zhang, « Novel anion exchange membranes based on polymerizable imidazolium salt for alkaline fuel cell applications », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 30, p. 11340–11346, 2011.
- [133] X. Chen, J. Zhao, J. Zhang, L. Qiu, D. Xu, H. Zhang, X. Han, B. Sun, G. Fu, Y. Zhang, et others, « Bis-imidazolium based poly (ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 34, p. 18018–18024, 2012.
- [134] J. Ran, L. Wu, J. R. Varcoe, A. L. Ong, S. D. Poynton, et T. Xu, « Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application », *Journal of Membrane Science*, vol. 415, p. 242–249, 2012.
- [135] E. Azaceta, R. Marcilla, A. Sanchez-Diaz, E. Palomares, et D. Mecerreyes, « Synthesis and characterization of poly (1-vinyl-3-alkylimidazolium) iodide polymers for quasi-solid electrolytes in dye sensitized solar cells », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 1, p. 42–46, 2010.
- [136] G. Wang, S. Zhuo, et Y. Lin, « An ionic liquid-based polymer with  $\pi$ -stacked structure as all-solid-state electrolyte for efficient dye-sensitized solar cells », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, n° 4, p. 2574–2580, 2013.
- [137] J.-K. Kim, L. Niedzicki, J. Scheers, C.-R. Shin, D.-H. Lim, W. Wiczcerek, P. Johansson, J.-H. Ahn, A. Matic, et P. Jacobsson, « Characterization of

- N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide-based polymer electrolytes for high safety lithium batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 224, p. 93–98, 2013.
- [138] U. H. Choi, Y. Ye, D. Salas de la Cruz, W. Liu, K. I. Winey, Y. A. Elabd, J. Runt, et R. H. Colby, « Dielectric and Viscoelastic Responses of Imidazolium-Based Ionomers with Different Counterions and Side Chain Lengths », *Macromolecules*, vol. 47, n° 2, p. 777–790, 2014.
- [139] H. Ohno, « Molten salt type polymer electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 10, p. 1407–1411, 2001.
- [140] Y. S. Vygodskii, O. A. Mel'nik, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, D. G. Golovanov, A. A. Korlyukov, et others, « The influence of ionic liquid's nature on free radical polymerization of vinyl monomers and ionic conductivity of the obtained polymeric materials », *Polymers for advanced technologies*, vol. 18, n° 1, p. 50–63, 2007.
- [141] M. Hamedi, L. Herlogsson, X. Crispin, R. Marcilla, M. Berggren, et O. Inganäs, « Fiber-Embedded Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors for e-Textiles », *Advanced materials*, vol. 21, n° 5, p. 573–577, 2009.
- [142] J. Tang, M. Radosz, et Y. Shen, « Poly (ionic liquid) s as optically transparent microwave-absorbing materials », *Macromolecules*, vol. 41, n° 2, p. 493–496, 2008.
- [143] J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, et W. Sun, « Isothermal carbon dioxide sorption in poly (ionic liquid) s », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n° 20, p. 9113–9118, 2009.
- [144] A. Wilke, J. Yuan, M. Antonietti, et J. Weber, « Enhanced carbon dioxide adsorption by a mesoporous poly (ionic liquid) », *ACS Macro Letters*, vol. 1, n° 8, p. 1028–1031, 2012.

- [145] Y.-B. Xiong, H. Wang, Y.-J. Wang, et R.-M. Wang, « Novel imidazolium-based poly (ionic liquid) s: preparation, characterization, and absorption of CO<sub>2</sub> », *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 23, n° 5, p. 835–840, 2012.
- [146] J. E. Bara, R. D. Noble, et D. L. Gin, « Effect of “Free” cation substituent on gas separation performance of polymer- room-temperature ionic liquid composite membranes », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n° 9, p. 4607–4610, 2009.
- [147] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, et R. D. Noble, « Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO<sub>2</sub> capture », *Accounts of chemical research*, vol. 43, n° 1, p. 152–159, 2009.
- [148] L. C. Tomé, D. Mecerreyes, C. S. Freire, L. P. N. Rebelo, et I. M. Marrucho, « Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: new perspectives for CO<sub>2</sub> separation membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 428, p. 260–266, 2013.
- [149] H. Qiu, A. K. Mallik, M. Takafuji, X. Liu, S. Jiang, et H. Ihara, « Enhancement of molecular shape selectivity by in situ anion-exchange in poly (octadecylimidazolium) silica column », *Journal of Chromatography A*, vol. 1232, p. 116–122, 2012.
- [150] M. Qi et D. W. Armstrong, « Dicationic ionic liquid stationary phase for GC-MS analysis of volatile compounds in herbal plants », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 388, n° 4, p. 889–899, 2007.
- [151] Y. Xiong, Y. Wang, H. Wang, R. Wang, et Z. Cui, « Novel one-step synthesis to cross-linked polymeric nanoparticles as highly active and selective catalysts for cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 123, n° 3, p. 1486–1493, 2012.
- [152] X. Mu, J. Meng, Z.-C. Li, et Y. Kou, « Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 27, p. 9694–9695,

2005.

- [153] J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, et D. Taton, « Poly (N-heterocyclic-carbene) s and their CO<sub>2</sub> adducts as recyclable polymer-supported organocatalysts for benzoin condensation and transesterification reactions », *Macromolecules*, vol. 44, n° 7, p. 1900–1908, 2011.
- [154] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, et T. Aida, « Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes », *Science*, vol. 300, n° 5628, p. 2072–2074, 2003.
- [155] R. Marcilla, E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « New organic dispersions of conducting polymers using polymeric ionic liquids as stabilizers », *Macromolecular rapid communications*, vol. 26, n° 14, p. 1122–1126, 2005.
- [156] R. Marcilla, C. Pozo-Gonzalo, J. Rodríguez, J. A. Alduncin, J. A. Pomposo, et D. Mecerreyes, « Use of polymeric ionic liquids as stabilizers in the synthesis of polypyrrole organic dispersions », *Synthetic metals*, vol. 156, n° 16, p. 1133–1138, 2006.
- [157] C. Pozo-Gonzalo, R. Marcilla, M. Salsamendi, D. Mecerreyes, J. A. Pomposo, J. Rodríguez, et H. J. Bolink, « PEDOT: Poly (1-vinyl-3-ethylimidazolium) dispersions as alternative materials for optoelectronic devices », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, n° 9, p. 3150–3154, 2008.
- [158] T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, et K. S. Suh, « Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Derived from Poly (ionic liquid) for the Use as Hole-Injecting Material in Organic Light-Emitting Diodes », *Macromolecular rapid communications*, vol. 30, n° 17, p. 1477–1482, 2009.
- [159] H. Chen et Y. A. Elabd, « Polymerized ionic liquids: solution properties and electrospinning », *Macromolecules*, vol. 42, n° 9, p. 3368–3373, 2009.
- [160] J. Yuan, A. G. Márquez, J. Reinacher, C. Giordano, J. Janek, et M. Antonietti,

- « Nitrogen-doped carbon fibers and membranes by carbonization of electrospun poly (ionic liquid) s », *Polymer Chemistry*, vol. 2, n° 8, p. 1654–1657, 2011.
- [161] C. Pan, L. Qiu, Y. Peng, et F. Yan, « Facile synthesis of nitrogen-doped carbon–Pt nanoparticle hybrids via carbonization of poly ([Bvim][Br]-co-acrylonitrile) for electrocatalytic oxidation of methanol », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 27, p. 13578–13584, 2012.
- [162] X. Bo, J. Bai, J. Ju, et L. Guo, « Highly dispersed Pt nanoparticles supported on poly (ionic liquids) derived hollow carbon spheres for methanol oxidation », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 20, p. 8360–8365, 2011.
- [163] J. Yuan, C. Giordano, et M. Antonietti, « Ionic liquid monomers and polymers as precursors of highly conductive, mesoporous, graphitic carbon nanostructures », *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 17, p. 5003–5012, 2010.
- [164] S. H. Hong, T. T. Tung, T. Y. Kim, K. S. Suh, et others, « Preparation of single-walled carbon nanotube (SWNT) gel composites using poly (ionic liquids) », *Colloid and Polymer Science*, vol. 288, n° 9, p. 1013–1018, 2010.
- [165] J. Yuan, H. Schlaad, C. Giordano, et M. Antonietti, « Double hydrophilic diblock copolymers containing a poly (ionic liquid) segment: controlled synthesis, solution property, and application as carbon precursor », *European Polymer Journal*, vol. 47, n° 4, p. 772–781, 2011.
- [166] J. Huang, C. Tao, Q. An, W. Zhang, Y. Wu, X. Li, D. Shen, et G. Li, « 3D-ordered macroporous poly (ionic liquid) films as multifunctional materials », *Chemical Communications*, vol. 46, n° 6, p. 967–969, 2010.
- [167] Y. Zhang, X. Chen, J. Lan, J. You, et L. Chen, « Synthesis and Biological Applications of Imidazolium-Based Polymerized Ionic Liquid as a Gene Delivery Vector », *Chemical biology & drug design*, vol. 74, n° 3, p. 282–288, 2009.

# **Partie expérimentale**

**Chapitre II**  
**Elaboration de**  
**nouveaux liquides**  
**ioniques et de**  
**poly(liquide ionique)s**

## II. 1. Introduction

Les liquides ioniques LIs sont des sels comprenant des ions, qui existent à l'état liquide à température ambiante. Ils ont de nombreuses propriétés physiques et chimiques uniques telles que la pression de vapeur négligeable, la stabilité thermique et chimique, une conductivité ionique élevée et une excellente solubilité de nombreuses substances [1]. Plusieurs études ont été rapportées sur l'utilisation de LIs sans solvants de réaction, [2], les solvants d'extraction de séparation [3] et matériaux d'électrolyte [4-5]. Les propriétés des LIs peuvent être modifiées par substitution des cations et anions avec des groupes fonctionnels spéciaux. LIs fonctionnalisés qui sont incorporés avec un ou plusieurs groupes fonctionnels ont des structures spéciales et beaucoup d'intérêts dans de nombreux domaines de recherche tels que la synthèse chimique, la science de séparation et de l'électrochimie. Ils peuvent également être utilisés comme éléments de dopage des polymères [6-7].

D'une part, les polymères ont beaucoup attiré l'attention des milieux universitaires vers les communautés industrielles depuis longtemps [8-9]. De nombreux chercheurs ont développé ces produits dans les dernières années en raison de leurs propriétés intéressantes [10]. D'autre part, récemment, de nouveaux composés, appelés liquides ioniques, ont amélioré les propriétés thermiques, chimiques et électrochimiques en comparaison avec les composés organiques volatils [11]. Ils présentent une conductivité ionique élevée [12, 13], leur utilisation comme solvants d'extraction de séparation [14] et comme matériaux d'électrolyte [15, 16].

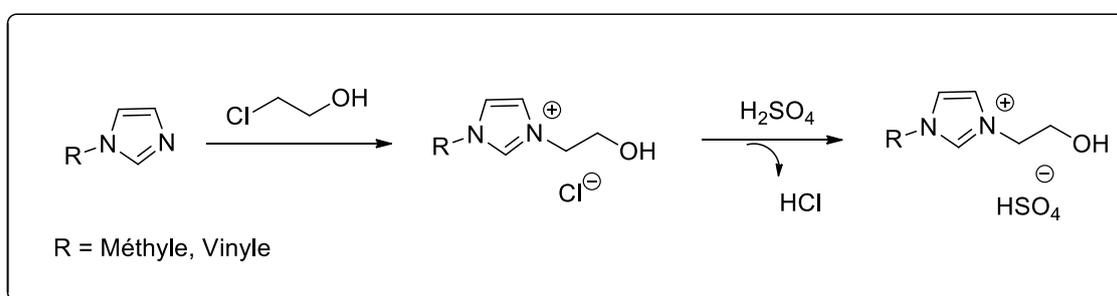
Grâce à des réactions de polymérisation de liquides ioniques, on obtient des liquides ioniques polymérisés (PLIs) formés par des monomères LIs liés par covalence [17]. En conséquence, la grande variété de combinaisons possibles de liquide ionique et de polymère conduit à des mélanges de polymère-LIs avec une large gamme de propriétés physico-chimiques [18].

Dans ce chapitre nous avons utilisé le 1-méthylimidazole et 1-vinylimidazole comme composés de départ pour la préparation d'un nouveau liquide ionique le chlorure et l'hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium et les poly(liquide ionique), chlorure et l'hydrogénosulfate de poly(1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium).

*1<sup>ère</sup> Partie : Synthèse de deux nouveaux liquides ioniques: le chlorure et l'hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium*

## II. 2. Synthèse de liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium)

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé imidazole, aboutissant au sel d'halogénure. Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon le schéma réactionnel suivant :



**Fig. II. 1.** Schéma de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium

### II. 2. 1. Réactifs et matériaux

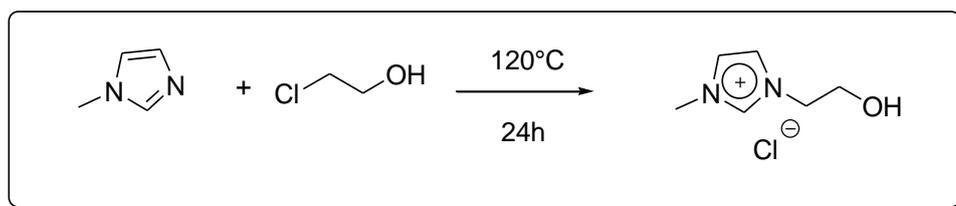
Les réactifs utilisés dans cette étude sont, 1-méthylimidazole 99%, le 2-chloroéthanol 99%, l'acétonitrile, l'éther diéthylique (99%), dichlorométhane, acide sulfurique. Tous ces réactifs sont utilisés sans aucune autre purification.

### II. 3. Synthèse et caractérisation de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

Un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (10 mmol, 0,67 ml) et de 1-méthylimidazole (10 mmol, 0,8 ml) est porté à 120°C (milieu homogène liquide) pendant 24 heures sous vive agitation magnétique [19-22].

### II. 3. 1. Purification

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) puis filtré avec papier filtre. Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant. [21] (**Fig. II. 1**).



**Fig. II. 2.** Réaction de quaternisation

Rendement:98%

Apparence: solide beige

### II. 3. 2. Analyse par spectroscopie RMN

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III Biospin équipé d'une sonde TXI 5 mm à 600 et 150,93 MHz, respectivement. Les expériences ont été faites au laboratoire LG2A de l'Université Picardie Jules Verne, Amiens, France. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm et référencés au signal interne solvant D<sub>2</sub>O.

#### II. 3. 2. 1. Les résultats de RMN

Les détails des spectres sont donnés ci-dessous

**RMN<sup>1</sup>H (600 MHz, D<sub>2</sub>O) :**  $\delta$ = 8.78 (s, 1H, H-2); 7.54 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.49 (s, 1H, H-4 ou H-5); 4.34 (t, 2H, J = 4.9 Hz, NCH<sub>2</sub>); 3.96 (t, 2H, J = 4.9 Hz, CH<sub>2</sub>O); 3.93 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>). (**Fig. II. 3**).

**RMN<sup>13</sup>C (150.93 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$ =136.4 (C-2), 123.6, 122.4 (C-4, C5), 59.8 (CH<sub>2</sub>O), 51.5 (NCH<sub>2</sub>), 35.7 (NCH<sub>3</sub>). (**Fig. II. 4**).

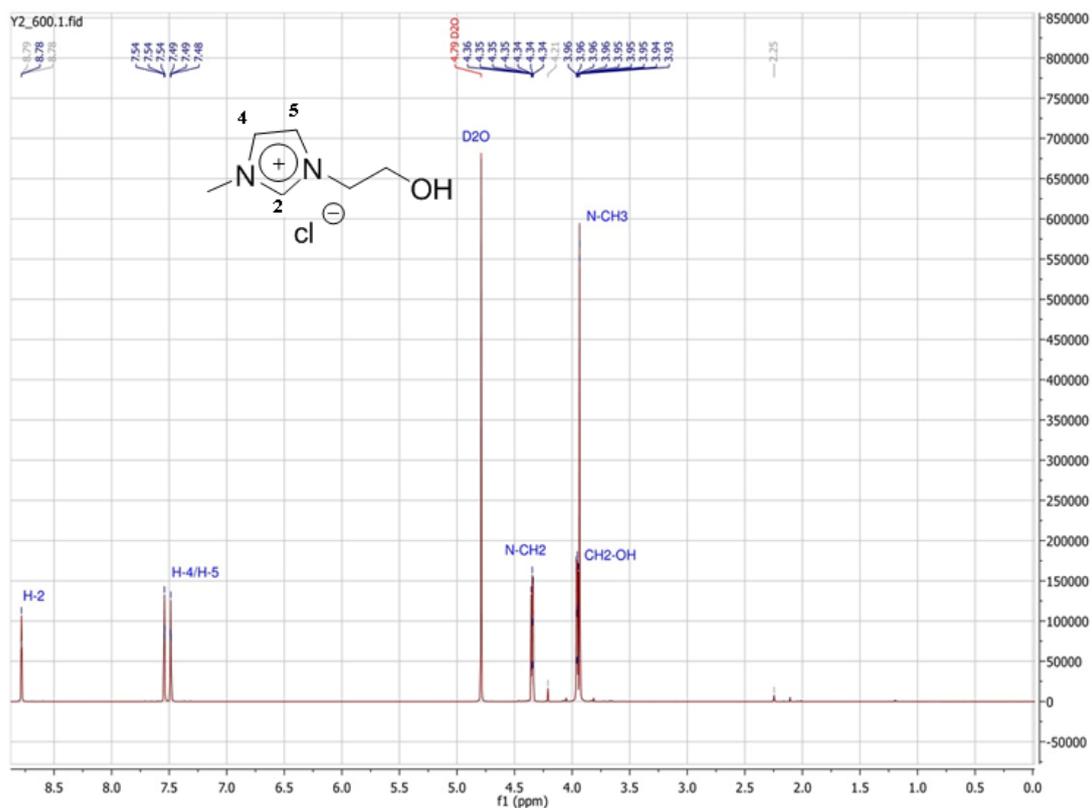


Fig. II. 3. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] dans  $\text{D}_2\text{O}$

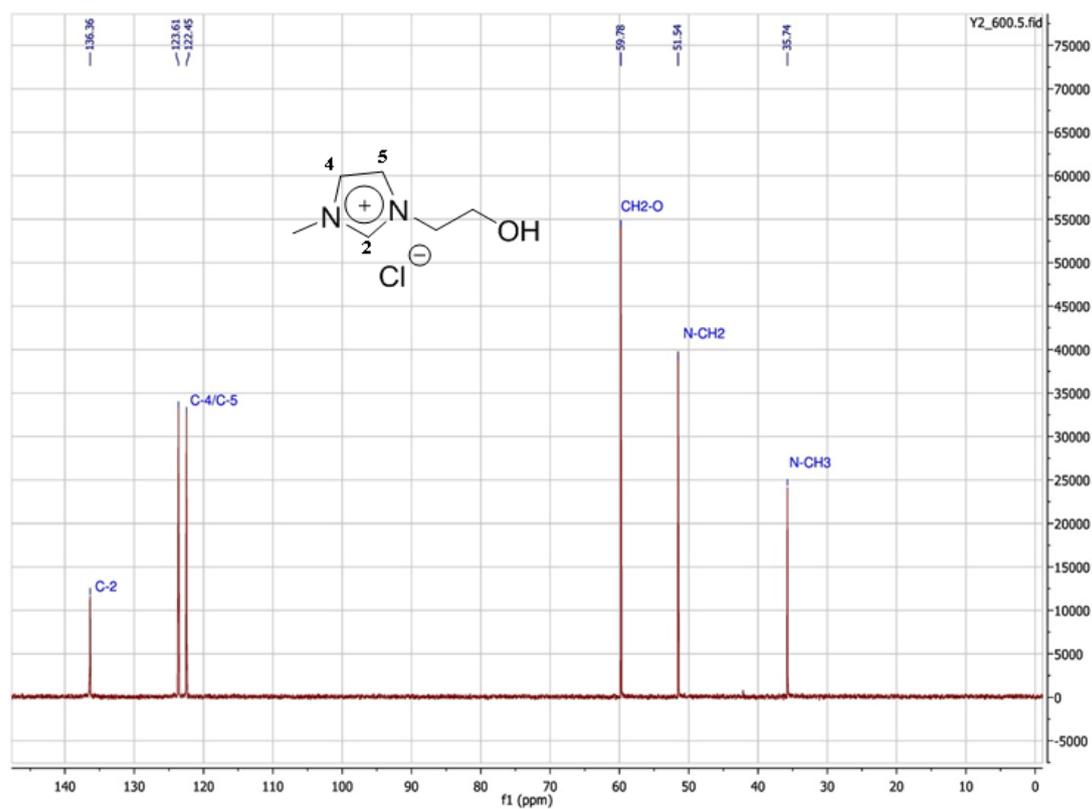


Fig. II. 4. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] dans  $\text{D}_2\text{O}$

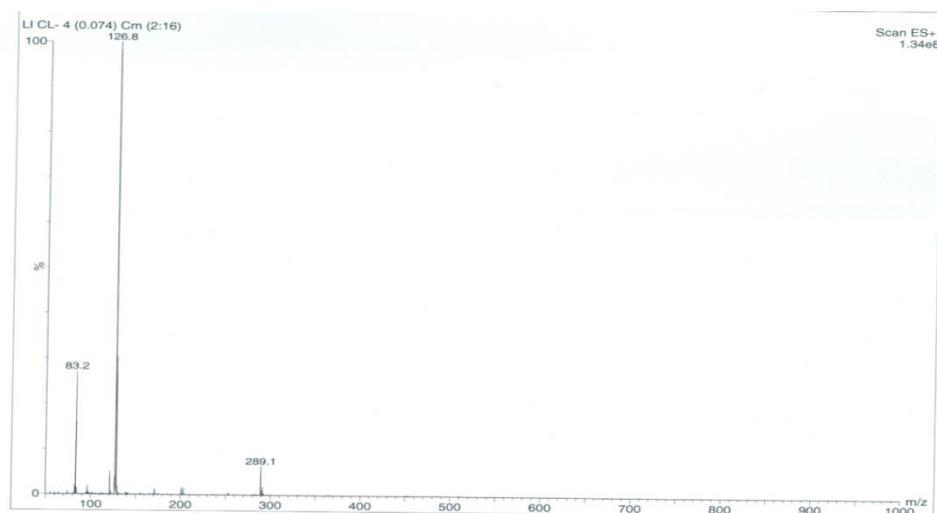
### II. 3. 3. Analyse par spectroscopie de masse

Les échantillons obtenus ont été analysés par spectrométrie de masse basse résolution (GC/MSn) au laboratoire LG2A de l'Université Picardie Jules Verne, Amiens, France.



**Fig. II. 5.** Spectromètre de masse basse résolution (GC/MSn)

La masse expérimentale du liquide ionique déduite des mesures (**fig. II. 6**) est de 126.8 g/mole qui est en très bon accord avec la masse théorique de 127g/mole.



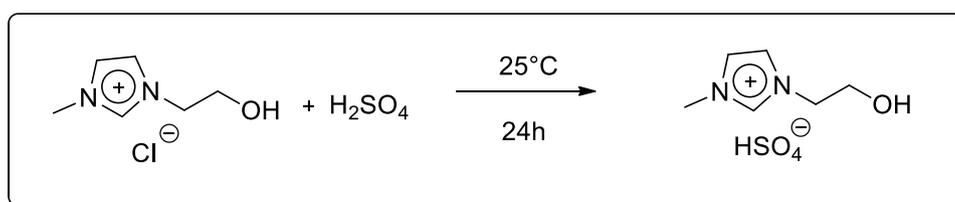
**Fig. II. 6.** Analyse en spectromètre de masse du [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

## II. 4. Synthèse et caractérisation de hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]

Un mélange équimolaire de chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (0,01 mol/1,5256g) et acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01mol/0,5355ml) dissous dans 30 ml d'acétonitrile a été agité vigoureusement à la température ambiante (milieu homogène liquide initial) durant 24h (**Fig. II. 5**) [23,24].

### II. 4. 1. Purification

Le produit obtenu liquide à température ambiante, le liquide est lavé plusieurs fois avec 100 ml d'éther. Une fois le solvant évaporé, le sel est séché également à 60°C sous vide.



**Fig. II. 7.** Réaction d'échange d'anions (métathèse anionique).

Rendement (%): 98

Apparence: liquide marron

### II. 4. 2. Les résultats de RMN

Les détails des spectres sont donnés ci-dessous

**RMN <sup>1</sup>H: (600 MHz, D<sub>2</sub>O) :** δ=8.78 (s, 1H, H-2), 8.76 (s, 1H, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 7.54 (s, 1H, H-4 ou H-5), 7.48 (s, 1H, H-4 ou H-5), 4.52 (t, 2H, J=5 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.33 (t, 2H, J=5 Hz, CH<sub>2</sub>OH) 3.90 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>) (**Fig. II. 8**).

**RMN <sup>13</sup>C (150.93 MHz, D<sub>2</sub>O) :** δ=136.6 (C-2), 123.6, 122.6 (C-4, C5), 66.1 (CH<sub>2</sub>O), 51.5 (NCH<sub>2</sub>), 35.8 (NCH<sub>3</sub>) (**Fig. II. 9**).

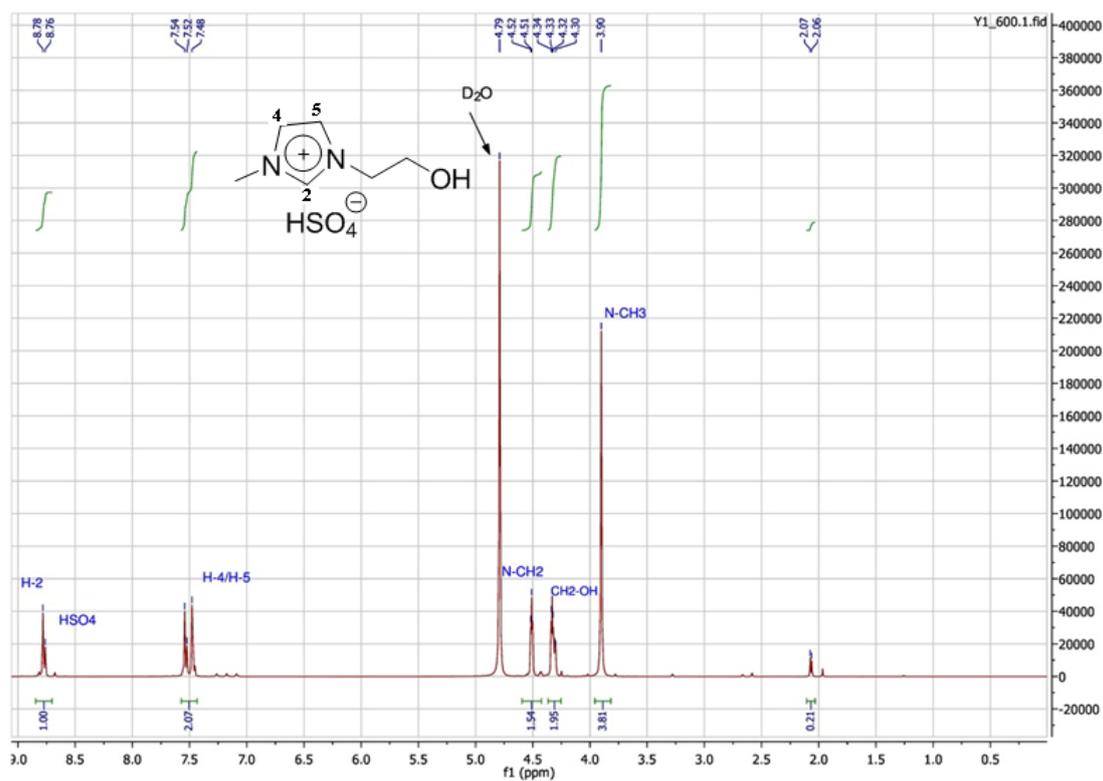


Fig. II. 8. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans  $\text{D}_2\text{O}$

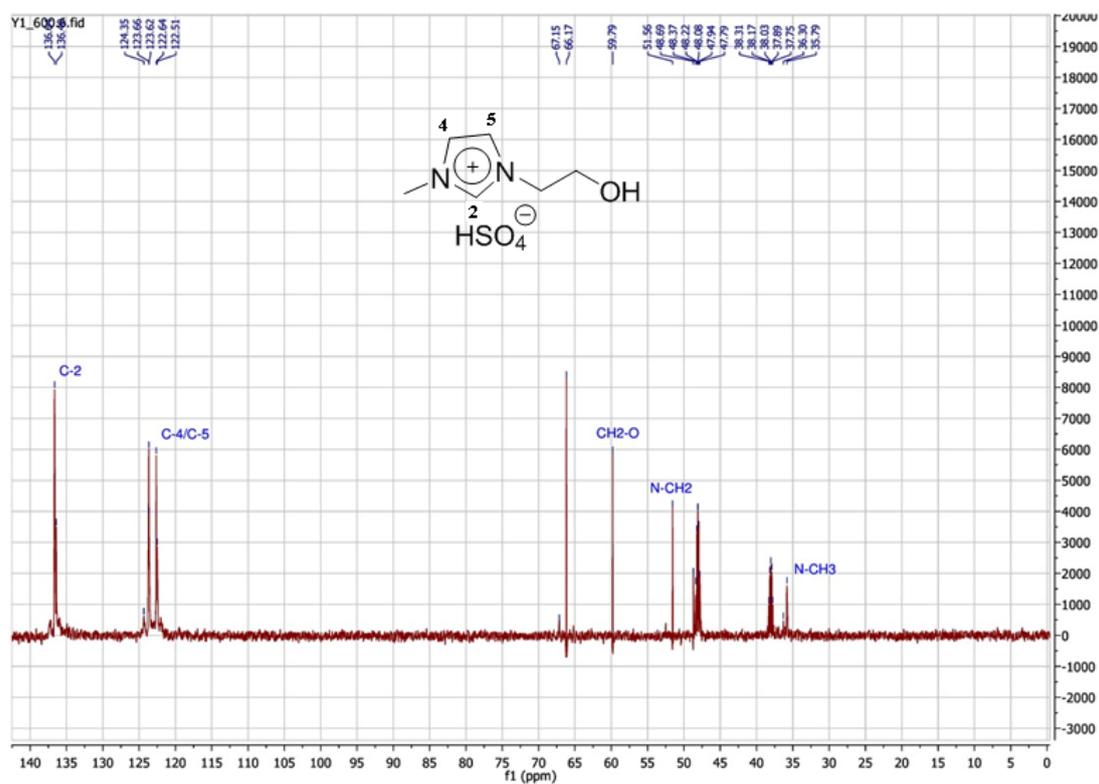
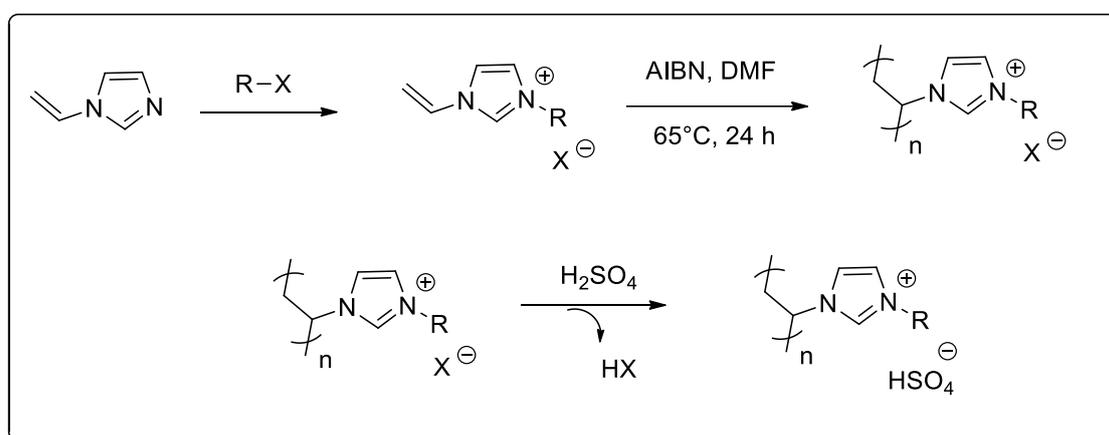


Fig. II. 9. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans  $\text{D}_2\text{O}$

*2<sup>de</sup> Partie : Synthèse d'un nouveau liquide ionique le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium et de deux nouveaux poly(liquide ionique)s le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) et le poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium)*

## II. 5. Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (1-vinylimidazolium)

D'une façon générale, la première étape réactionnelle fait intervenir une réaction de quaternarisation par addition d'un halogénure d'alkyle sur un dérivé vinylimidazole, aboutissant au sel d'halogénure, la seconde étape (polymérisation). Ce dernier donne ensuite le sel ionique via une réaction de métathèse par un échange mutuel d'anion, selon le schéma réactionnel suivant :



**Fig. II. 10.** Schéma général de synthèse des poly(liquide ionique)s dérivés d'imidazolium

### II. 5. 1. Réactifs et matériaux

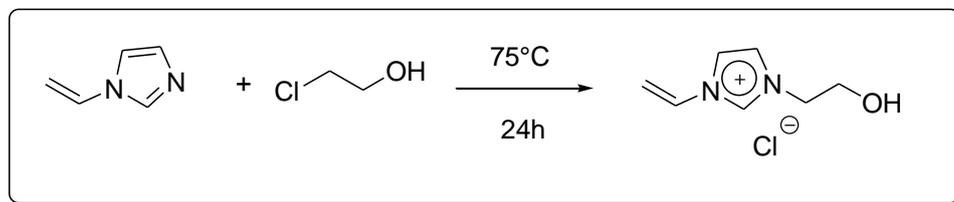
Les réactifs utilisés dans cette étude sont 1-vinylimidazole 99% le 2-chloroéthanol 99%, AIBN, l'acétonitrile, l'éther diéthylique (99%), dichlorométhane, acide sulfurique est utilisé sans aucune autre purification.

## II. 6. Synthèse du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

La synthèse du liquide ionique a été réalisée en respectant le protocole suivant : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique, nous introduit un mélange équimolaire de 2-chloroéthanol (10mmol, 0,67ml) et de 1-Vinylimidazole (10mmol, 0,97ml), [25-28].Le mélange est porté à 75°C pendant 24 h sous vive agitation magnétique (**Fig. II. 11**) .

### II. 6. 1. Purification

Le produit obtenu liquide à température ambiante, le liquide est lavé plusieurs fois avec 100 ml d'éther. Une fois le solvant évaporé, le sel est séché également à 60°C sous vide.



**Fig. II. 11.** réaction de quaternisation

Rendement (%): 98

Apparence: solide beige

Un test de solubilité du liquide ionique synthétisé dans différents solvants a été effectué. Les résultats de ce test sont consignés dans le (tableau. II. 1) ci-dessous.

**Tableau. II. 1.** Test de solubilité de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

| Solvant                 | Solubilité |
|-------------------------|------------|
| acétonitrile            | Soluble    |
| Dichlorométhane (DCM)   | Insoluble  |
| Ethanol                 | Soluble    |
| Dioxane                 | Insoluble  |
| Tétrahydrofurane (THF)  | Insoluble  |
| Chloroforme             | Insoluble  |
| Diméthylformamide (DMF) | Soluble    |

## II. 6. 2. Analyse par spectroscopie RMN

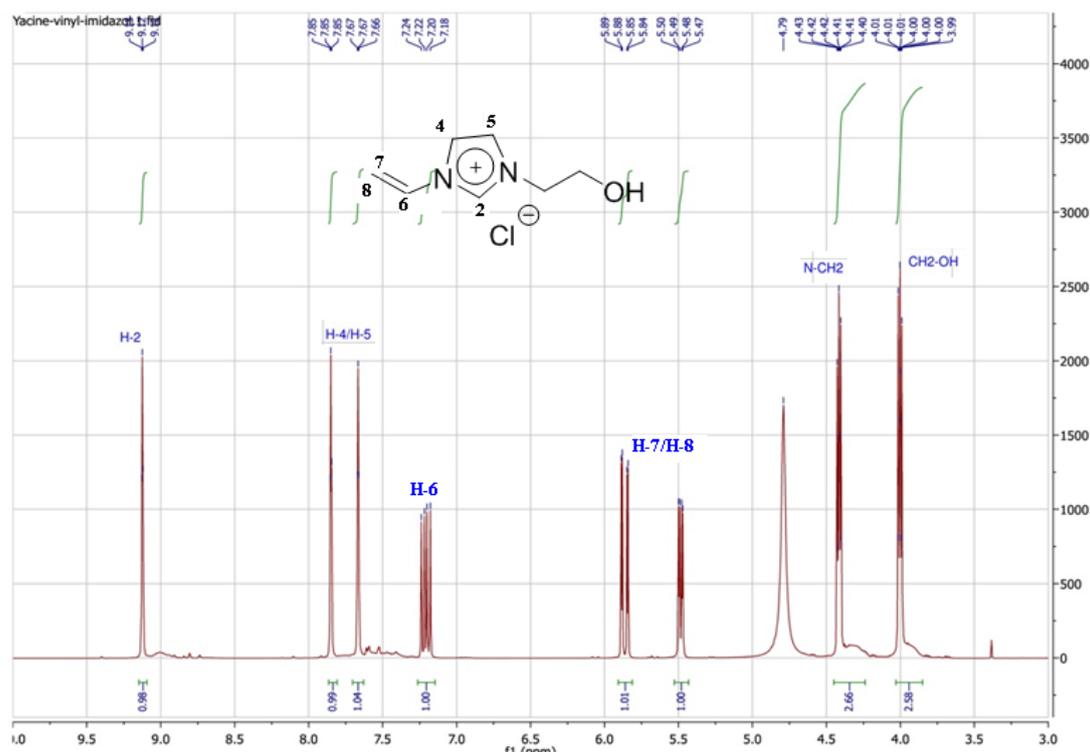
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III Biospin équipé d'une sonde TXI 5 mm à 400 et 150,93 MHz, respectivement. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm et référencés au signal interne solvant  $\text{D}_2\text{O}$

### II. 6. 2. 1. Les résultats de RMN

Les détails de spectres sont donnés ci-dessous

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :**  $\delta = 9.12$  (s, 1H, H-2); 7.85 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.67 (s, 1H, H-4 ou H-5); 7.22 (t, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.88 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.49 (dd, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.41 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 4.01 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) (**Fig. II. 12**).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :**  $\delta = 134.9$  (C-2); 128.2 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 123.1 (C-4); 119.5 (C-5); 109.9 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 59.6 ( $\text{NCH}_2$ ); 51.9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) (**Fig. II. 13**).



**Fig. II. 12.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  dans  $\text{D}_2\text{O}$

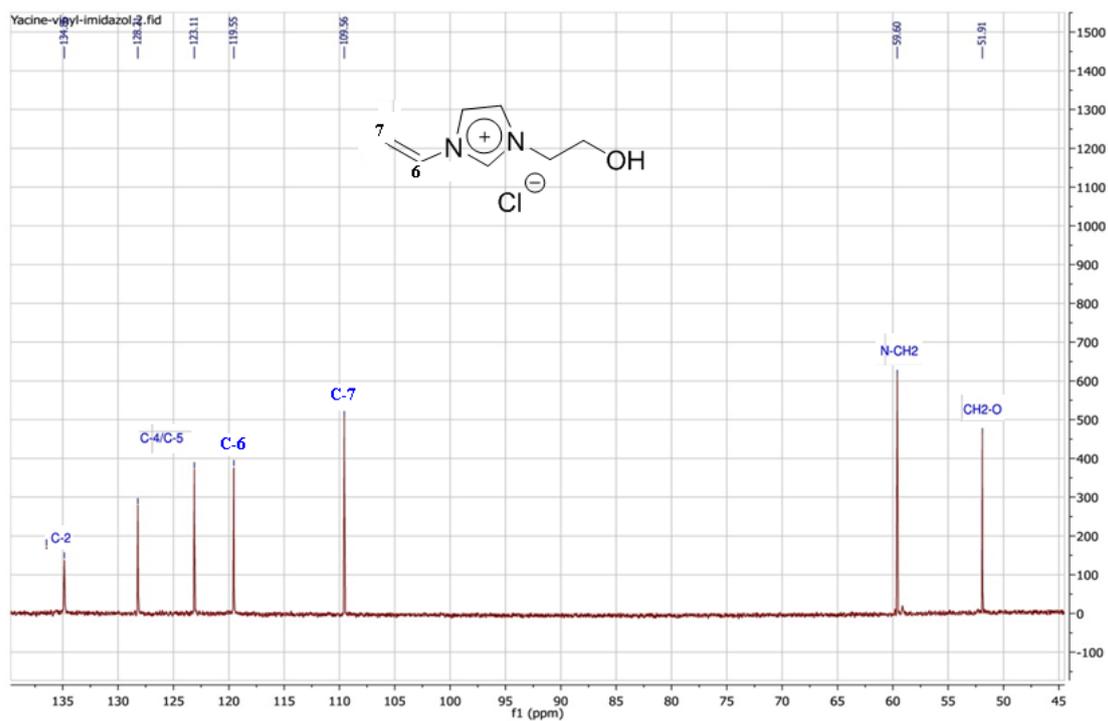


Fig. II. 13. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] dans D<sub>2</sub>O

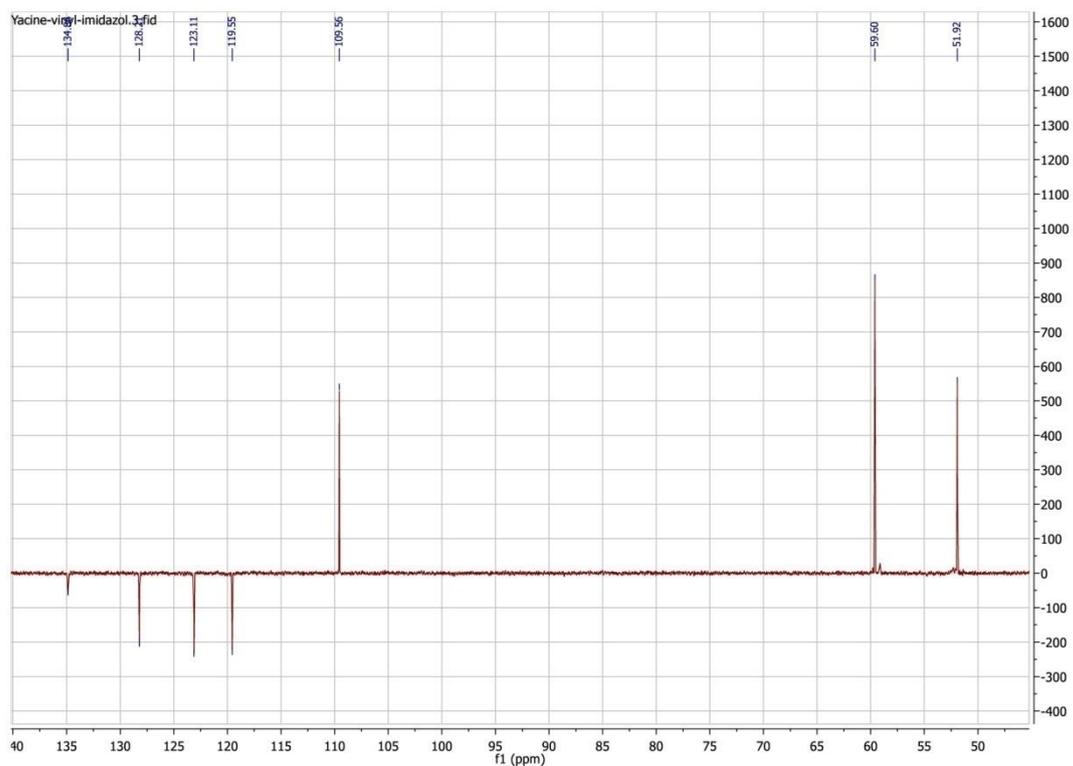
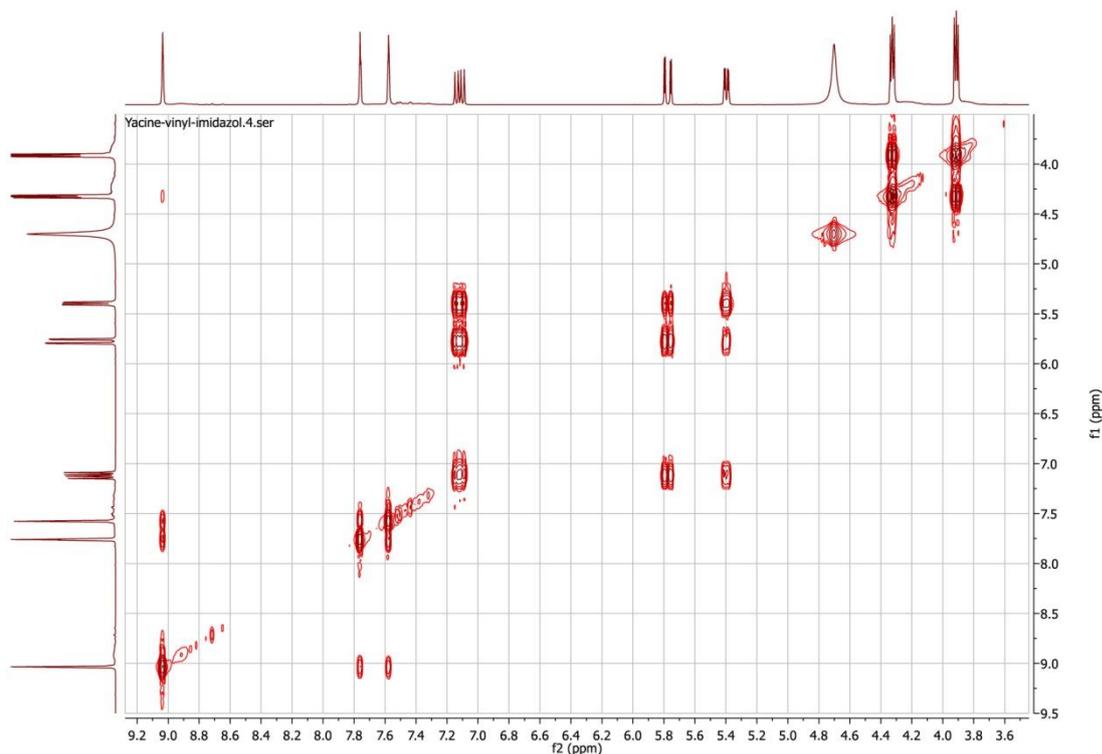
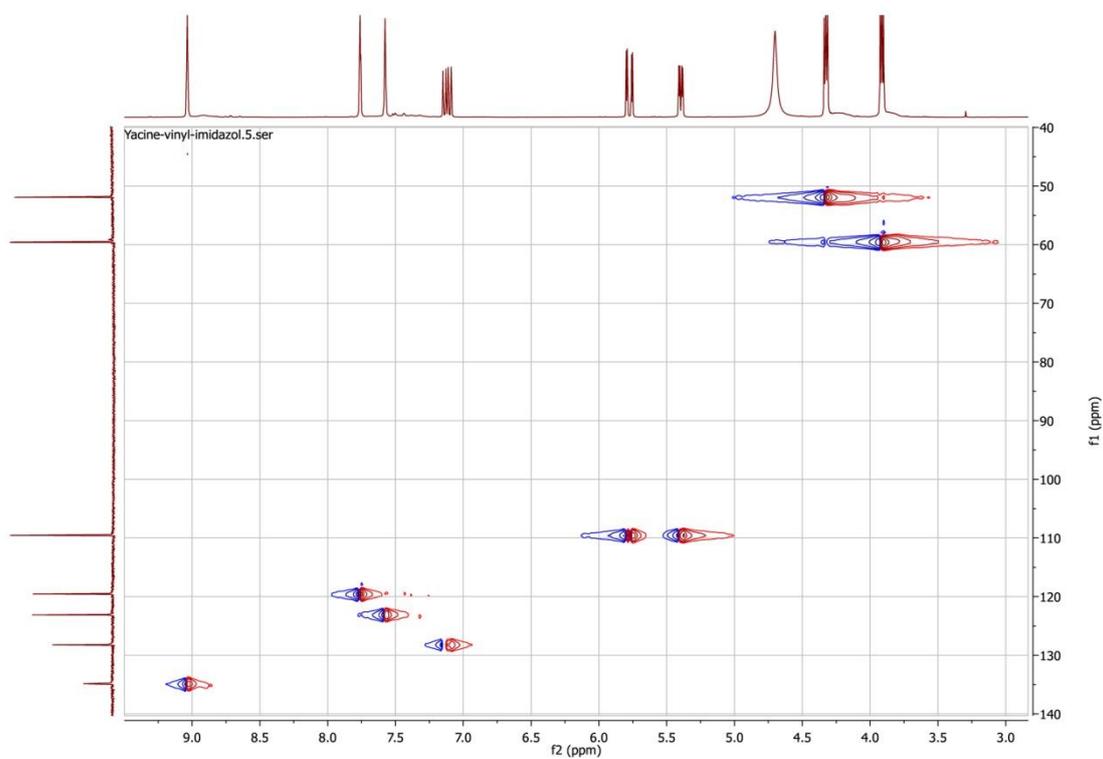


Fig. II. 14. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT du [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] dans D<sub>2</sub>O



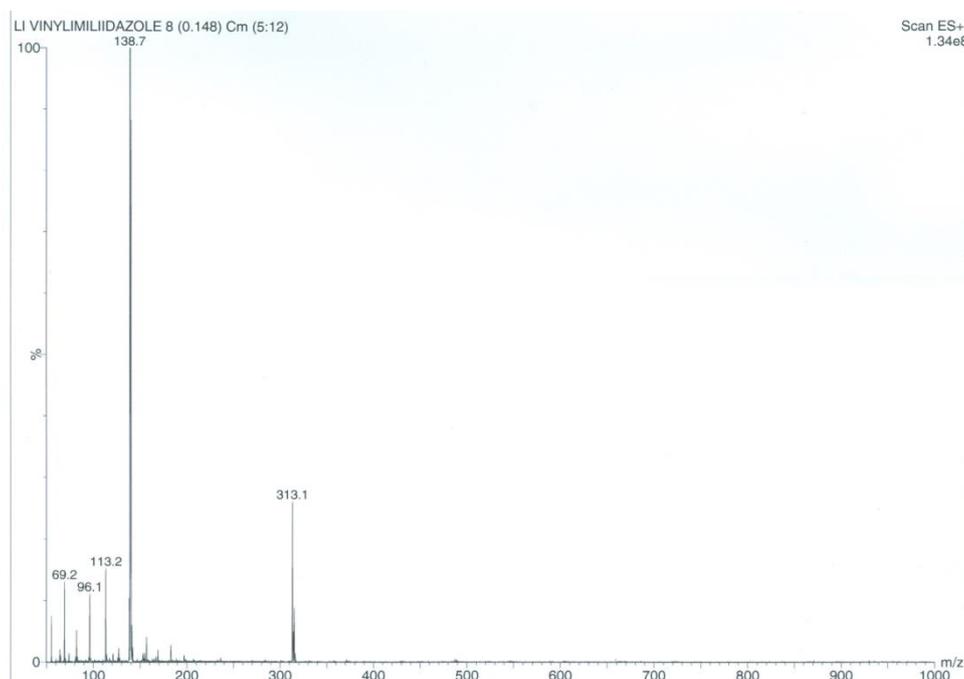
**Fig. II. 15.** La carte COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et le spectre protonique à 400MHz du composé  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  dilué dans  $\text{D}_2\text{O}$



**Fig. II. 16.** Spectre RMN diagramme de corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  du  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  dans  $\text{D}_2\text{O}$

### II. 6. 3. Analyse par spectroscopie de masse

La masse expérimentale du liquide ionique déduite des mesures (**fig. II. 7**) est de 138.8 g/mole qui est en très bon accord avec la masse théorique de 139g/mole.



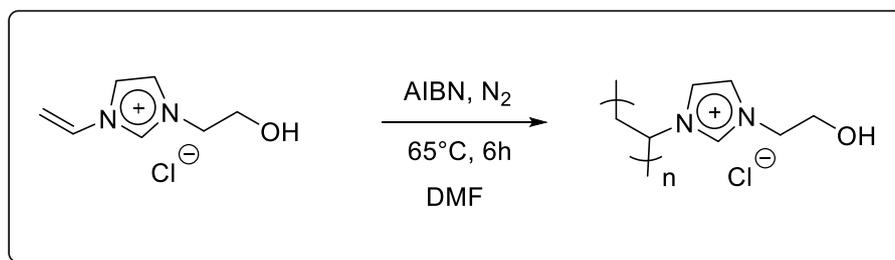
**Fig. II. 17.** spectre de masse du [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

### II. 7. Synthèse de poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium)

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et un agitateur magnétique, on introduit (10mmol, 0,94g) de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium et 0,05g d'AIBN, dans 10ml de DMF. Le mélange est porté à 65°C sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) (**Fig. II. 18**).

#### II. 7. 1. Purification

Après 6h d'agitation, le brut de réaction est refroidi à température ambiante puis dissous dans 20 ml d'éthanol, Le polymère précipite et il est récupéré par filtration sous la forme d'une poudre jaune [29,30].



**Fig. II. 18.** Polymérisation de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



**Fig. II. 19.** Représentation de l'aspect physique de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>])

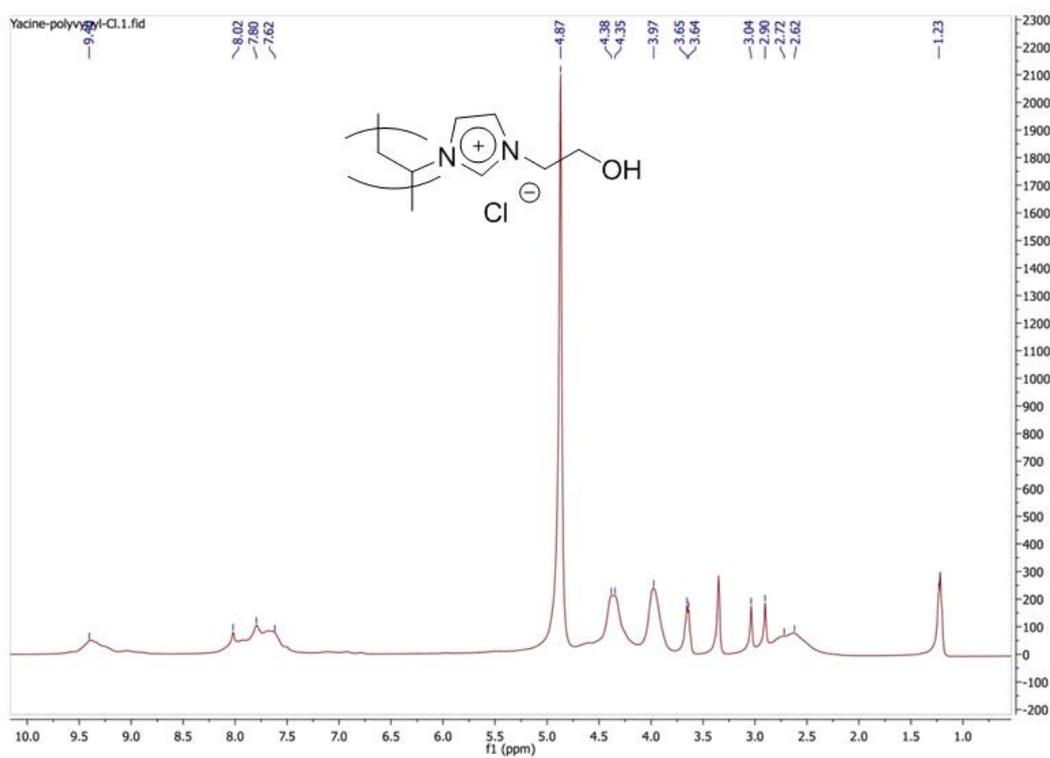
Rendement (%) : 30

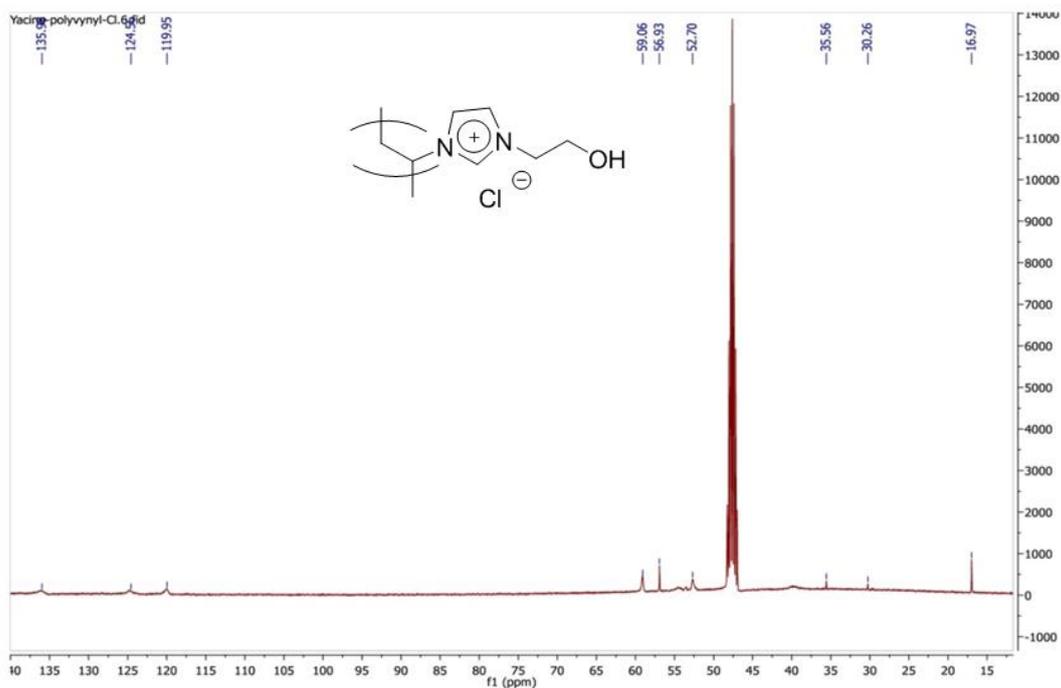
Aspect : Solide jaune

Un test de solubilité du poly(liquide ionique) synthétisé dans différents solvants a été effectué. Les résultats de ce test sont consignés dans le (tableau II. 2) ci-dessous

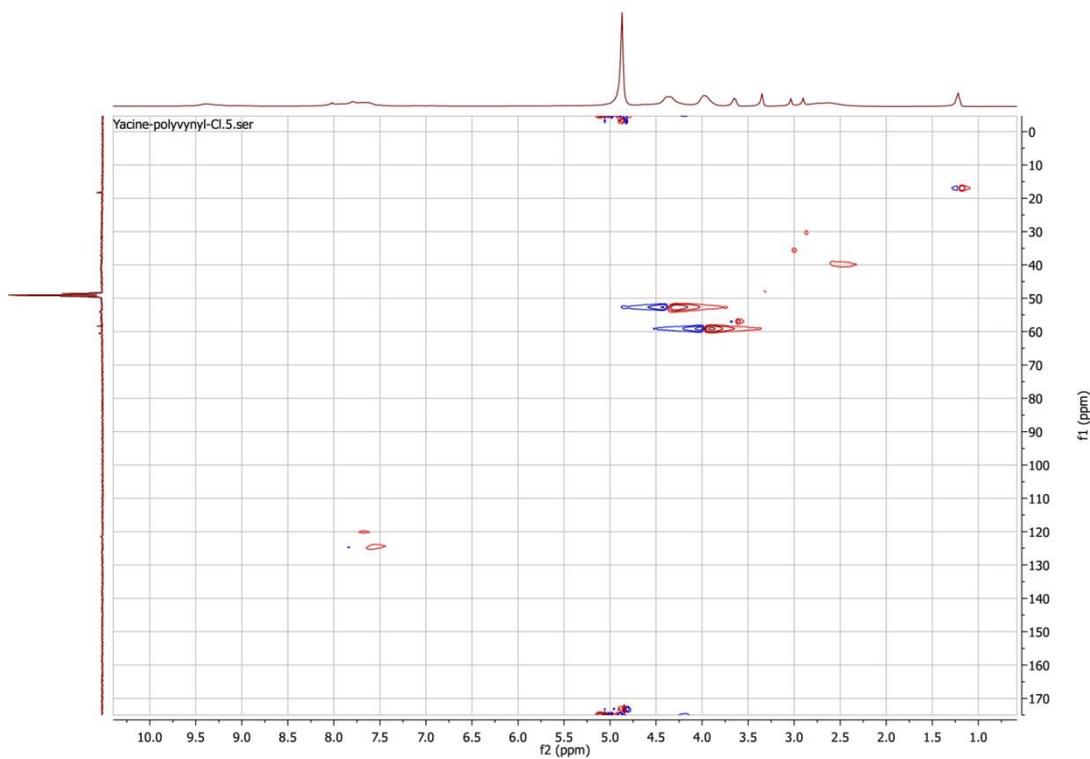
**Tableau. II. 2.** Test de solubilité du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>])

| Solvant                        | Solubilité |
|--------------------------------|------------|
| <b>H<sub>2</sub>O</b>          | Soluble    |
| <b>Dichlorométhane (DCM)</b>   | Insoluble  |
| <b>Méthanol (MeOH)</b>         | Soluble    |
| <b>Dioxane</b>                 | Insoluble  |
| <b>Tétrahydrofurane (THF)</b>  | Insoluble  |
| <b>Toluène</b>                 | Insoluble  |
| <b>Diméthylformamide (DMF)</b> | Insoluble  |

**Fig. II. 20.** Spectre RMN H<sup>1</sup> du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans CD<sub>3</sub>OD



**Fig. II. 21.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) dans  $\text{CD}_3\text{OD}$



**Fig. II. 22.** Spectre RMN diagramme de corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) dans  $\text{CD}_3\text{OD}$

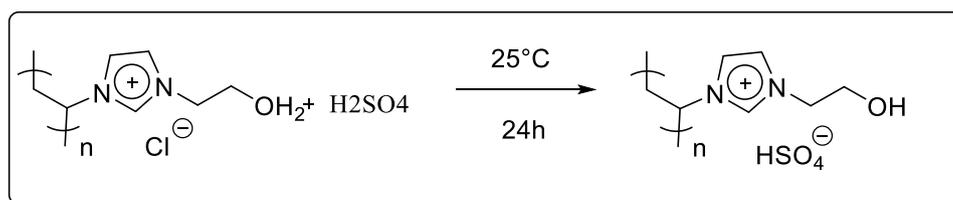
**II. 7. 2. Les résultats de RMN** : on observe à partir de ces spectres RMN  $^{13}\text{C}$  le déplacement de  $\text{CH}_2$ -vinyl, ce qui confirme bien la polymérisation de notre liquide ionique (**Fig. II. 21**).

## II. 8. Synthèse de poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium)

Un mélange équimolaire de chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium (0,01 mole/1,5256g) et acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01mol/0,5355ml) dissous dans 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  a été agité vigoureusement à la température ambiante (milieu homogène liquide initial) pour 24h (**Fig. II. 24**).

### II. 8. 1. Purification

Le produit obtenu est finement broyé, lavé avec de  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 80 ml) puis filtré sur verre fritté de porosité N 0,4. Le produit est enfin séché sous pression réduite pendant 10 heures pour éliminer les traces de solvant [31,32].



**Fig. II. 23.** métathèse anionique

Rendement (%) : 99%

Aspect: Solide marron

Un test de solubilité du poly(liquide ionique)s synthétisé dans différents solvants a été effectué. Les résultats de ce test sont consignés dans le (tableau. II. 3) ci-dessous :

**Tableau. II. 3.** Test de solubilité du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])

| <b>Solvant</b>                 | <b>Solubilité</b> |
|--------------------------------|-------------------|
| <b>H<sub>2</sub>O</b>          | Insoluble         |
| <b>Dichlorométhane (DCM)</b>   | Insoluble         |
| <b>Méthanol (MeOH)</b>         | Insoluble         |
| <b>Dioxane</b>                 | Insoluble         |
| <b>Tétrahydrofurane (THF)</b>  | Insoluble         |
| <b>Toluène</b>                 | Insoluble         |
| <b>Diméthylformamide (DMF)</b> | Insoluble         |

## II. 9. Conclusion

Dans cette partie expérimentale, nous avons préparé plusieurs nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)s tels que le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium, l'hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium, le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium, le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium) ainsi que le poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium).

Tous ces composés ont été caractérisés par des mesures spectroscopiques de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. pour confirmer leurs structures chimiques.

**Références bibliographiques**

- [1] C. Chen, « A functionalised ionic liquid: 1-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3-methyl imidazolium chloride », *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 48, n° 3, p. 298–306, 2010.
- [2] I. Dinarès, C. G. de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, et E. Alcalde, « Imidazolium ionic liquids: A simple anion exchange protocol », *Green Chemistry*, vol. 11, n° 10, p. 1507–1510, 2009.
- [3] E. Ennis et S. T. Handy, « A facile route to C2-substituted imidazolium ionic liquids », *Molecules*, vol. 14, n° 6, p. 2235–2245, 2009.
- [4] H.-C. Kan, M.-C. Tseng, et Y.-H. Chu, « Bicyclic imidazolium-based ionic liquids: synthesis and characterization », *Tetrahedron*, vol. 63, n° 7, p. 1644–1653, 2007.
- [5] A. C. Kleinschmidt, « Produção de grafenopelaabertura de nanotubos de carbonoauxiliadaporlíquidoiônico e usoemnanocompósitos de resinaepoxídica », 2014.
- [6] A. Benabdellah, E.-H. Belarbi, H. Iikiti, M. Hatti, et B. Fettouhi, « Electrical Properties of PANI/Chalcogenide Junctions Doped with Ionic Liquids Anions », *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 49, n° 3, p. 241–246, 2012.
- [7] B. Fetouhi, A. Benabdellah, E. H. Belarbi, H. Iikiti, et T. Benabdallah, « Junction Characteristics System Based on Composite Organic Semiconductors: Polystyrene/Polyaniline Doped by [BMIM][BF4] Ionic Liquid », *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 51, n° 6, p. 541–546, 2014.
- [8] M. G. Rabbaniet H. M. El-Kaderi, « Synthesis and characterization of porous benzimidazole-linked polymers and their performance in small gas storage and selective uptake », *Chemistry of Materials*, vol. 24, n° 8, p. 1511–1517, 2012.
- [9] J. You *et al.*, « A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency », *Nature communications*, vol. 4, p. 1446, 2013.
- [10] J. You *et al.*, « A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency », *Nature communications*, vol. 4, p. 1446, 2013.

- [11] Q.-P. Liu, X.-D. Hou, N. Li, et M.-H. Zong, « Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass », *Green Chemistry*, vol. 14, n° 2, p. 304–307, 2012.
- [12] C. M. Neves, A. R. Rodrigues, K. A. Kurnia, J. M. Esperança, M. G. Freire, et J. A. Coutinho, « Solubility of non-aromatic hexafluorophosphate-based salts and ionic liquids in water determined by electrical conductivity », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 358, p. 50–55, 2013.
- [13] M. A. Martins, C. P. Frizzo, A. Z. Tier, D. N. Moreira, N. Zanatta, et H. G. Bonaccorso, « Update 1 of: ionic liquids in heterocyclic synthesis », *Chemical reviews*, vol. 114, n° 20, p. PR1–PR70, 2014.
- [14] S. Wellens, R. Goovaerts, C. Möller, J. Luyten, B. Thijs, et K. Binnemans, « A continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel », *Green Chemistry*, vol. 15, n° 11, p. 3160–3164, 2013.
- [15] M. Díaz, A. Ortiz, et I. Ortiz, « Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells », *Journal of Membrane Science*, vol. 469, p. 379–396, 2014.
- [16] K. Dokkoet *al.*, « Solvate ionic liquid electrolyte for Li–S batteries », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n° 8, p. A1304–A1310, 2013.
- [17] J. Yuan et M. Antonietti, « Poly (ionic liquid) s: Polymers expanding classical property profiles », *Polymer*, vol. 52, n° 7, p. 1469–1482, 2011.
- [18] T. Ueki, « Stimuli-responsive polymers in ionic liquids », *Polymer Journal*, vol. 46, n° 10, p. 646–655, 2014.
- [19] K. Noack, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, et A. Leipertz, « Interionic Interactions in Imidazolium-Based Ionic Liquids: The Role of the C2-Position Revealed by Raman Scattering and Supported by IR and NMR Spectroscopy », in *XXII INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY*, 2010, vol. 1267, p. 679–680.
- [20] J. M. Obliosca, S. D. Arco, et M. H. Huang, « Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids », *Journal of fluorescence*, vol. 17, n° 6, p. 613–618, 2007.

- [21] M. Debdab, F. Mongin, et J. P. Bazureau, « Ionic-liquid-supported synthesis of amines and derivatives », *Synthesis*, vol. 2006, n° 23, p. 4046–4052, 2006.
- [22] S. Zhang, X. Qi, X. Ma, L. Lu, Q. Zhang, et Y. Deng, « Investigation of cation–anion interaction in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-based ion pairs by density functional theory calculations and experiments », *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 25, n° 3, p. 248–257, 2012.
- [23] J.-C. Legeay, J. J. V. Eynde, et J. P. Bazureau, « Ionic liquid phase technology supported the three component synthesis of Hantzsch 1, 4-dihydropyridines and Biginelli 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones under microwave dielectric heating », *Tetrahedron*, vol. 61, n° 52, p. 12386–12397, 2005.
- [24] A. Arfan et J. P. Bazureau, « Efficient combination of recyclable task specific ionic liquid and microwave dielectric heating for the synthesis of lipophilic esters », *Organic process research & development*, vol. 9, n° 6, p. 743–748, 2005.
- [25] W.-L. Dai, B. Jin, S.-L.Luo, S.-F.Yin, X.-B.Luo, et C.-T. Au, « Cross-linked polymer grafted with functionalized ionic liquid as reusable and efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides », *Journal of CO2 Utilization*, vol. 3, p. 7–13, 2013.
- [26] M. Debdab, F. Mongin, et J. P. Bazureau, « Ionic-liquid-supported synthesis of amines and derivatives », *Synthesis*, vol. 2006, n° 23, p. 4046–4052, 2006.
- [27] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, et A. Leipertz, « The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 42, p. 14153–14161, 2010.
- [28] J. M. Obliosca, S. D. Arco, et M. H. Huang, « Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids », *Journal of fluorescence*, vol. 17, n° 6, p. 613–618, 2007.
- [29] D. Kuzmiczet *al.*, « Functional mesoporous poly (ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production », *Polymer*, vol. 55, n° 16, p. 3423–3430, 2014.

- [30] M. D. Green *et al.*, « Tailoring macromolecular architecture with imidazole functionality: A perspective for controlled polymerization processes », *European Polymer Journal*, vol. 47, n° 4, p. 486–496, 2011.
- [31] J.-C. Legeay, J. J. V. Eynde, et J. P. Bazureau, « Ionic liquid phase technology supported the three component synthesis of Hantzsch 1, 4-dihydropyridines and Biginelli 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones under microwave dielectric heating », *Tetrahedron*, vol. 61, n° 52, p. 12386–12397, 2005.
- [32] A. Arfan et J. P. Bazureau, « Efficient combination of recyclable task specific ionic liquid and microwave dielectric heating for the synthesis of lipophilic esters », *Organic process research & development*, vol. 9, n° 6, p. 743–748, 2005.
- [33] D. W. Van Krevelen et K. TeNijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier, 2009.
- [34] M. Triaki, « Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité/polystyrène », 2012.

# **Résultat et discussion**

**Chapitre III**  
**Comportements**  
**vibrationnels des**  
**nouveaux liquides**  
**ioniques et**  
**poly(liquide ionique)s**

### III. 1. Introduction

Les spectroscopies vibrationnelles incluent plusieurs techniques différentes, les plus importantes sont le moyen infrarouge (IR), le proche infrarouge et la spectroscopie RAMAN. Les deux techniques, moyen infrarouge et la spectroscopie RAMAN fournissent les caractéristiques vibrationnelles fondamentales qui sont employées pour l'élucidation de la structure moléculaire.

Beaucoup de recherches récentes sur les modes vibrationnels des liquides ioniques et des poly(liquide ionique)s expliquent l'effet du cation et de l'anion au niveau des modes vibrationnels [1, 2]. Par exemple, en 2013 Moumene et al. ont étudié par spectroscopie FTIR/ATR et FT-RAMAN l'influence du nombre de cation (liquide ionique monocationique et dicationique) et l'influence du choix de l'anion sur le comportement des liquides ioniques [16,17]. En ce qui concerne l'étude des liquides monocationique  $[\text{EMIM}^+][\text{NTf}_2^-]$  et dicationique  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^+][2\text{NTf}_2^-]$  [16], les auteurs ont montré que le fait d'avoir deux cycles d'imidazolium au niveau du liquide dicationique engendrait d'importants changements vibrationnels au niveau des spectres FTIR et Raman. Les changements les plus sensibles se situent dans deux zones spectrales:  $1600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ . Ils observent des doublements ou des déplacements en fréquence pour des différents modes vibrationnels pour le cas du liquide dicationique qui peuvent servir de marqueur de différenciation entre les liquides ioniques mono et dicationique. Concernant l'influence de l'anion sur les modes vibrationnels de liquides dicationiques, ces auteurs ont étudié les 3 liquides ioniques dicationiques suivant:  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^+][2\text{NTf}_2^-]$ ,  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^+][2\text{PF}_6^-]$  et  $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{IM}^+][2\text{I}^-]$  en utilisant les spectroscopies FTIR/ATR et Raman à la température ambiante. Ils observent des modes vibrationnels spécifiques à l'anion choisi dans la région spectrale  $1300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , des modes vibrationnels communs aux trois liquides ioniques mais avec des intensités de pics différents et enfin des déplacements important des modes vibrationnels suivants le type d'anion choisi.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet des anions sur le comportement vibrationnel de nos échantillons par comparaison entre  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  d'une part et l'effet de la polymérisation sur le comportement vibrationnel du liquide ionique et du poly(liquide ionique) d'autre part, par comparaison du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) et du poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ ). Une étude comparative entre le  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et le poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) sera également proposée. Les spectres étudiés sont obtenus par des mesures de spectroscopies vibrationnelles (FTIR/ATR et FT-RAMAN).

## III .2. La spectroscopie infrarouge

### III. 2. 1. Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [3-6]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites «fréquences de groupe», sont caractéristiques par la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [7,10]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions [11,14].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

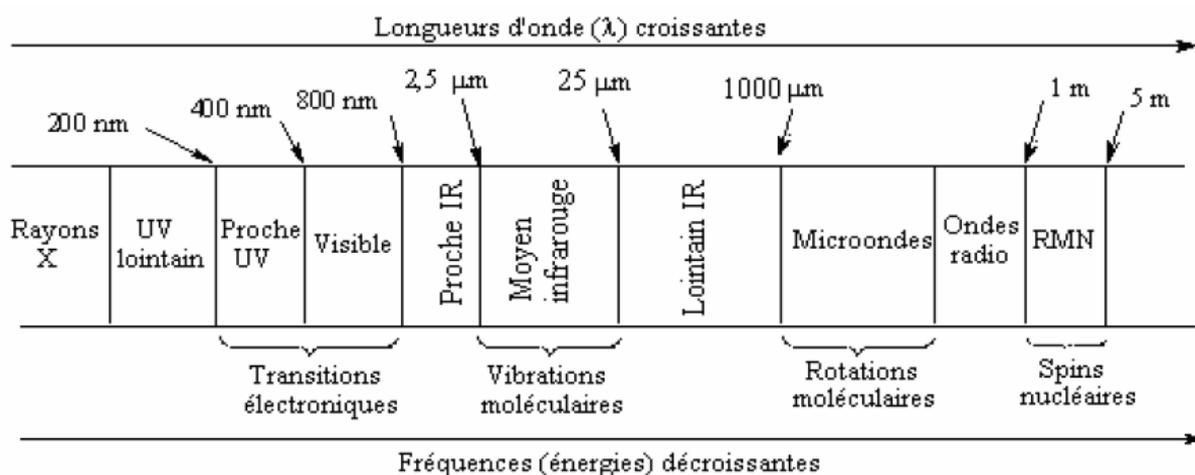
### III. 2. 2. Domaine infrarouge de 0,8 $\mu\text{m}$ à 1000 $\mu\text{m}$ divisé en 3 catégories

Les domaines infrarouges disponibles sont :

Proche infrarouge : 0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  ; 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$

Moyen infrarouge : 2,5 à 25  $\mu\text{m}$  ; 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

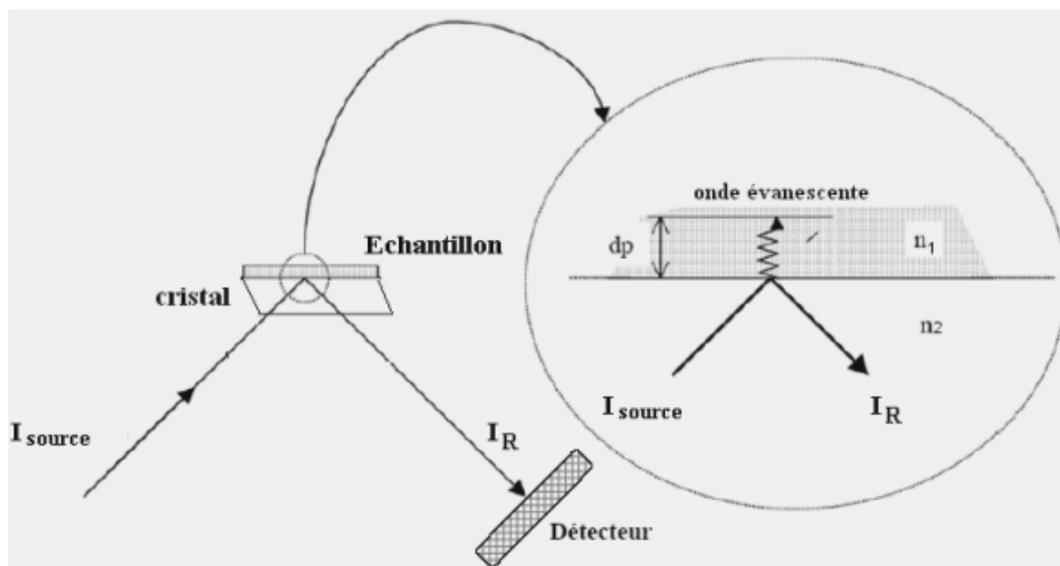
Lointain infrarouge : 25 à 1000  $\mu\text{m}$  ; 400-10  $\text{cm}^{-1}$



**Fig. III. 1.** Le spectre électromagnétique (ATR) [15]

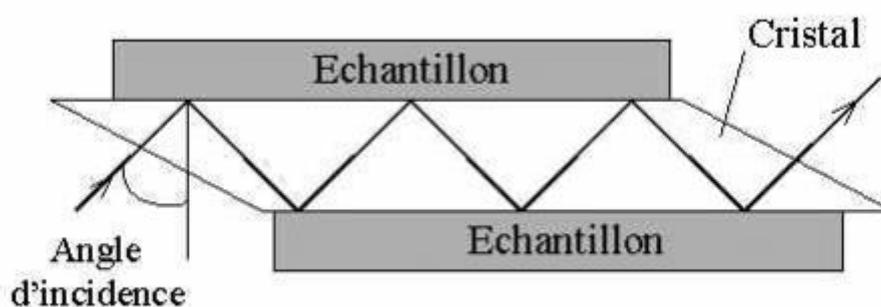
### III. 2. 3. Cas de l'ATR/FTIR

Les spectrophotomètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre. La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la (fig. III. 2) [15].



**Fig. III. 2.** Principe de la réflexion totale atténuée (ATR) [15]

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique à plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction  $n_2$  élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon ( $n_1$ ). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité  $I$  (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée. Une partie de l'énergie est alors retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie IR est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle  $I_0$  l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réluctance  $R$  est  $R=I_R/I_0$  (%  $R$  : Pourcentage de réflexion). En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (**Fig. III. 3**) [15].



**Fig. III. 3.** Cristal multi-réflexions

### III. 2. 3. 1. Avantages de cette technique

- Préparation de l'échantillon minimale,
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide,
- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes,
- Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).

### III. 2. 3. 2. Dispositif expérimental

Les mesures ont été réalisées dans le Centre de Recherche Agricole Wallonie (CRA-W) Belgique.

Les spectres de la réflexion totale atténuée à transformée de Fourier dans le moyen infrarouge (ATR/FTIR) ont été acquis sur un spectromètre Vertex70-RAM II Bruker (Bruker analytique, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire Golden Gate TM diamant ATR (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Le logiciel OPUS 6.5 pour Windows des instruments Bruker a été utilisé pour la gestion de l'instrument.

### III. 2. 4. La spectroscopie Raman

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

#### III. 2. 4. 1. Principes physiques

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie  $E_0$  de la radiation incidente est définie par la relation suivante :  $E = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$  où  $h$  : est la constante de Planck ( $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s),  $\nu_0$  : fréquence de la radiation incidente,  $c$  : la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) et  $\lambda_0$  : la longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

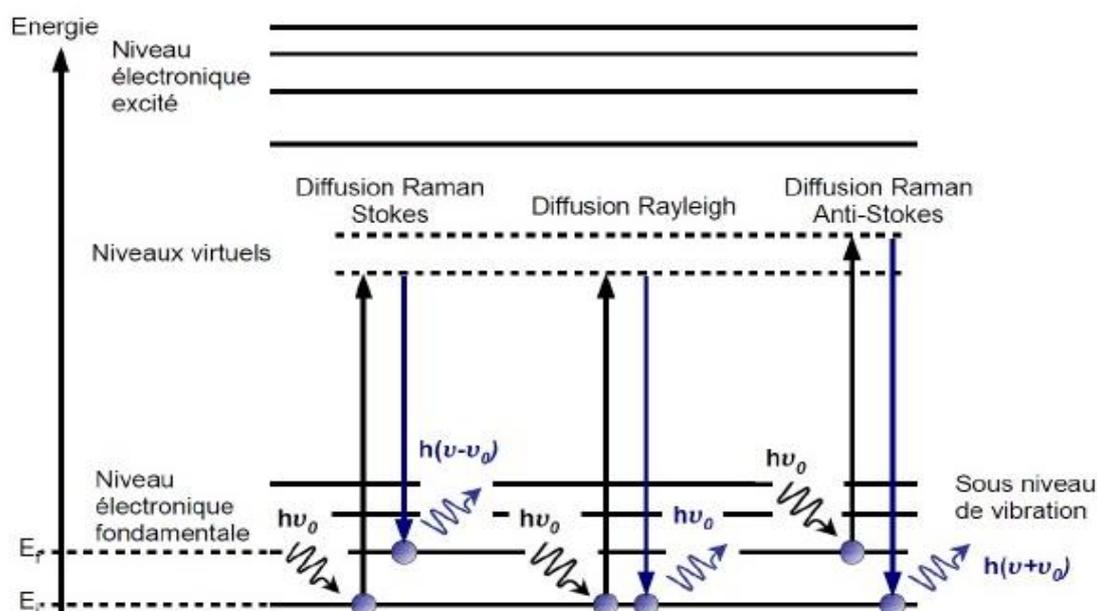
- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman [16].

La (**Fig. III. 4**) ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie  $h\nu$  :

- Si la fréquence  $\nu_0 - \nu$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes.
- Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0 + \nu$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque  $\nu$  augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

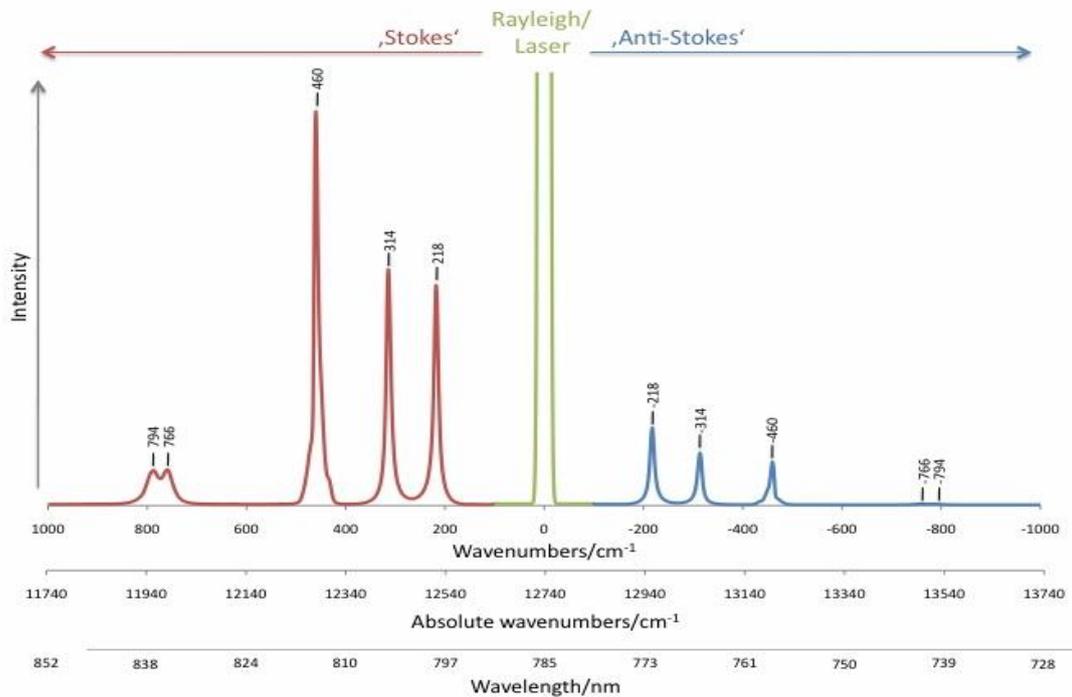


**Fig. III. 4.** Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (**Fig. III. 5**).

Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  est défini par la relation suivante :  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda (cm)} = \frac{\nu}{c}$

avec  $\bar{\nu}$ : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda$ : longueur d'onde de la radiation (cm),  $\nu$ : fréquence de la radiation (Hz) et  $c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).



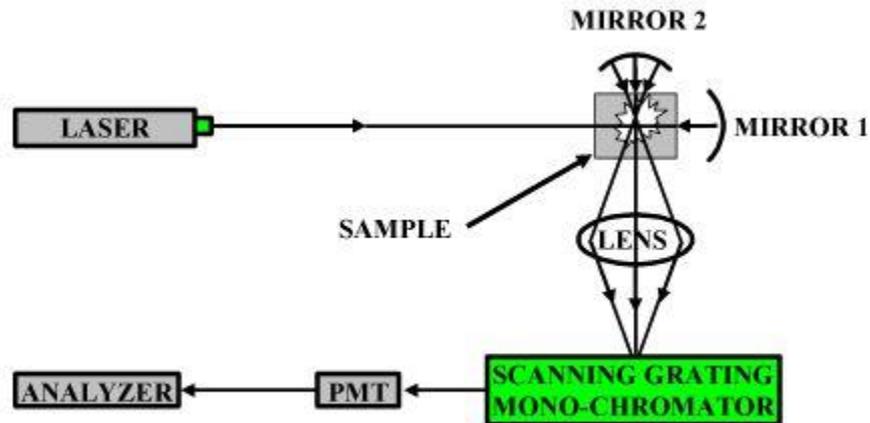
**Fig. III. 5.** Exemple d'un spectre Raman (Les pics Stokes et Anti-Stokes) [16]

Décrit simplement, la spectroscopie Raman consiste à éclairer la matière de façon à faire vibrer les liaisons moléculaires qui la composent. Ces vibrations se matérialisent par une émission photonique secondaire dont le décalage en longueur d'onde par rapport à l'onde excitatrice représente une signature caractéristique de chaque liaison. Les spectres ainsi obtenus sont finalement l'image propre de la (ou les) molécule présente dans le champ lumineux.

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchi par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope (**Fig. III. 6**).

Un banc de spectrométrie Raman est généralement composé d'une source laser dont la lumière excitatrice est amenée sur l'échantillon à analyser (par fibres ou par chemin optique). La lumière diffusée par l'échantillon est recueillie et filtrée (filtre Notch ou Edge) pour

s'affranchir de la fréquence excitatrice et n'analyser que les fréquences Raman contenant les informations de l'échantillon. Cette lumière est ensuite diffractée par un réseau vers un détecteur de type caméra CCD.



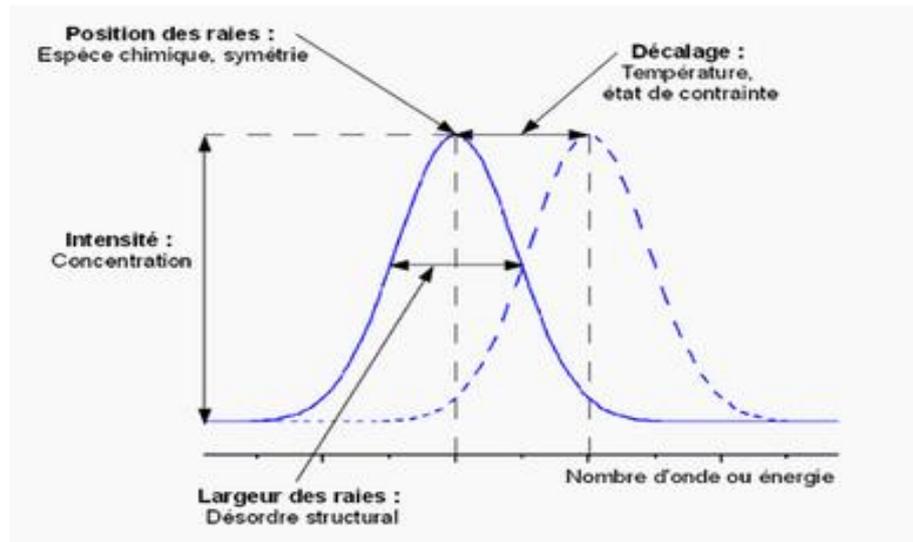
**Fig. III. 6.** Représentation schématique d'un spectromètre Raman

#### III. 2. 4. 2. Informations accessibles par spectroscopie Raman

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (**Fig. III. 7**).

- La position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- L'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.



**Fig. III. 7.** Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être un l'origine d'un déplacement des pics.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues:

- identification de phases ou de composés chimiques.
- caractérisation des matériaux.
- détermination de la structure moléculaire.
- étude des systèmes amorphes et cristallins.
- étude de l'orientation des molécules (polarisation).
- étude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases.

### III. 2. 4. 3. Avantages de la spectroscopie Raman

Les caractéristiques de la spectroscopie Raman :

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Elle est facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas. Elle ne requiert de plus qu'une faible quantité d'échantillon (1  $\mu\text{g}$ ).
- Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures *in situ*.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à  $10^{-18}\text{m}^3$ ).

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages :

- l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.
- aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire.
- la présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant).
- l'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.
- les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- l'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon).

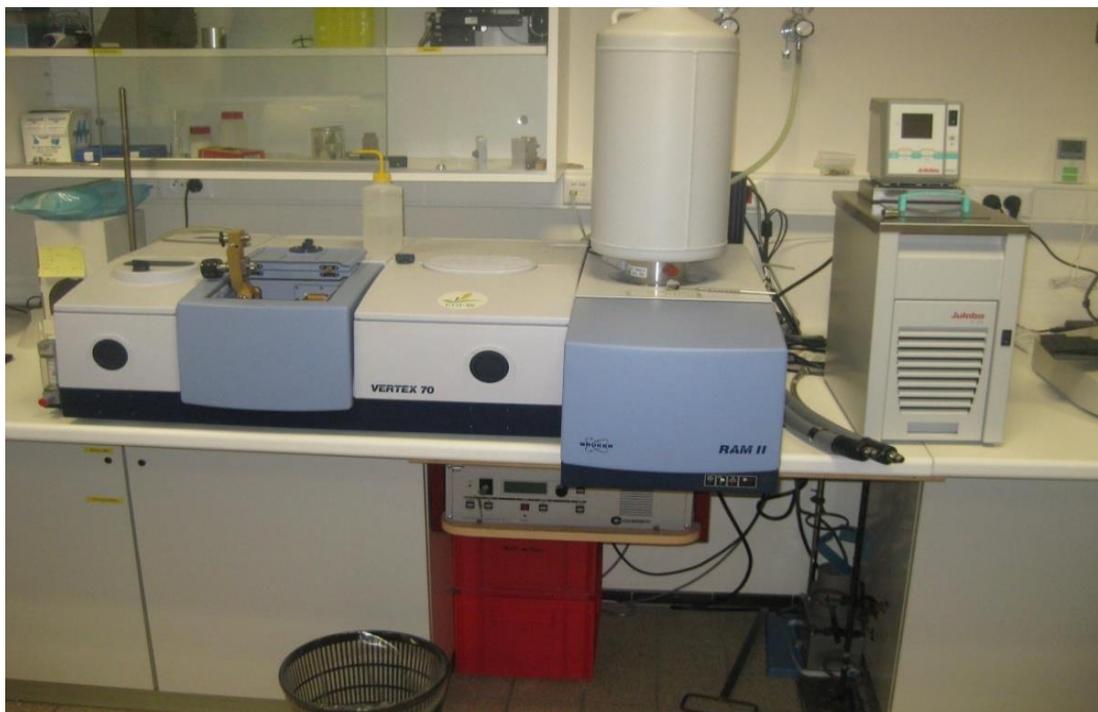
- la fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde).
- les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...).
- la décomposition des échantillons par échauffement.

#### III. 2. 4. 4. Dispositifs expérimentaux

Les expériences en spectroscopie Raman et IR ont été effectuées Bruker Vertex 70 ATR-FTIR spectromètre couplé un spectromètre Raman RAM II (**Fig. III.8**) au Centre de Recherche en Agronomie de Wallonie à Gembloux, en Belgique.

#### Les conditions expérimentales

- Laser incident : Nd YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme)
- Longueur d'onde d'excitation : 1064 nm avec une intensité de 300 mW
- Détecteur : diode Germanium
- Résolution spectrale :  $1\text{ cm}^{-1}$
- Nombre de scan : 128



**Fig. III. 8.** Spectromètre Bruker Vertex 70 ATR-FTIR couplé un spectromètre Raman RAM II.

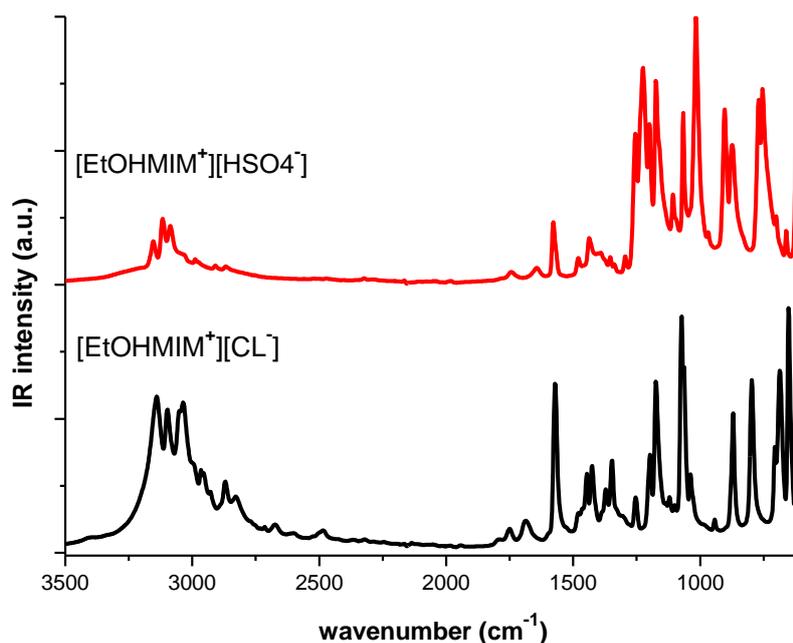
*1<sup>ère</sup> Partie : Etude vibrationnelle du chlorure et du hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium*

### III. 3. Influence du choix de l'anion sur le comportement vibrationnel des liquides ioniques.

Dans cette partie, nous allons présenter une comparaison entre les deux nouveaux liquides ioniques monocationique le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et le hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] suivant deux études spectroscopiques : FTIR/ATR et Raman.

#### III. 3. 1. Étude en spectroscopie FTIR/ATR des liquides ioniques 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de la 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium hydrogénosulfate [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]

Les spectres FTIR/ATR [4000-600 cm<sup>-1</sup>] des deux liquides ioniques sont illustrés sur la (Fig. III. 9). Les deux spectres ont été normalisés avec le mode à 620 cm<sup>-1</sup>. Les affectations des modes observés dans cette région du spectre sont indiquées dans le (tableau. III. 1) Toutes les valeurs rapportées des pics ont été basées sur la hauteur de pic maximal des spectres non ajustés. L'ajustement des courbes et des valeurs des fréquences ont été réalisés suivant la méthode d'ajustement par fonction Lorentzienne comme indiquée par Bresson et al. [19]. Sur les spectres IR (Fig. III. 9.), on distingue trois régions spectrales bien définies: 3500-2600, 1800-1300 et 1300-600 cm<sup>-1</sup>. Pour [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], les modes dans les trois régions spectrales semblent avoir une intensité homogène, alors que pour [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] les modes semblent plus intenses dans la gamme spectrale 1300-600 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. III. 9.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans le domaine spectral  $3500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

**Tableau. III. 1**

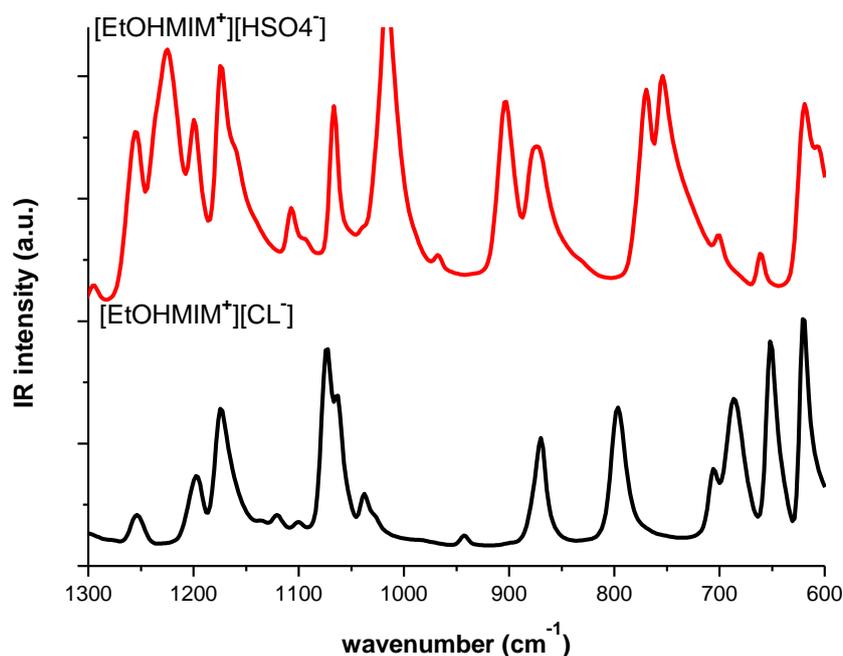
Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et de hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

| $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ | $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ | ASSIGNEMENT                                                 | Refs    |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------|
|                                   | 605 (m)                              | $\omega$ (N-H)/ $\text{CH}_3(\text{N})$ CN Str              | [17,18] |
| 620 (s)                           | 620 (s)                              | $\omega$ (N-H)/ $\text{CH}_3(\text{N})$ CN Str              | [17,18] |
| 652 (s)                           | 660 (w)                              | $\omega$ (N-H)/ $\text{CH}_3(\text{N})$ CN Str              | [17,18] |
| 687 (s)                           |                                      | $\omega$ (C-H) + $\omega$ (N-H)                             | [17,18] |
| 705 (m)                           | 700(m)                               | $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ bend | [17,18] |
|                                   | 735* (sh)                            | $\omega$ (C-H)                                              | [17,18] |
|                                   | 753 (m)                              | $\omega$ (C-H)                                              | [17,18] |
|                                   | 771 (s)                              | v (N-C)                                                     | [17,18] |
| 797 (s)                           |                                      | Ring HCCH as bend                                           | [17,18] |
|                                   | 850* (sh)                            | $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$                             | [17,18] |
| 868 (s)                           | 873 (s)                              | $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_2)$                             | [17,18] |
|                                   | 903 (s)                              | v (N-S)                                                     | [20]    |

|            |            |                                                                                    |         |
|------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 942 (vw)   |            | $\rho_{as}(\text{CH}_2)$                                                           | [17,18] |
|            | 968 (vw)   | $\nu(\text{N-S})$                                                                  | [20]    |
|            | 1017 (s)   | S-OH                                                                               | [20]    |
| 1027* (sh) |            | $\text{CH}_3\text{N Str}/\text{CH}_2\text{N Str}$                                  | [17,18] |
| 1038 (m)   |            | $\text{CH}_3\text{N Str}/\text{CH}_2\text{N Str}$                                  | [17,18] |
| 1062 (m)   | 1068 (s)   | $\nu(\text{C-O})$                                                                  | [21]    |
| 1074 (s)   |            | CC Str                                                                             | [20]    |
| 1100 (vw)  | 1090* (sh) | CC Str                                                                             | [20]    |
| 1119 (vw)  | 1108 (w)   | CC Str                                                                             | [17,18] |
| 1175 (m)   | 1175 (m)   | Ring as Str $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$<br>Str/CC | [17,18] |
| 1198 (m)   | 1198 (m)   | Ring s $\text{CH}_2(\text{N})$ and $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str            | [17,18] |
|            | 1224 (m)   | $\nu(\text{S-O})$                                                                  | [20]    |
| 1254 (w)   | 1256 (m)   | Ring ip as strstr                                                                  | [17,18] |
|            | 1336 (m)   | $\nu(\text{C-C})$                                                                  | [17,18] |
| 1347 (m)   | 1353 (m)   | $\nu(\text{C-C})$                                                                  | [17,18] |
| 1371 (w)   | 1372* (sh) | $\delta(\text{CH}) - \delta_s(\text{CH}_3)$                                        | [21]    |
| 1388* (sh) | 1390 (m)   | $\rho(\text{N-H})$                                                                 | [17,18] |
|            | 1412* (sh) | $\rho(\text{N-H})$                                                                 | [17,18] |
| 1424 (m)   | 1431* (sh) | $\rho(\text{N-H})$                                                                 | [17,18] |
| 1446 (m)   | 1438 (m)   | $\delta(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH}$ as bend                                       | [17,18] |
|            | 1462* (sh) | $\delta(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH}$ as bend                                       | [17,18] |
| 1481 (w)   | 1480 (m)   | $\delta(\text{CH}_2)/\text{CCH HCH}$ as bend                                       | [17,18] |
| 1571 (s)   | 1570* (sh) | as Str $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str                  | [17,18] |
|            | 1578 (s)   | Ring C=C str, N=C-N str                                                            | [22]    |
|            | 1645 (w)   | Ring C=C str, N=C-N str                                                            | [22]    |
| 1677 (w)   |            | Ring C=C str, N=C-N str                                                            | [22]    |
| 1692 (w)   |            | Ring C=C str, N=C-N str                                                            | [22]    |
| 1750 (w)   | 1742 (w)   | Overtone =C-H str                                                                  | [22]    |
| 2481(w)    | 2470 (vw)  | $\nu(\text{C=C})$                                                                  | [17,18] |
| 2600 (vw)  |            | $\nu_s(\text{CH}_2)$                                                               | [17,18] |
| 2672 (w)   |            | $\nu_s(\text{CH}_2)$                                                               | [17,18] |
| 2714 (vw)  |            | $\nu_s(\text{CH}_2)$                                                               | [17,18] |
|            | 2842 (vw)  | $\nu_s(\text{CH}_2)$                                                               | [17,18] |
| 2870 (m)   | 2865 (w)   | $\nu_s(\text{CH}_2)$                                                               | [17,18] |
| 2877 (m)   |            | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$                                                            | [17,18] |
|            | 2907(m)    | $\nu_{as}(\text{CH}_2)$                                                            | [17,18] |
| 2928 (w)   |            | $\nu_s(\text{CH}_3)$                                                               |         |
| 2954 (m)   |            | $\text{CH}_3(\text{N})\text{HCH}$ as Str                                           | [17,18] |
| 2966 (m)   |            | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                                            | [17,18] |
|            | 2972 (w)   | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                                            | [17,18] |
| 2992* (sh) | 2988 (w)   | $\nu_{as}(\text{CH}_3)$                                                            | [17,18] |
| 3038 (s)   |            | = C-H Str                                                                          | [17,18] |
| 3055 (sh)  | 3040* (sh) | = C-H Str                                                                          | [17,18] |
|            | 3086 (s)   | = C-H Str                                                                          | [17,18] |
| 3096 (s)   | 3116 (s)   | Ring NC(H)NCH Str                                                                  | [17,18] |
| 3141 (s)   | 3154 (m)   | Ring NC(H)NCHStr                                                                   | [17,18] |
| 3165 (sh)  |            | Ring NC(H)NCH Str                                                                  | [17,18] |
|            | 3250* (sh) | $\nu(\text{O-H})$                                                                  | [20,21] |
| 3404 (w)   |            | $\nu(\text{O-H})$                                                                  | [20,21] |

### III. 3. 1. 1. Etude dans la région spectrale 1300-600 $\text{cm}^{-1}$

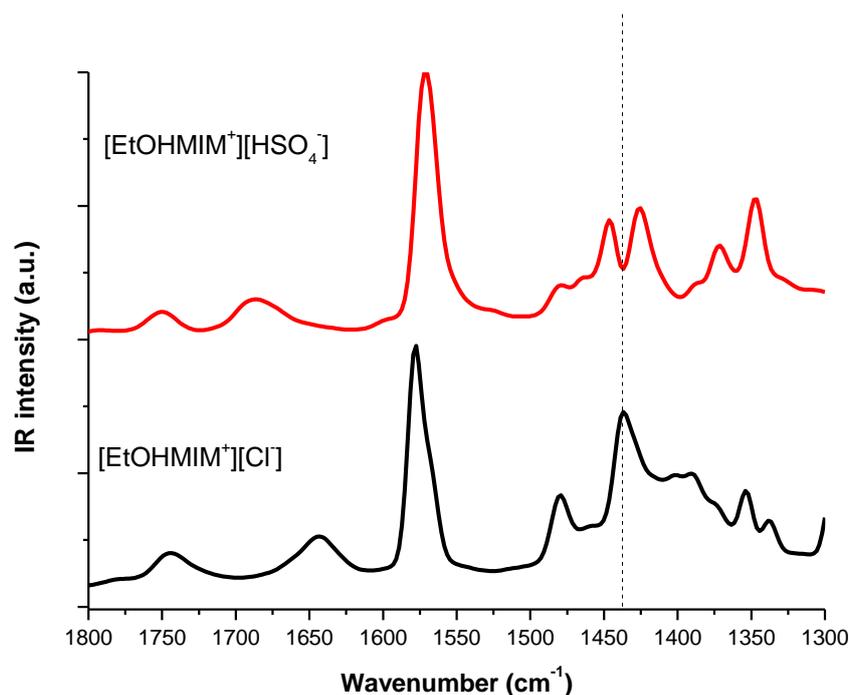
Dans cette zone spectrale (**Fig. III. 10**) où les deux spectres ont été normalisés avec le mode à  $1175 \text{ cm}^{-1}$ , on observe de nombreuses différences de comportement vibrationnel selon le choix de l'anion. Pour l'anion  $\text{Cl}^-$ , la zone spectrale  $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  est plus intense que pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  avec la prédominance de 4 modes à  $620, 652, 686$  et  $706 \text{ cm}^{-1}$  tandis que le seul mode à  $620 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'anion  $\text{HSO}_4^-$  semble être intense. Les modes à  $620, 652, 687 \text{ cm}^{-1}$  sont assignés au mode d'agitation hors plan (wagging) (N-H) et au mode d'étirement  $\text{CH}_3(\text{N}) \text{CN}$  (stretching) et le pic à  $706 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de déformation  $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$  (bending) [17,18]. À l'inverse, dans la zone spectrale de  $950$  à  $700 \text{ cm}^{-1}$ , le comportement vibrationnel pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  semble présenter plusieurs modes avec deux doublets et un épaulement ( $735, 754, 771 \text{ cm}^{-1}$  et  $850, 873, 903 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  nous observons seulement deux modes en  $796$  et  $868 \text{ cm}^{-1}$  assignés à la déformation du cycle HCCH et les modes de basculement asymétrique (rocking) de  $\text{CH}_2$  respectivement. Le pic intense à  $903 \text{ cm}^{-1}$  observé pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  est assigné au mode d'étirement de (N-S) [16,17]. Toutes les assignations des modes observés dans la (**Fig. III. 11**) sont présentées dans le (tableau. III. 1) On remarque la présence de nouveaux modes intenses en comparant les deux échantillons : à  $1017$  et  $1224 \text{ cm}^{-1}$  assignés au mode d'étirement (S-O) de l'anion  $\text{HSO}_4^-$  et le dédoublement d'autres modes vibrationnels [20]. Ainsi, la présence de l'anion  $\text{HSO}_4^-$  semble dédoubler le pic unique à  $1175 \text{ cm}^{-1}$  observé pour l'anion  $\text{Cl}^-$  : on remarque le doublet  $1156, 1175 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$ , attribué au mode d'étirement CN de  $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})$  [17,18]. À l'inverse, le doublet observé pour l'anion  $\text{Cl}^-$  à  $1062$  et  $1074 \text{ cm}^{-1}$  apparaît comme un seul pic pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$  centrée à  $1068 \text{ cm}^{-1}$  assignés au mode d'étirement (C-O) [21]. On remarque donc que cette zone spectrale semble être très sensible aux interactions avec les anions et peut servir de témoin de l'influence de l'un ou de l'autre anion dans le comportement vibrationnel d'imidazolium.



**Fig. III. 10.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans le domaine spectral  $1300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

### III. 3. 1. 2. Etude dans la région spectrale $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale (**Fig. III. 11**) dans laquelle les spectres ont été normalisés sur le mode à  $1571\text{ cm}^{-1}$  pour les  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $1578\text{ cm}^{-1}$  pour les  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ , on observe des spectres avec plusieurs modes pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$  que pour l'anion  $\text{Cl}^-$ . Nous notons que le C-C en mode d'étirement à  $1347\text{ cm}^{-1}$  est transformé pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$  à  $1353$  et  $1336\text{ cm}^{-1}$  [17,18]. La zone spectrale des modes de déformation des  $\text{CH}_2$  ( $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ) semble également être influencée par le choix de l'anion d'une manière moins importante. Dans la zone spectrale  $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , on observe un changement dans la fréquence du mode vibrationnel d'étirement attribué aux liaisons C=C du cycle et H-C-H. On observe un décalage en fréquence pour le mode vibrationnel à  $1571\text{ cm}^{-1}$  observé pour l'anion  $\text{Cl}^-$  à  $1578\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1570\text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$ . Inversement, le mode vibrationnel à  $1645\text{ cm}^{-1}$  pour le liquide ionique avec l'anion  $\text{HSO}_4^-$  se transforme en un doublet non résolu en  $1677$  et  $1692\text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$  [22]. On observe également la présence d'harmoniques C-H étirement modes avec un décalage de fréquence entre les deux anions:  $1743\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{HSO}_4^-$  contre  $1750\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cl}^-$ .

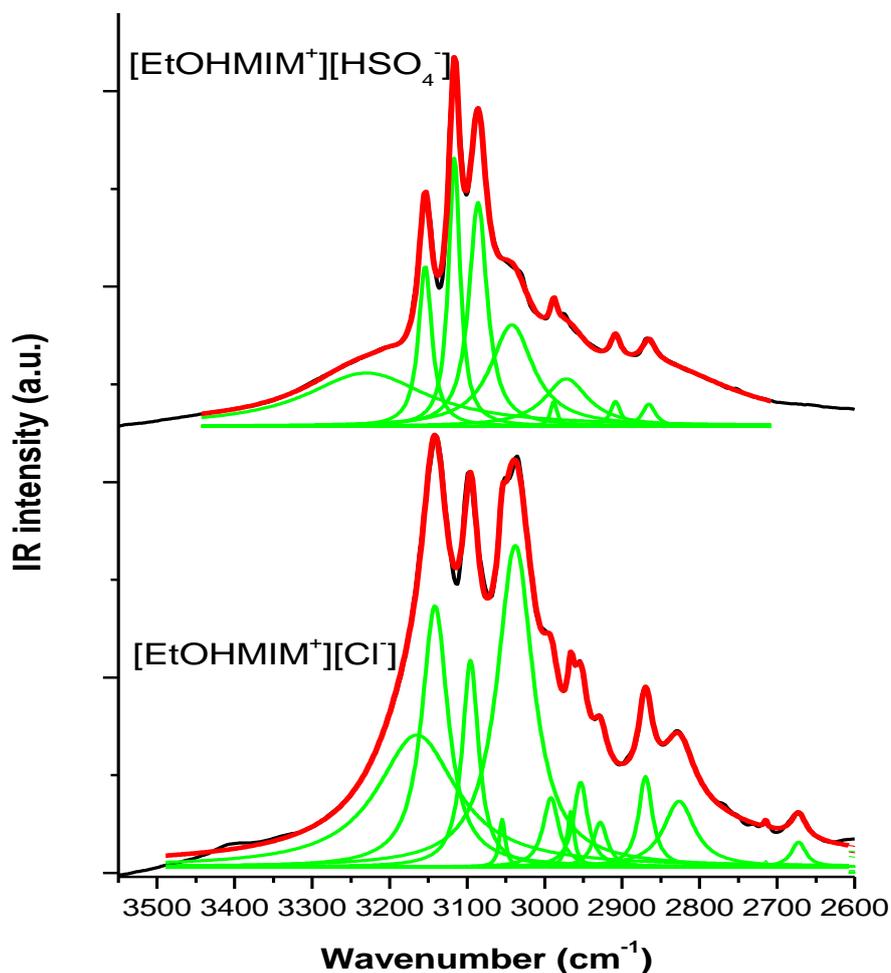


**Fig. III. 11.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans le domaine spectral  $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$

### III. 3. 1. 3. Etude dans la région $3500\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale (**Fig. III. 12**) où les spectres ont été normalisés sur le mode à  $3096\text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $3086\text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ , nous observons les modes vibrationnels assignés aux vibrations de valence des C-H, N-H et OH. Nous observons des comportements vibrationnels différents suivant l'anion : pour l'anion  $\text{Cl}^-$  on dénombre plus de modes vibrationnels que pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$ . [17,18]. Afin de quantifier ces différences, on peut décomposer les spectres infrarouges suivant 4 zones spectrales recouvrant les 4 groupes de modes vibrationnels suivant :  $2995\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$  assignés aux modes vibrationnels de valence de C-H,  $3090\text{--}3035\text{ cm}^{-1}$  assignés au mode vibrationnel de valence de  $=\text{C-H}$ ,  $3200\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  assignés aux modes vibrationnels de valence de N-H et enfin  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  assignés aux modes vibrationnels de valence de O-H (**Fig. III. 10**). Dans la zone spectrale  $2995\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$ , on observe beaucoup plus de pics dans la zone des  $2950\text{ cm}^{-1}$  assignés aux modes vibrationnels  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  dans le cas de l'anion  $\text{Cl}^-$ , dû certainement à un degré de liberté de vibration plus grand lié au fait que l'anion  $\text{Cl}^-$  a un encombrement plus faible que l'anion  $\text{HSO}_4^-$  dans la structure du liquide ionique. Dans  $3090\text{--}3035\text{ cm}^{-1}$ , on remarque que le mode assigné à la vibration  $=\text{C-H}$  stretching admet un doublet bien résolu avec les fréquences  $3055$  et  $3038\text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$  alors que dans le cas du liquide

ionique avec l'anion  $\text{HSO}_4^-$  on observe un pic à  $3086\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $3042\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement de comportement vibrationnel s'accompagne également d'un déplacement important en fréquence d'environ  $30\text{ cm}^{-1}$  pour la première composante. Dans la zone des modes vibrationnels de valence des N-H, on note les deux mêmes pics à des fréquences et des amplitudes différentes : pour l'anion  $\text{Cl}^-$ , on observe les pics à  $3141$  et  $3096\text{ cm}^{-1}$  alors que pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$  ils se trouvent avec un déplacement en fréquence supérieur à  $15\text{ cm}^{-1}$ :  $3154$  et  $3116\text{ cm}^{-1}$ . Au niveau des amplitudes, on peut comparer le rapport d'intensité  $I_{3141}/I_{3096}$  avec le rapport  $I_{3154}/I_{3116}$ :  $I_{3141}/I_{3096} = 1,09$  et  $I_{3154}/I_{3116} = 0,69$ . On remarque une inversion d'intensité entre les deux pics suivant l'anion choisi. Pour la dernière zone spectrale, on observe également un décalage important en fréquence pour le mode vibrationnel de valence de O-H puisque pour l'anion  $\text{Cl}^-$  on observe un large pic à faible intensité centré sur  $3404\text{ cm}^{-1}$  tandis que pour l'anion  $\text{HSO}_4^-$  on note un large épaulement à  $3250\text{ cm}^{-1}$ . Tous ces changements vibrationnels confirment que la zone spectrale  $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$  est très sensible au choix de l'anion dans la constitution du liquide ionique et de ses propriétés physiques.

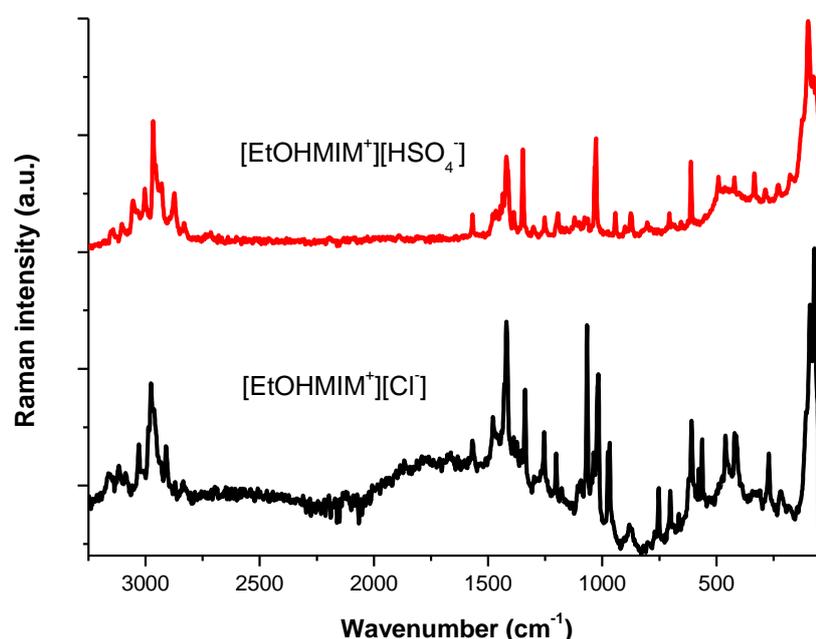


**Fig. III. 12.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans le domaine spectral  $3500\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$

### III. 3. 2. Étude en spectroscopie Raman des liquides ioniques chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ et l'hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$

Les spectres Raman  $[4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}]$  des deux liquides ioniques sont illustrés sur la (Fig. III. 13). Les affectations des modes observés dans cette région du spectre sont indiquées dans le (tableau. III. 20) Toutes les valeurs rapportées des pics ont été basées sur la hauteur de pic maximal des spectres non ajustés. L'ajustement des courbes et des valeurs des fréquences

ont été réalisés suivant la méthode d'ajustement par fonction Lorentzienne comme indiquée par Bresson et al. [19]. Sur les spectres IR (**Fig. III. 13**), on distingue trois régions spectrales bien définies: 3250-2650, 1800-800 et 800-50  $\text{cm}^{-1}$ . Entre  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ , on observe peu de différences, à part certains pics qui apparaissent soit pour le premier liquide ionique avec des modes vibrationnels à 559, 749 et 971  $\text{cm}^{-1}$  assignés aux modes de valence de  $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$  et des modes spécifiques liés au second liquide ionique les modes correspondant aux vibrations du groupement  $\text{SO}_2$  à 457, 490 et 1125  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig. III. 14 et Fig. III. 15**). Il existe une autre zone qui correspond aux vibrations liées aux interactions intermoléculaires pour laquelle on observe une différence de comportement la zone spectrale de 100 à 50  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig. III. 14**) entre les deux liquides ioniques. Ces différences vibrationnelles sont dues essentiellement à l'encombrement de l'anion dans la structure du liquide ionique. Dans la zone spectrale 3250-2650  $\text{cm}^{-1}$ , les modes de valence des C-H ont des comportements légèrement différents entre les deux liquides ioniques : on observe surtout des décalages en fréquence Raman de 2835 à 2826  $\text{cm}^{-1}$ , 2914 à 2933  $\text{cm}^{-1}$  et 2972 à 2965  $\text{cm}^{-1}$  (**Fig. III. 16**).

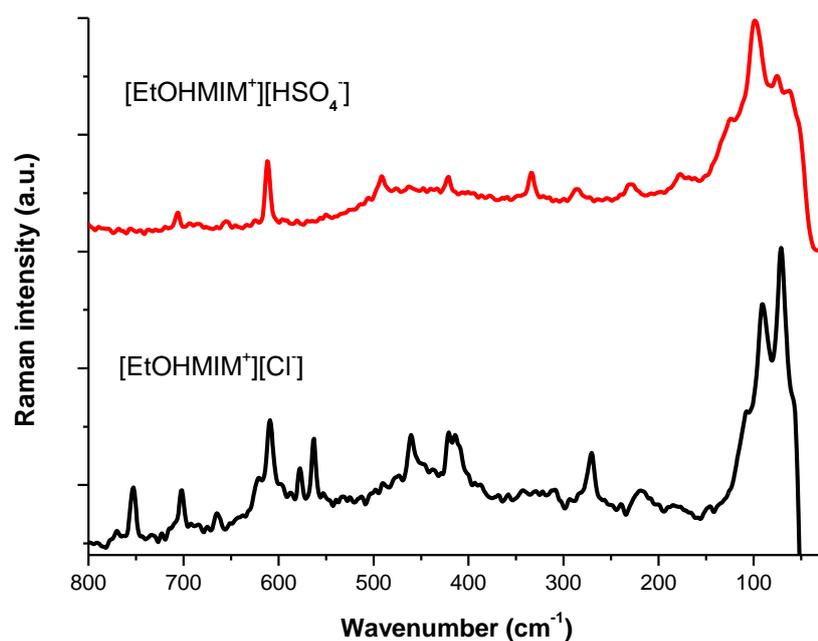


**Fig. III. 13.** Les spectres FT-RAMAN de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans le domaine spectral 3500–600  $\text{cm}^{-1}$

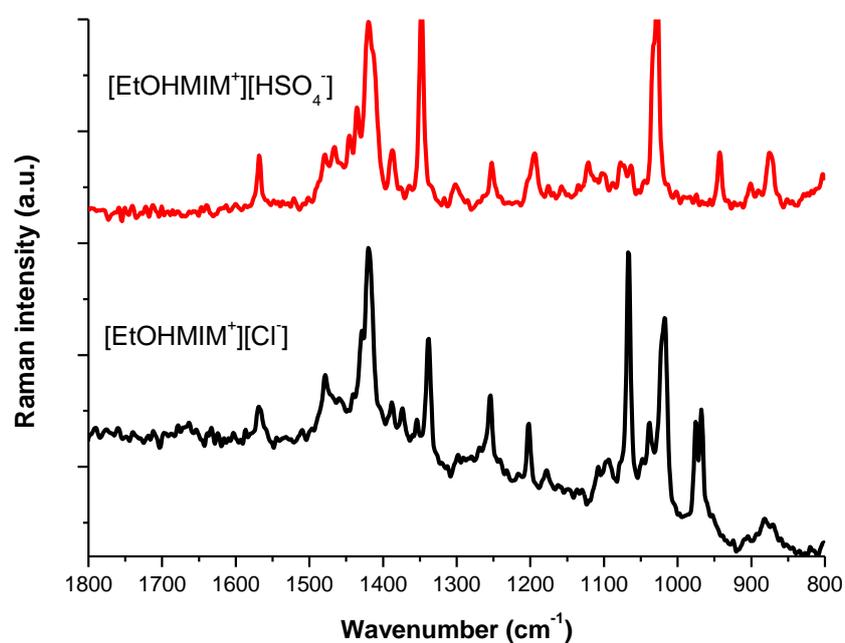
**Tableau. III. 2**

Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour les échantillons chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et l'hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

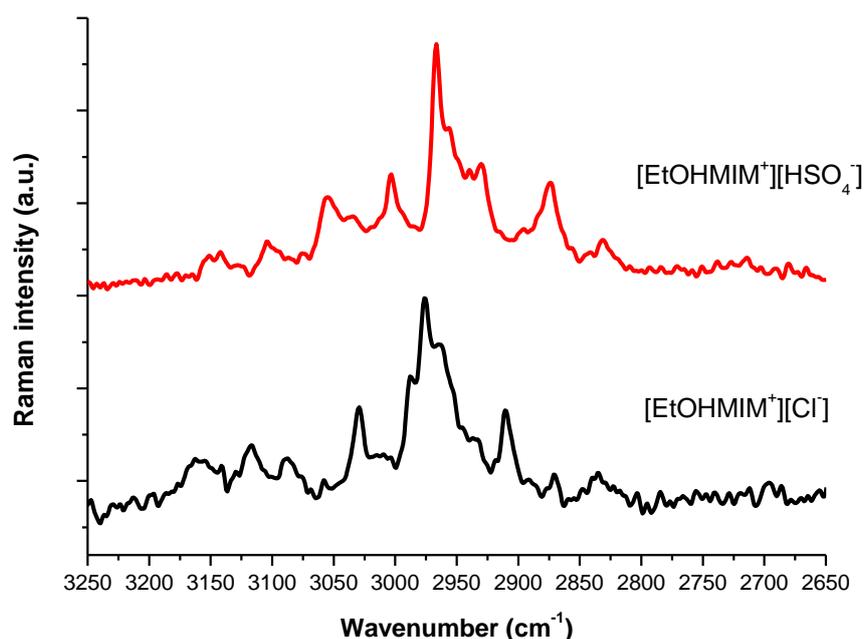
| [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] | [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | ASSIGNEMENT                                                          | Refs    |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------|
| 73 (s)                                    |                                                         | Intermolecular vibration                                             | [18,19] |
| 90(m)                                     | 97(m)                                                   | Intermolecular vibration                                             | [18,19] |
|                                           | 176(m)                                                  | $\omega$ (N-C)                                                       | [18,19] |
| 219(vw)                                   | 230(vw)                                                 | Intermolecular vibration                                             | [18,19] |
| 270 (m)                                   | 283(m)                                                  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CH bend                       | [18,19] |
|                                           | 334(m)                                                  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CH bend                       | [18,19] |
| 417(m)                                    | 420(m)                                                  | CH <sub>2</sub> (N),CH <sub>3</sub> (N)CH bond, CH <sub>3</sub> bend | [18,19] |
|                                           | 457 (m)                                                 | SC Str                                                               | [18,19] |
|                                           | 490(vw)                                                 | SO <sub>2</sub> sym bending                                          | [18,19] |
| 559(m)                                    |                                                         | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 610(m)                                    | 610(m)                                                  | $\omega$ (N-H/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                              | [18,19] |
| 666(vw)                                   | 655(vw)                                                 | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 702(m)                                    | 706(m)                                                  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 749(m)                                    |                                                         | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
|                                           | 800(m)                                                  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 884(w)                                    | 871(w)                                                  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
|                                           | 908(m)                                                  | CC str                                                               | [18,19] |
|                                           | 947(w)                                                  | CC str                                                               | [18,19] |
| 971(m)                                    |                                                         | $\rho$ as (CH <sub>2</sub> )                                         | [18,19] |
| 1018(s)                                   | 1026(s)                                                 | $\omega$ (C-C)                                                       | [18,19] |
| 1065(s)                                   | 1074(m)                                                 | $\omega$ (C-C)                                                       | [18,19] |
|                                           | 1125(m)                                                 | SO <sub>2</sub> symstr                                               | [18,19] |
| 1176(vw)                                  | 1196(m)                                                 | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 1200(m)                                   |                                                         | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 1251(m)                                   | 1255(m)                                                 | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
|                                           | 1303(m)                                                 | CH <sub>3</sub> (N)HCH sym bending                                   | [18,19] |
| 1339(m)                                   | 1347(s)                                                 | CH <sub>3</sub> (N)HCH sym bending                                   | [18,19] |
|                                           | 1390(m)                                                 | CH <sub>3</sub> (N)HCH sym bending                                   | [18,19] |
| 1422(s)                                   | 1418(s)                                                 | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 1477(m)                                   | 1477(m)                                                 | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 1563(m)                                   | 1568(m)                                                 | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str                        | [18,19] |
| 2835(m)                                   | 2826(m)                                                 | $\delta$ (CH <sub>3</sub> )                                          | [18,19] |
| 2873(m)                                   | 2873(m)                                                 | $\delta$ (CH <sub>3</sub> )                                          | [18,19] |
| 2914(m)                                   | 2933(m)                                                 | v as (CH <sub>3</sub> )                                              | [18,19] |
| 2972(s)                                   | 2965(s)                                                 | v as (CH <sub>3</sub> )                                              | [18,19] |
| 3027(m)                                   | 3004(m)                                                 | =C-H stretching                                                      | [18,19] |
| 3087(m)                                   | 3059(m)                                                 | =C-H stretching                                                      | [18,19] |
|                                           | 3102(m)                                                 | -OH                                                                  | [18,19] |
| 3119(m)                                   |                                                         | -OH                                                                  | [18,19] |
| 3162(m)                                   | 3147(m)                                                 | -OH                                                                  | [18,19] |



**Fig. III. 14.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans le domaine spectral 800-50 cm<sup>-1</sup>



**Fig. III. 15.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans le domaine spectral 1800-800 cm<sup>-1</sup>



**Fig. III. 16.** Les spectres FT-RAMAN de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  dans le domaine spectral 3250-2650  $\text{cm}^{-1}$

## 2<sup>ème</sup> Partie : Etude vibrationnelle du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium et du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium)

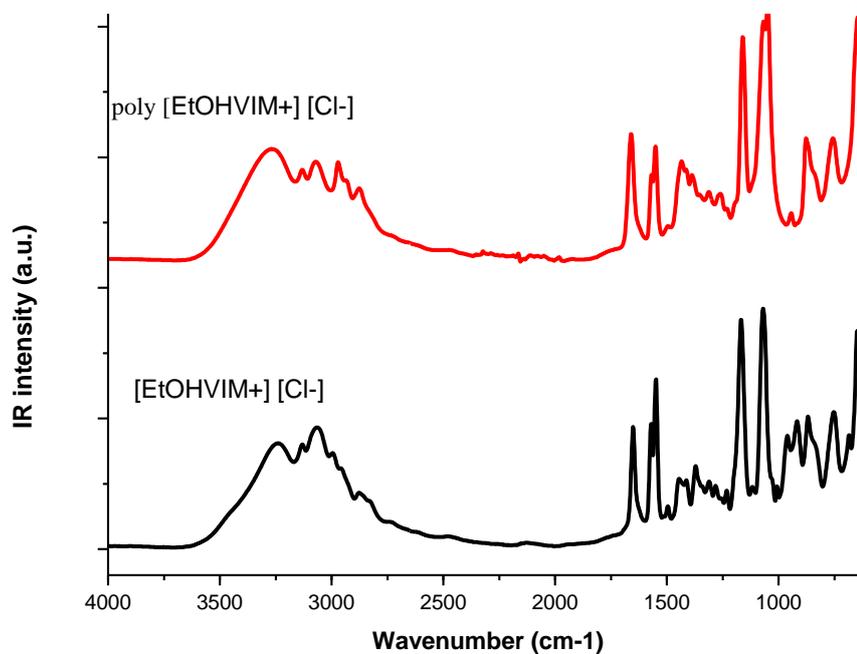
### III. 4. Influence de la polymérisation sur le comportement vibrationnel

Dans cette partie, nous allons présenter une comparaison entre le liquide ionique monocationique le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  suivant deux études spectroscopiques : FTIR/ATR et Raman.

#### III. 4. 1. Étude en spectroscopie FTIR/ATR

Les spectres FTIR/ATR [4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ] du liquide ionique et du poly(liquide ionique) sont illustrés sur la (Fig. III. 17) Les deux spectres ont été normalisés avec le mode à 620  $\text{cm}^{-1}$ . Les affectations des modes observés dans cette région du spectre sont indiquées dans le (tableau. III. 3) Toutes les valeurs rapportées des pics ont été basées sur la hauteur de pic maximal des spectres non ajustés. L'ajustement des courbes et des valeurs des fréquences ont été réalisés suivant la méthode d'ajustement par fonction Lorentzienne comme indiquée par Bresson et al. [18]. Sur les spectres IR (Fig. III. 17), on distingue les mêmes trois régions

spectrales définies dans le cas de nos nouveaux liquides ioniques : 3500-2600, 1700-1300 et 1300-600  $\text{cm}^{-1}$ . Au regard des deux spectres ATR, on n'observe pas de changements importants entre le liquide ionique et le poly(liquide ionique).



**Fig. III. 17.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  dans le domaine spectral 4000–600  $\text{cm}^{-1}$

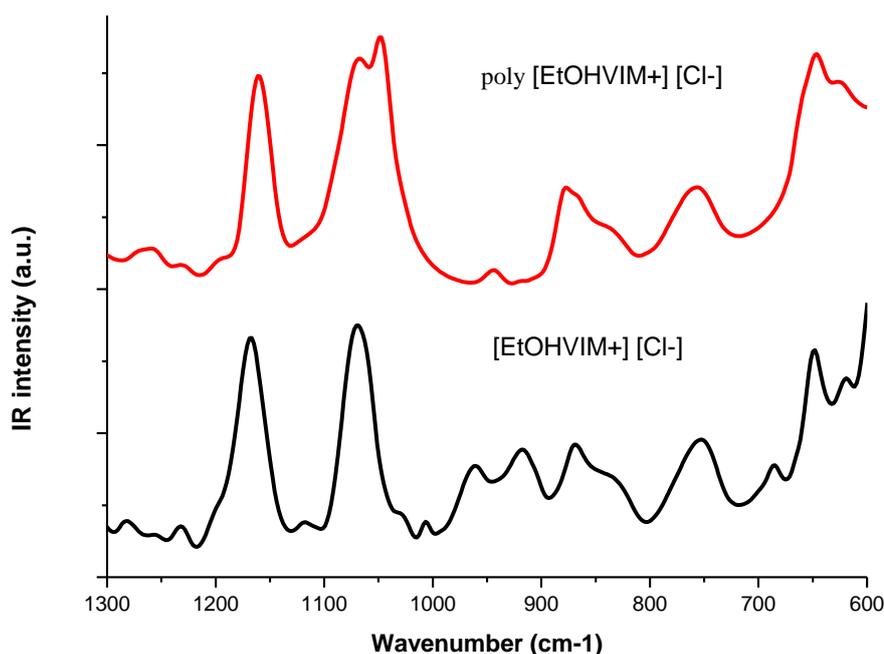
**Tableau. III. 3**

Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium, et de poly(chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium) (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

| [EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] | Poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]) | ASSIGNEMENT                                             | Refs    |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------|
| 619 (w)                                   | 627 (sh)                                        | $\omega$ (N-H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str               | [23,24] |
| 647 (m)                                   | 647 (m)                                         | $\omega$ (N-H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str               | [23,24] |
| 684 (vw)                                  |                                                 | $\omega$ (C-H) + $\omega$ (N-H)                         | [23,24] |
| 752 (m)                                   | 752 (m)                                         | $\omega$ (C-H)                                          | [23,24] |
| 833 (w)                                   | 835 (w)                                         | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                          | [23,24] |
| 869 (w)                                   | 877 (sh)                                        | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                          | [23,24] |
| 916 (w)                                   |                                                 | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                          | [23,24] |
| 960 (w)                                   | 944 (vw)                                        | $\omega$ (C-H)                                          | [23,24] |
| 1006 (vw)                                 |                                                 | CH <sub>3</sub> N Str/CH <sub>2</sub> N Str             | [23,24] |
| 1027 (w)                                  | 1048 (s)                                        | CH <sub>3</sub> N Str/CH <sub>2</sub> N Str             | [23,24] |
| 1069 (s)                                  | 1069 (s)                                        | $\nu$ (C-O)                                             | [26]    |
| 1118 (vw)                                 |                                                 | CC Str                                                  | [23,24] |
| 1167 (s)                                  | 1161 (s)                                        | Rings CH <sub>2</sub> (N) and CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [23,24] |
| 1232 (vw)                                 | 1228 (vw)                                       | Ring ip as strstr                                       | [23,24] |
| 1282 (vw)                                 | 1266 (vw)                                       | Ring ip as strstr                                       | [27]    |
| 1310 (vw)                                 | 1310(vw)                                        | $\nu$ (C-C)                                             | [23,24] |
| 1371 (w)                                  | 1386 (w)                                        | $\rho$ (N-H)                                            | [23,24] |
| 1431 (sh)                                 | 1410 (m)                                        | $\rho$ (N-H)                                            | [23,24] |
| 1447 (m)                                  | 1435 (sh)                                       | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend             | [23,24] |
| 1495 (w)                                  | 1495 (vw)                                       | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend             | [23,24] |
| 1549 (s)                                  | 1550 (s)                                        | as Str CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CNStr     | [23,24] |
| 1570 (sh)                                 | 1570 (sh)                                       | as Str CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CNStr     | [23,24] |
| 1650 (m)                                  | 1659 (s)                                        | Ring C=C str, N=C-N str                                 | [27]    |
| 2737 (sh)                                 | 2732 (sh)                                       | Ring C=C str, N=C-N str                                 | [23,24] |
| 2822 (sh)                                 | 2822 (sh)                                       | Ring C=C str, N=C-N str                                 | [23,24] |
| 2875 (m)                                  | 2875 (m)                                        | $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )                              | [23,24] |
| 2951 (m)                                  | 2937 (sh)                                       | $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                           | [23,24] |
|                                           | 2973 (m)                                        | $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                           | [23,24] |
| 2992 (m)                                  | 2969 (vw)                                       | $\nu$ (C-H)                                             | [23,24] |
| 3067 (m)                                  | 3071 (m)                                        | $\nu$ (C-H)                                             | [25,26] |
| 3128 (m)                                  | 3132 (m)                                        | =C-H Str                                                | [25,26] |
| 3240 (s)                                  | 3267 (s)                                        | $\nu$ (C-OH)                                            | [25,26] |

### III. 4. 1. 1. Etude dans la région spectrale 1300-600 $\text{cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale (**Fig. III.18**) où les deux spectres ont été normalisés avec le mode à  $1165 \text{ cm}^{-1}$ , on observe un changement dans la zone spectrale  $1100\text{-}1025 \text{ cm}^{-1}$  où le pic observé à  $1069 \text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1027 \text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  se dédouble en  $1069$  et  $1048 \text{ cm}^{-1}$  pour le poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ). Le mode vibrationnel assigné à  $\text{CH}_3\text{N}$  Str/ $\text{CH}_2\text{N}$  stretching se déplace en fréquence d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$

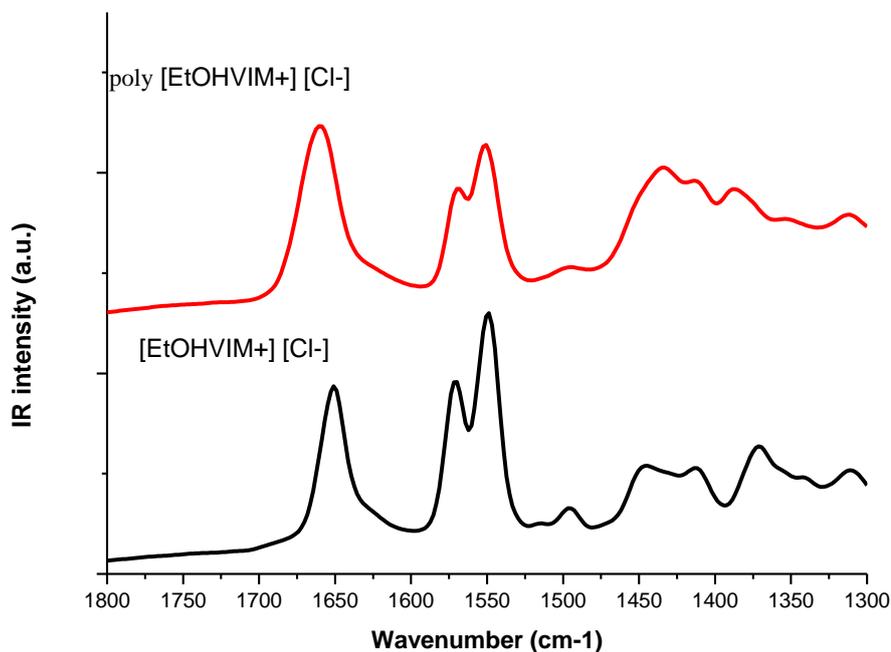


**Fig. III. 18.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ) dans le domaine spectral  $1300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$

### III. 4. 1. 2. Etude dans la région spectrale 1800-1300 $\text{cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale (**Fig. III. 19**) dans laquelle les spectres ont été normalisés sur le mode à  $1570 \text{ cm}^{-1}$ , on n'observe pratiquement aucun changement. Or, dans cette zone spectrale, on retrouve le mode vibrationnel de valence de  $\text{C}=\text{C}$ . Dans la molécule, on peut identifier différentes liaisons  $\text{C}=\text{C}$  dans le liquide ionique  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ : soit dans le groupement vinyl, soit dans le cycle de l'imidazolium. Au niveau du spectre en FTIR/ATR, on n'observe qu'un seul pic à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui signifie que l'on ne peut pas différencier les liaisons  $\text{C}=\text{C}$  sur le spectre. Or, lors de la polymérisation du liquide ionique, ce sont les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  du groupement vinyl qui seront cassées afin de créer le polymère. Nous

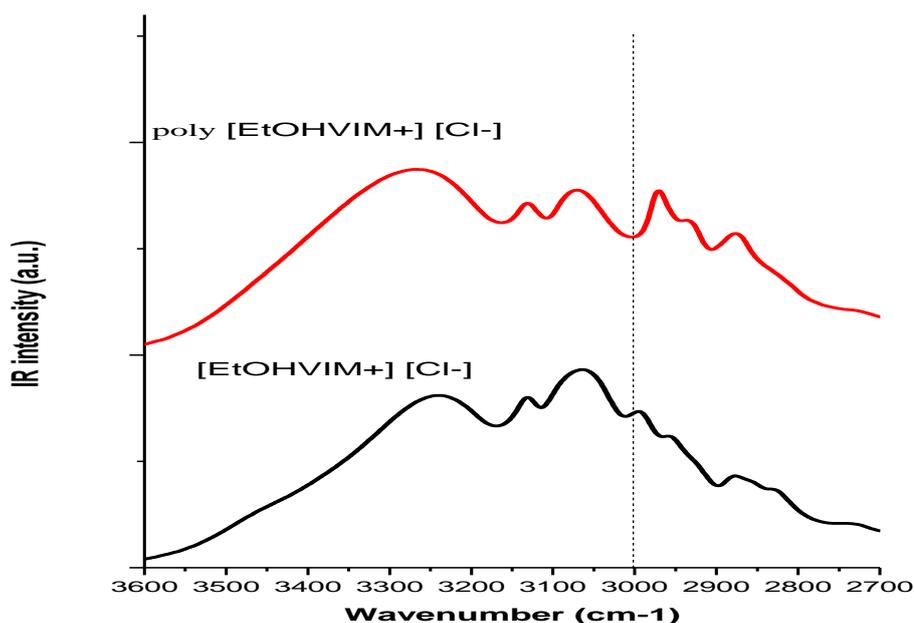
constatons donc que l'étude en spectroscopie Infrarouge dans cette zone spectrale n'est pas pertinente.



**Fig. III. 19.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  dans le domaine spectral  $1800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$

### III. 4. 1. 3. Etude dans la région $3500\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale (**Fig. III. 20**) où les spectres ont été normalisés sur le mode à  $3070\text{ cm}^{-1}$ . Nous observons les modes vibrationnels assignés aux vibrations de valence des C-H, N-H et OH. On remarque quelques changements vibrationnels dans la zone spectrale  $2995\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$  assignés aux modes vibrationnels de valence de C-H. Le changement le plus intéressant concerne le mode vibrationnel de valence de  $=\text{C-H}$ . Effectivement, ce mode semble bien présent dans le spectre infrarouge du liquide ionique  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  à la fréquence de  $2995\text{ cm}^{-1}$  alors que sa contribution sur le spectre du  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  semble considérablement décliner puisqu'il n'apparaît plus en tant que pic dominant. Ceci semble cohérent avec le fait que lors de la polymérisation la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  du groupement vinyl disparaît, diminuant ainsi la contribution des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  dans l'ensemble du spectre dans cette zone spectrale.



**Fig. III. 20.** Les spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  dans le domaine spectral  $3600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$

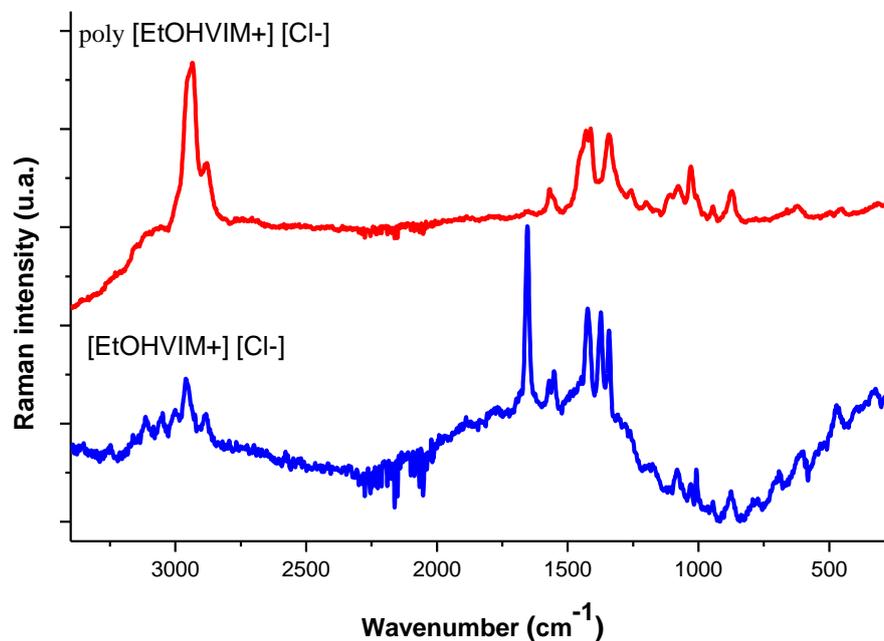
En conclusion, il apparaît qu'à partir de l'étude en FTIR/ATR les groupements fonctionnels du liquide ionique restent autant actifs dans le cas du poly(liquide ionique). L'impact de la polymérisation sur le spectre infrarouge semble uniquement exister sur le mode vibrationnel de valence de  $=\text{C-H}$  à  $2995\text{ cm}^{-1}$ .

### III. 4. 2. Étude en spectroscopie Raman

Sur la (**Fig. III. 21**), on présente le comportement vibrationnel du  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  dans le domaine spectral  $3500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . On observe deux changements importants : dans la zone spectrale des  $\text{C}=\text{C}$  stretching et dans la zone spectrale des  $\text{C-H}$  stretching. Pour les observer correctement, nous présentons une zone de ces deux zones spectrales sur les (**Fig. III. 23** et **Fig. III. 24**)

Sur la (**Fig. III. 22**), on distingue sur le spectre la contribution de chacune des doubles  $\text{C}=\text{C}$  : celle liée au groupement vinyl à  $1652\text{ cm}^{-1}$  et celles incluses dans le cycle à  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Lors de la polymérisation, seul le mode assigné à  $\text{C}=\text{C}$  vinyl disparaît, prouvant ainsi la polymérisation de poly(liquide ionique). Ce phénomène n'avait pas pu être observé par l'analyse en ATR/FTIR, ce qui permet de signaler l'apport important de l'étude en spectroscopie Raman. Dans la zone des  $3000$  (**Fig. III. 23**), on observe aussi une atténuation

des pics assignés à =C-H après la polymérisation comme on avait pu le constater sur les spectres infrarouges.



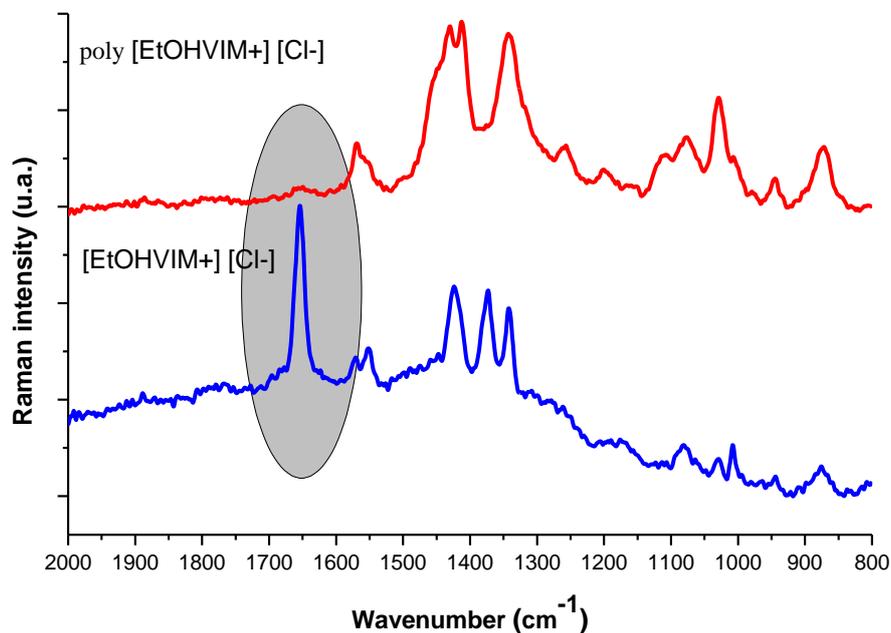
**Fig. III. 21.** Les spectres FT-RAMAN de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  dans le domaine spectral 3500–600  $\text{cm}^{-1}$

**Tableau. III. 4**

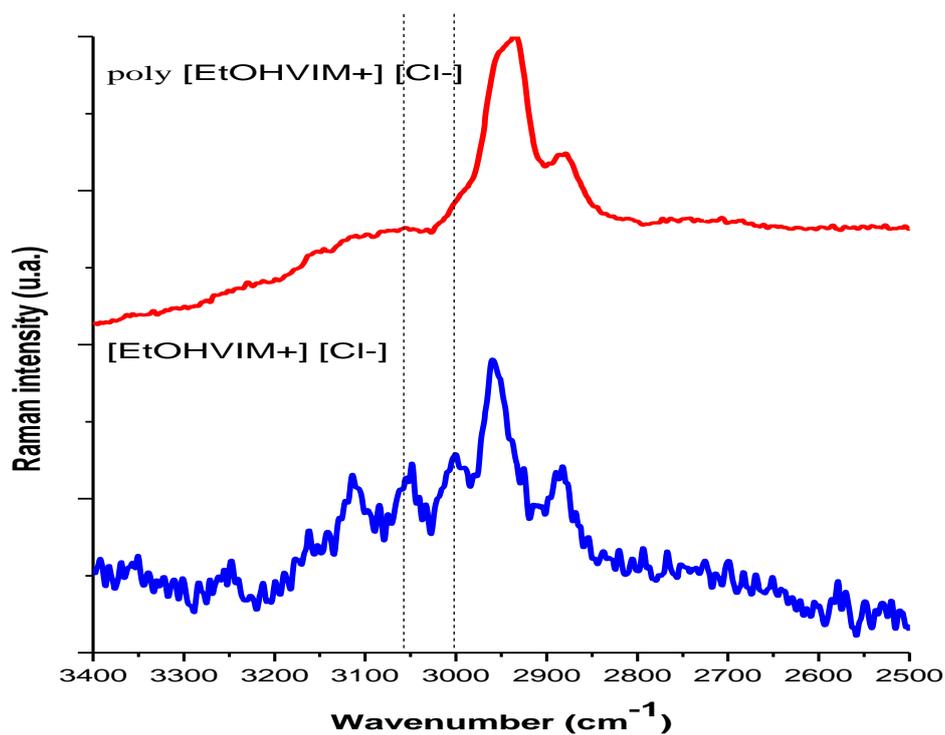
Les bandes FT-RAMAN observées et leur assignation pour les échantillons chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium et de poly(chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium) (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

| $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ | Poly $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ | ASSIGNEMENT                                                                      | Refs    |
|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 326 (vw)                          | 316(vw)                                | SC Str                                                                           | [24,28] |
| 399(vw)                           |                                        | $\text{CH}_2(\text{N}), \text{CH}_3(\text{N})\text{CH}$ bond, $\text{CH}_3$ bend | [24,28] |
| 468(vw)                           | 451(vw)                                | $\text{CH}_2(\text{N}), \text{CH}_3(\text{N})\text{CH}$ bond, $\text{CH}_3$ bend | [24,28] |
|                                   | 492(vw)                                | $\text{CH}_2(\text{N}), \text{CH}_3(\text{N})\text{CH}$ bond, $\text{CH}_3$ bend | [24,28] |
| 602 (w)                           |                                        | $\omega$ (N-H/ $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str                              | [24,28] |
|                                   | 620(vw)                                | $\nu(\text{N-C})$                                                                | [24,28] |
| 689(w)                            |                                        | $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ Str                       | [24,28] |
| 786 (w)                           |                                        | $\rho(\text{CH}_2)$ rocking                                                      | [24,28] |
| 872(m)                            | 872(m)                                 | CC str                                                                           | [24,28] |
| 941(vw)                           | 945(w)                                 | CC str                                                                           | [24,28] |
| 1007(m)                           |                                        | $\nu(\text{C-C})$                                                                | [24,28] |

|          |          |                                               |         |
|----------|----------|-----------------------------------------------|---------|
| 1031(vw) | 1027(m)  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [24,28] |
| 1083(w)  | 1076(m)  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [24,28] |
|          | 1113(m)  | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [24,28] |
| 1176(m)  |          | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [24,28] |
|          | 1200(vw) | CC str                                        | [24,28] |
|          | 1255(vw) | CC str                                        | [24,28] |
| 1345(s)  | 1342(s)  | ρ as (CH <sub>2</sub> )                       | [24,28] |
| 1373(s)  |          | ω (C-C)                                       | [24,28] |
|          | 1415(s)  | ω (C-C)                                       | [24,28] |
| 1425(s)  | 1430(m)  | SO <sub>2</sub> symstr                        | [24,28] |
|          |          | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [24,28] |
| 1549(m)  | 1566(w)  | C=C                                           | [24,28] |
| 1570(w)  |          | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str | [24,28] |
| 1652(s)  |          | C=C vinyl                                     | [24,28] |
|          |          | CH <sub>3</sub> (N)HCH sym bending            | [24,28] |
| 2886(m)  | 2879(s)  | δ(CH <sub>3</sub> )                           | [24,28] |
|          |          |                                               | [24,28] |
| 2959(s)  | 2934(s)  | ν as (CH <sub>3</sub> )                       | [24,28] |
| 3003(m)  |          | δ(CH <sub>3</sub> )                           | [24,28] |
| 3052(m)  | 3065(w)  | C-H Str / ν(C-H)                              | [24,28] |
| 3114(m)  | 3110(w)  | Ring NC(H)NCH Str                             | [24,28] |
| 3162(vw) | 3155(w)  | -OH                                           | [28,29] |
| 3248(vw) |          | -OH                                           | [28,29] |
| 3356(vw) | 3147(m)  | -OH                                           | [28,29] |



**Fig.III.22.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 2000–800 cm<sup>-1</sup>



**Fig. III. 23.** Les spectres FT-RAMAN de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 3400–2500 cm<sup>-1</sup>

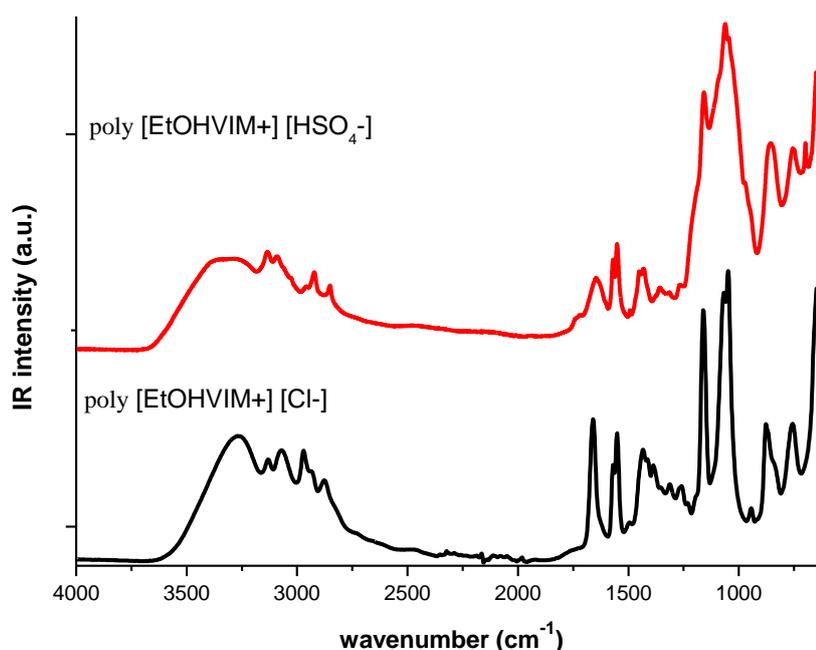
*3<sup>ème</sup> Partie : Etude vibrationnelle du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium) et du poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium)*

### III. 5. Influence du choix de l’anion sur le comportement vibrationnel des poly(liquide ionique)s

Dans cette partie, nous allons présenter une comparaison entre le poly(liquide ionique) le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium) poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et le poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium) poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) suivant études spectroscopiques : FTIR/ATR.

### III. 5. 1. Étude en spectroscopie FTIR/ATR

Les spectres FTIR/ATR [4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ] des deux poly(liquide ionique)s sont illustrés sur la (Fig. III. 24) Les deux spectres ont été normalisés avec le mode à 620  $\text{cm}^{-1}$ . Les affectations des modes observés dans cette région du spectre sont indiquées dans le (tableau III.3) Sur les spectres IR (Fig. III. 24), on distingue trois régions spectrales définies dans le cas de nos nouveaux liquides ioniques : 3500-2600, 1800-1300 et 1300-600  $\text{cm}^{-1}$ . Au regard des trois spectres ATR (Figs III. 25, 26, 27), on n'observe pas de changements importants entre les deux poly(liquide ionique)s : seul un élargissement en fréquence pour le poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) est observé dans les trois zones spectrales suivantes : 3600–3100  $\text{cm}^{-1}$  liés au mode vibrationnel de valence O-H, 1750–1600  $\text{cm}^{-1}$  liés au mode vibrationnel de valence C=C, et 1200–1100  $\text{cm}^{-1}$  liés au mode vibrationnel de valence C-C.



**Fig. III. 24.** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) dans le domaine spectral 4000–600  $\text{cm}^{-1}$

**Tableau. III. 5**

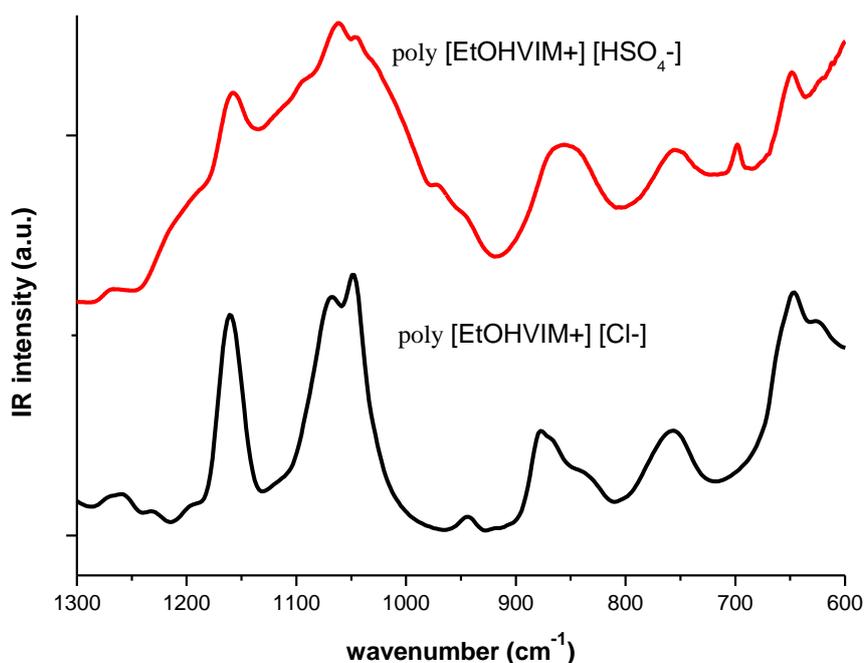
Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons poly(chlorure 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium), et de poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyethyl) -3-vinylimidazolium) (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch;  $\delta$  = deformation; bend = bending deformation;  $\omega$  = wagging;  $\rho$  = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

| Poly[EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] | Poly[EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | ASSIGNEMENT                                         | Refs    |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------|
| 627 (sh)                                      | 611 (vw)                                                    | $\omega$ (N-H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str           | [23,24] |
|                                               | 622 (vw)                                                    | $\omega$ (N-H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str           | [23,24] |
| 647 (m)                                       | 647 (m)                                                     | $\omega$ (N-H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str           | [23,24] |
|                                               | 698 (m)                                                     | $\omega$ (C-H) + $\omega$ (N-H)                     | [23,24] |
| 752(m)                                        | 753(m)                                                      | $\omega$ (C-H)                                      | [23,24] |
| 835 (w)                                       |                                                             | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                      | [23,24] |
| 877 (sh)                                      | 854 (s)                                                     | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                      | [23,24] |
|                                               |                                                             | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                      | [23,24] |
| 944(vw)                                       | 945(sh)                                                     | $\omega$ (C-H)                                      | [23,24] |
|                                               | 968 (sh)                                                    | $\nu$ (N-S)                                         | [23,24] |
|                                               | 1004(s)                                                     | S-OH                                                | [26;27] |
|                                               |                                                             | CH <sub>3</sub> N Str/CH <sub>2</sub> N Str         | [23,24] |
| 1048(s)                                       | 1044(sh)                                                    | CH <sub>3</sub> N Str/CH <sub>2</sub> N Str         | [23,24] |
| 1069 (s)                                      | 1061                                                        | $\nu$ (C-O)                                         | [26;27] |
|                                               | 1094(sh)                                                    | CC Str                                              | [23,24] |
| 1161(s)                                       | 1157(s)                                                     | Rings CH <sub>2</sub> (N) and                       | [23,24] |
|                                               |                                                             | CH <sub>3</sub> (N)CN Str                           |         |
|                                               | 1216(sh)                                                    | $\nu$ (S-O)                                         | [26;27] |
| 1228(vw)                                      |                                                             | Ring ip as str                                      | [23,24] |
| 1266 (vw)                                     | 1265                                                        | Ring ip as str                                      | [26;27] |
| 1310(vw)                                      | 1312(vw)                                                    | $\nu$ (C-C)                                         | [23,24] |
|                                               | 1357 (w)                                                    | $\nu$ (C-C)                                         | [23,24] |
| 1386 (w)                                      | 1380 (vw)                                                   | $\rho$ (N-H)                                        | [23,24] |
| 1410 (m)                                      |                                                             | $\rho$ (N-H)                                        | [23,24] |
| 1435 (sh)                                     | 1431 (m)                                                    | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend         | [23,24] |
|                                               | 1452 (m)                                                    |                                                     |         |
| 1495 (vw)                                     | 1492 (vw)                                                   | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend         | [23,24] |
| 1550 (s)                                      | 1550 (s)                                                    | as Str CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CNStr | [23,24] |
| 1570 (sh)                                     | 1570(s)                                                     | as Str CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CNStr | [23,24] |
| 1659 (s)                                      | 1646 (m)                                                    | Ring C=C str, N=C-N str                             | [26]    |
| 2732 (sh)                                     |                                                             |                                                     | [23,24] |
| 2822 (sh)                                     | 2852                                                        | Ring C=C str, N=C-N str                             | [23,24] |
| 2937 (sh)                                     | 2921 (m)                                                    | $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                       | [23,24] |
| 2969 (vw)                                     | 2955 (vw)                                                   | $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                       | [23,24] |
| 2973 (m)                                      |                                                             | $\nu$ (C-H)                                         | [23,24] |
|                                               | 3027 (sh)                                                   | $\nu$ (C-H)                                         | [23,24] |
| 3071 (m)                                      | 3092 (s)                                                    | $\nu$ (C-H)                                         | [25,26] |

|          |          |              |         |
|----------|----------|--------------|---------|
| 3132 (m) | 3134 (s) | =C-H Str     | [25,26] |
| 3267 (s) | 3269(sh) | $\nu$ (C-OH) | [25,26] |
|          | 3381 (m) | $\nu$ (C-OH) | [25,26] |

### III.5.1.1. Etude dans la région spectrale 1300-600 $\text{cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale (**Fig. III. 25**) où les deux spectres ont été normalisés avec le mode à 1061  $\text{cm}^{-1}$ , on observe un changement la zone spectrale 600-900  $\text{cm}^{-1}$  où le pic observé à 647  $\text{cm}^{-1}$  et 752  $\text{cm}^{-1}$  pour poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) se dédouble en 647 et 753  $\text{cm}^{-1}$  pour le poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]). Le mode vibrationnel assigné à CH<sub>3</sub>N Str/CH<sub>2</sub>N stretching, observe aussi un changement dans la zone spectrale 900-1300 et le pic observé à 968 et 1004 pour le poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) qui n'existe pas pour le ([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) assigné à  $\nu$  (N-S) et S-OH de l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

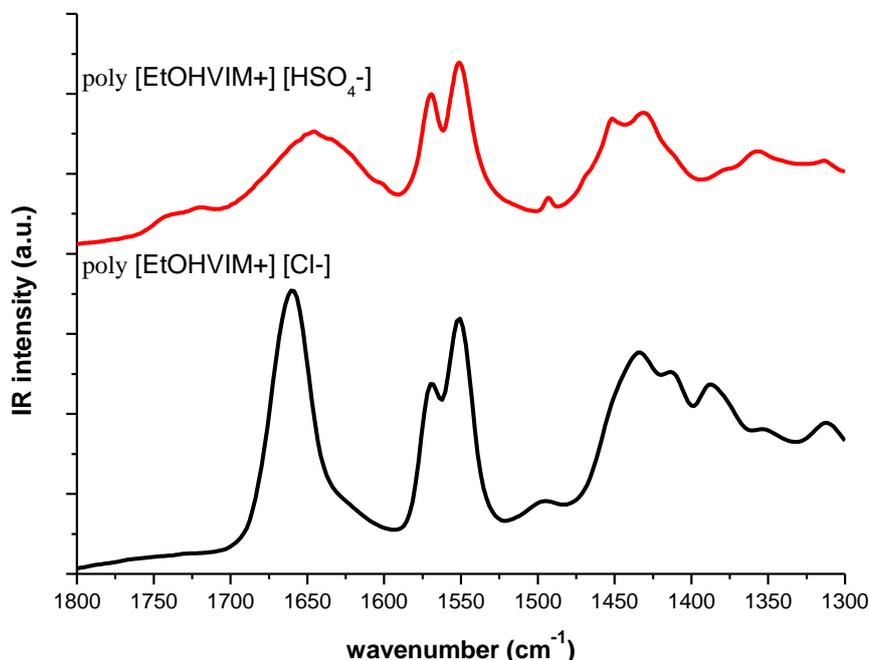


**Fig. III. 25.** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) 1300–600  $\text{cm}^{-1}$

### III. 5. 1. 2. Etude dans la région spectrale 1700-1300 $\text{cm}^{-1}$

Dans cette zone spectrale (**Fig. III.26**) dans laquelle les spectres ont été normalisés sur le mode à 1550  $\text{cm}^{-1}$ , on n'observe pratiquement aucun changement. Or, dans cette zone spectrale, on retrouve le mode vibrationnel de valence de C=C. Dans la molécule, on peut

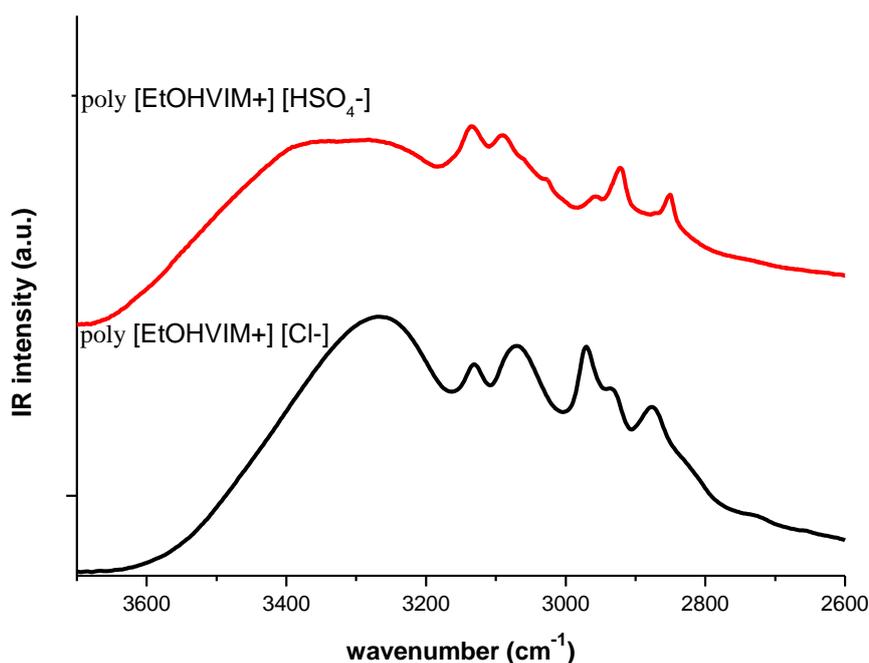
identifier différentes liaisons C=C dans poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) de cycle de l'imidazolium au niveau du spectre en FTIR/ATR.



**Fig.III.26:** Les spectres FTIR / ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) 1800–1300 cm<sup>-1</sup>

### III. 4. 1. 3. Etude dans la région 3700-2600cm-1

Dans cette région spectrale (**Fig. III. 27**) où les spectres ont été normalisés sur le mode à 3134 cm<sup>-1</sup> nous observons les modes vibrationnels assignés aux vibrations de valence des C-H, N-H et OH. On remarque quelques changements vibrationnels dans la zone spectrale 2995–2650 cm<sup>-1</sup> assignés aux modes vibrationnels de valence de C-H. Le changement le plus intéressant concerne le mode vibrationnel de valence de =C-H. En effet, ce mode semble bien présent dans le spectre infrarouge du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) à la fréquence de 3027 cm<sup>-1</sup> alors que sa contribution sur le spectre du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) semble considérablement décliner puisqu'il n'apparaît plus en tant que pic dominant.



**Fig. III. 27 :** Les spectres FTIR/ATR de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) et poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) 3700–2600 cm<sup>-1</sup>

Le poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) a un aspect solide collant et est de couleur marron foncé. Cette couleur marron foncé rend l'étude en spectroscopie Raman délicate car on observe même avec une longueur d'onde de 1064 nm pour le faisceau laser incident un phénomène de fluorescence important qui ne permet d'avoir une étude spectrale correcte. Aussi, nous ne pouvons pas présenter une étude comparée entre les deux poly(liquide ionique)s en spectroscopie Raman.

#### IV. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement vibrationnel de 3 nouveaux liquides ioniques et de deux poly(liquide ionique)s à base d'imidazolium en fonction de deux types d'anions utilisés HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Dans la première partie, nous avons pu observer l'effet vibrationnel de l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> sur liquide ionique Dans la deuxième partie, nous avons pu observer l'effet vibrationnel de la polymérisation sur liquide ionique Dans la troisième partie, nous avons pu observer l'effet vibrationnel de l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> sur le poly(liquide ionique)

### Références bibliographiques

- [1] T. C. Penna, L. F. Faria, J. R. Matos, et M. C. Ribeiro, « Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids », *The Journal of chemical physics*, vol. 138, n° 10, p. 104503, 2013.
- [2] K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, « FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts », *Chemical physics*, vol. 327, n° 2, p. 439–451, 2006.
- [3] W. Brugel, « introduction to infrared spectroscopy », 1962.
- [4] N. B. Colthup, « Daly, and SE Wiberley », *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy 2rid edn. Academic Press, New York*, p. 246, 1975.
- [5] U. Müller, « M. Diem: Introduction to modern vibrational spectroscopy, J. Wiley, New York, Chichester, 1993, ISBN 0-471-59584-5, 285 Seiten, Preis:\pounds 49.50 », *Berichte der BunsengesellschaftfürphysikalischeChemie*, vol. 98, n° 10, p. 1347–1348, 1994.
- [6] C. N. Banwellel E. M. McCash, *Fundamentals of molecular spectroscopy. 1994*. The McGraw-Hill Companies.
- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules; by Gerhard Herzberg*. Van Nostrand Reinhold, 1945.
- [8] B. Wojtkowaik et M. Chabanel, *SpectrochimieMoleculaire Technique et Documentation, 1977*. Paris.
- [9] H. Hakenet H. C. Wolf, *Molecular physics and elements of quantum chemistry: introduction to experiments and theory*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [10] R. L. Carter, *Molecular symmetry and group theory*. Wiley New York, 1998.
- [11] P. C. Painter, M. M. Coleman, et J. L. Koenig, *Theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials*. Wiley, 1982.
- [12] P. R. Griffiths, *JA de Haseth Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Wiley, New York, 1986.

- [13] D. I. Bower et W. F. Maddams, « *Vibrational Spectroscopy of Polymers Cambridge Univ* », *Press, Cambridge*, 1989.
- [14] N. P. Roeges, *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*. Wiley, 1994.
- [15] M. Taqiyeddine, « Etude et caractérisation d'électrolytes a base de liquide ioniques dicationiques. », Université Ibn Khaldoun de Tiaret.
- [16] [Thèse de Mustapha]
- [17] T. Moumene *et al.*, « Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationicimidazolium ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, p. 86–92, 2014.
- [18] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, et S. Bresson, « Study of imidazoliumdicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, p. 179–186, 2015.
- [19] S. Bresson, M. El Marssi, et B. Khelifa, « Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides », *Chemistry and physics of lipids*, vol. 134, n° 2, p. 119–129, 2005.
- [20] F. Shirini, N. G. Khaligh, et S. Akbari-Dadamahaleh, « Preparation, characterization and use of 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen hydrogénosulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 365, p. 15–23, 2012.
- [21] V. Emmanuel, B. Odile, et R. Céline, « FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture », *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, p. 1255–1259, 2015.
- [22] M. Tammer, « G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts », *Colloid & Polymer Science*, vol. 283, n° 2, p. 235–235, 2004.
- [23] T. Moumene *et al.*, « Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison

- between monocationic and dicationicimidazolium ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, p. 86–92, 2014.
- [24] T. Moumeneet *al.*, « Study of imidazoliumdicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, p. 179–186, 2015.
- [25] V. Emmanuel, B. Odile, et R. Céline, « FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture », *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, p. 1255–1259, 2015.
- [26] Y. Chakeret *al.*, « Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1113, p. 182–190, 2016.
- [27] F. Shirini, N. G. Khaligh, et S. Akbari-Dadamahaleh, « Preparation, characterization and use of 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 365, p. 15–23, 2012.
- [28] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, et A. Leipertz, « The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 42, p. 14153–14161, 2010.
- [29] J. M. Obliosca, S. D. Arco, et M. H. Huang, « Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids », *Journal of fluorescence*, vol. 17, n° 6, p. 613–618, 2007.

**CHAPITRE IV**  
**Etude des propriétés**  
**thermiques des**  
**nouveaux liquides**  
**ioniques et**  
**poly(liquide ionique)s**

## IV. 1. Introduction

Les progrès technologiques de ces dernières années ont permis un développement important de la calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC). De nouvelles techniques sont apparues ainsi que de nouvelles applications.

De façon générale, l'analyse thermique consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation linéaire de température avec le temps dans une atmosphère contrôlée. Cependant, on trouvera aussi des études en fonction du temps à température constante ou non. De nombreux domaines d'analyses sont ainsi couverts de façon non exhaustive, la calorimétrie, la thermogravimétrie ATG, le dilatomètre.... L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (de façon courante DSC Differential Scanning Calorimetry) se rapportent à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur.

Les domaines d'application de la DSC sont donc très variés : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude des solides non cristallins (verres, polymères et caoutchouc), étude du polymorphisme, étude des diagrammes de phases binaires et ternaires de produits minéraux et organiques, étude de la stabilité thermique des composés organiques, étude des réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation... De ce fait, la DSC est utilisée aussi bien par des chercheurs ou des techniciens des secteurs de la recherche et du développement ainsi que le contrôle qualité d'un grand nombre d'industries : chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, alimentaires, électroniques, minières, métallurgiques... [1].

La DSC, l'ATG et l'ATD sont des méthodes de caractérisations très utilisées dans le domaine des liquides ioniques pour étudier leurs propriétés thermiques [2-6].

Dans ce chapitre, nous allons faire une étude thermique pour les liquides ioniques le chlorure et hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium et les poly(liquide ionique)s , chlorure et hydrogénosulfate de poly(1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium).

## IV. 2. Descriptions des équipements utilisés pour l'analyse thermique

### IV. 2. 1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

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

- La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

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

#### IV. 2. 1. 1. Principe de la mesure

Cette technique permet de mesurer à pression constante de 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  $\Delta C_p$  de la capacité calorifique [9].

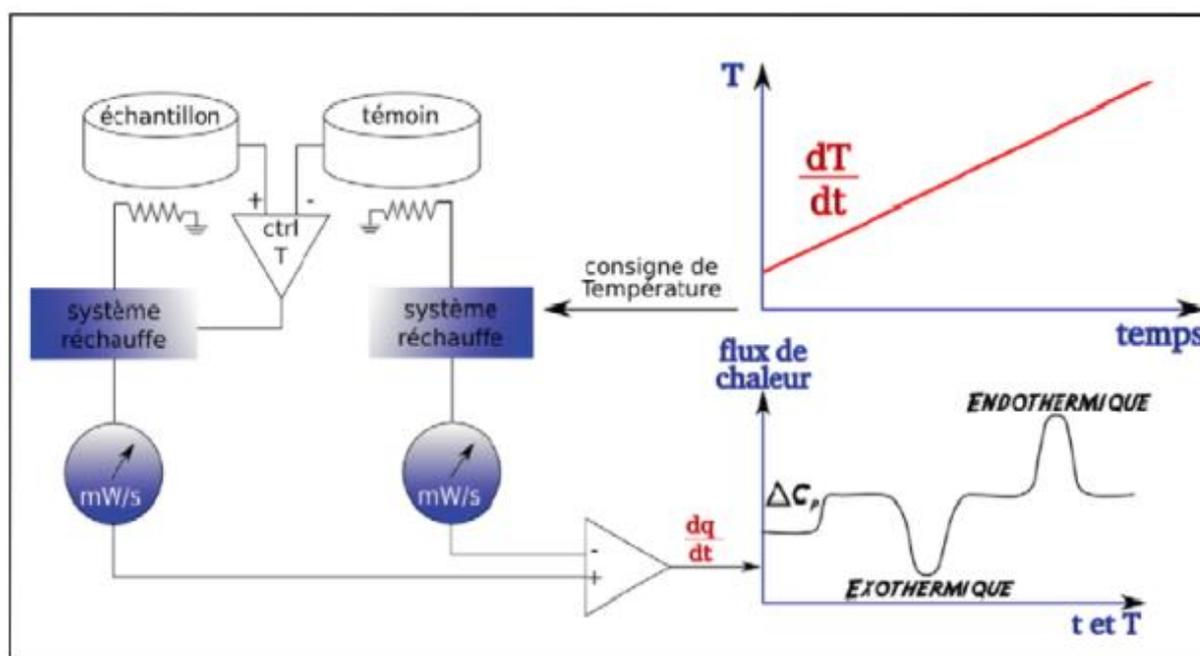
La DSC est une méthode qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation des réactions. C'est une méthode rapide pour la détection des phénomènes de décomposition. Elle permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes. Elle permet également d'analyser des produits liquides et solides. La DSC présente des limites car il n'est pas possible d'étudier des mélanges dynamiques et de plus la quantité mise en jeu lors de l'analyse est très faible (on parle de microcalorimétrie) [9].

On distingue deux types de DSC :

- La DSC à flux de chaleur,

- La DSC à pouvoir de compensation.

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui compare le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites “classiques” par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique. Il peut fonctionner en mode chauffage comme en mode refroidissement. Le mode isotherme est également possible. La méthode DSC est souvent couplée à l’ATD. En effet, ces deux méthodes sont semblables en de nombreux points. On mesure la différence de température entre deux cellules, l’une contenant un échantillon et l’autre une référence.



**Fig. IV. 1.** Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC) [9]

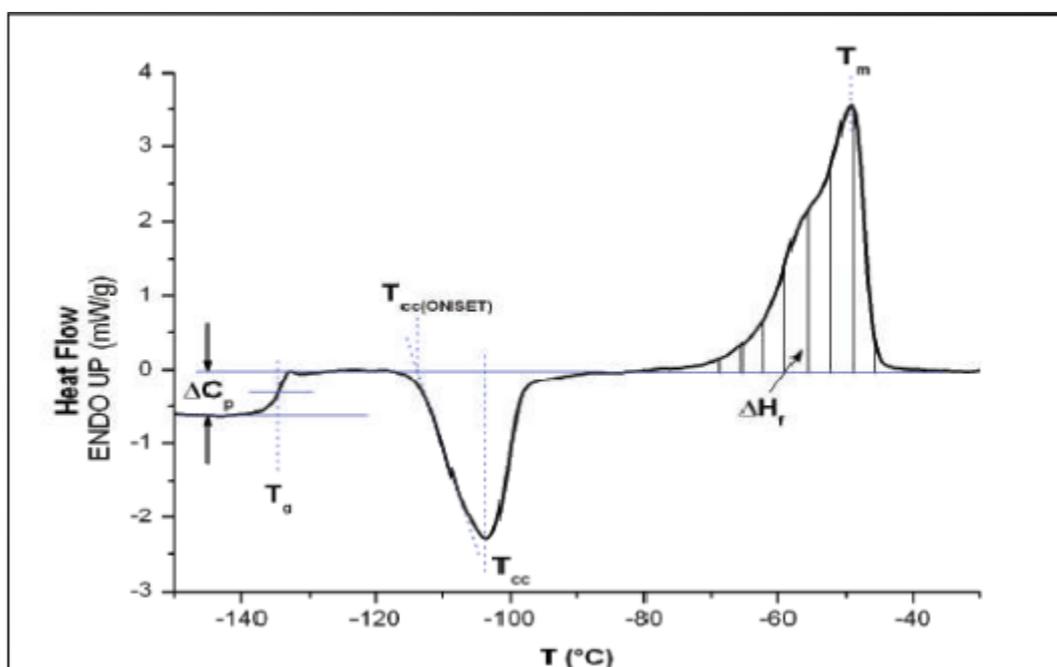
#### IV. 2. 1. 2. La DSC à flux de chaleur

Pour cette méthode (mise au point par Du Pont de Nemours-Mettler), l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique.

Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

Dans cette méthode (initialement inventée par Perkin Elmer), l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents, mais dans la même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de calories. La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire.

Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, selon qu'elle est endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.



**Fig. IV. 2.** Détermination des températures de transition, des enthalpies de fusion et cristallisation dans un thermogramme DSC

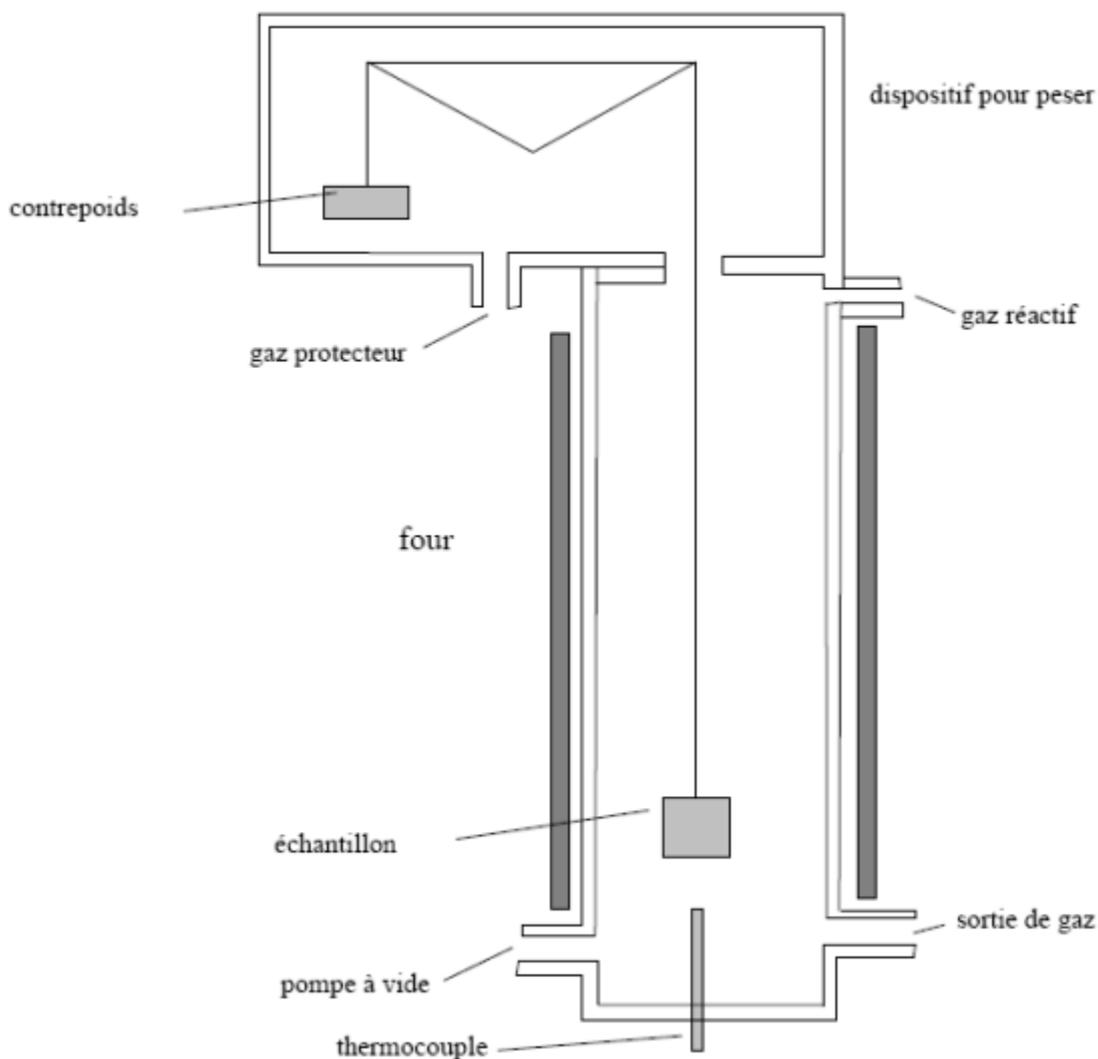
## IV. 2. 2. L'Analyse Thermogravimétrique ATG

### IV. 2. 2. 1. Principe de l'ATG

L'ATG permet de mesurer la variation de masse par rapport aux changements de température. La courbe de la perte de poids mesuré donne des informations sur :

- Changements dans la composition de l'échantillon
- La stabilité thermique
- Paramètres cinétiques des réactions chimiques dans l'échantillon

Une courbe dérivée de perte de poids peut être utilisée pour indiquer le moment où la perte de poids est la plus apparente.



**Fig. IV. 3.** Principe du dispositif expérimental ATG

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes). Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement une des solutions suivantes : on l'entoure d'un fil de platine ; on le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'« hameçon ») ; on le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspenste.

À la place de la suspenste, on peut utiliser une « canne ATD » : il s'agit d'un module d'analyse thermo différentielle de petite taille qui remplace la suspenste. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD (ou TG-DTA en anglais).

Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

### **IV. 3. Etude des diagrammes en DSC, ATG, DTG et spectrométrie de masse des nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)s**

#### **IV. 3. 1. Conditions expérimentales**

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle (NETZSCH DSC 204 F1) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5°C/min, en effectuant deux cycles de chauffe et de refroidissement pour éliminer les traces d'eau et de solvant dans une plage de température de (-100 jusqu'à 200°C) sous Argon. La procédure expérimentale est la suivante :

On refroidit de 25°C à -100°C, en laissant l'échantillon à cette température pendant 5 minutes, puis, on chauffe de -100°C à 120°C. On refroidit de 120°C à -100°C en laissant l'échantillon à cette température pendant 5 minutes et au final, on réchauffe de -100°C à 200°C. Les mesures de l'ATG, la DTG et l'analyse des gaz échappés pendant l'expérience ont été faites avec un appareil de type (NETZSCH STA 449 C (ATG-DSC) (20°C à 1500°C) couplé à un spectromètre de masse pour analyser les gaz, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min dans une plage de température de 20°C jusqu'à 400°C sous Argon.

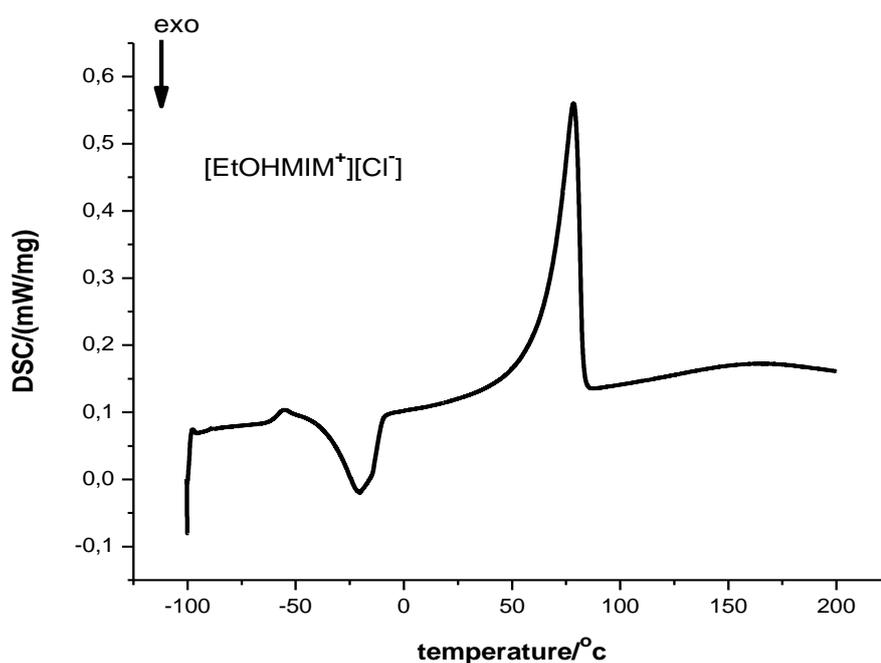
*1<sup>ère</sup> Partie : Etude thermique du chlorure, du hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et du chlorure, 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium*

### IV. 3. 2. Thermogrammes de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

#### IV. 3. 2. 1 Thermogramme en DSC

On observe sur le thermogramme du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, deux pics : un pic endothermique et un pic exothermique. On note également un changement de la ligne de base avant le pic de cristallisation, traduisant une transition vitreuse pour notre échantillon (**Fig IV. 4**) [14-17]. On mesure sur le thermogramme les valeurs suivantes pour :

- La température de la transition vitreuse :  $T_g = -61^\circ\text{C}$
- La température de cristallisation :  $T_C = -20^\circ\text{C}$
- La température de fusion :  $T_F = 78^\circ\text{C}$  (voir Tableau IV.1)

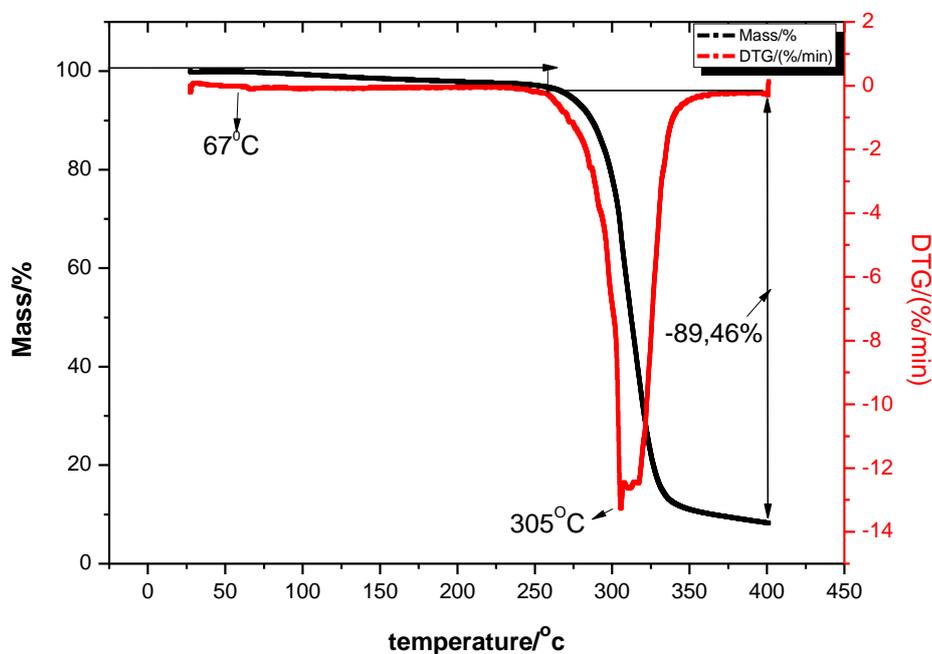


**Fig. IV. 4.** Thermogramme de DSC de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

#### IV. 3. 2. 2. Thermogramme en DTG. (Stabilité thermique)

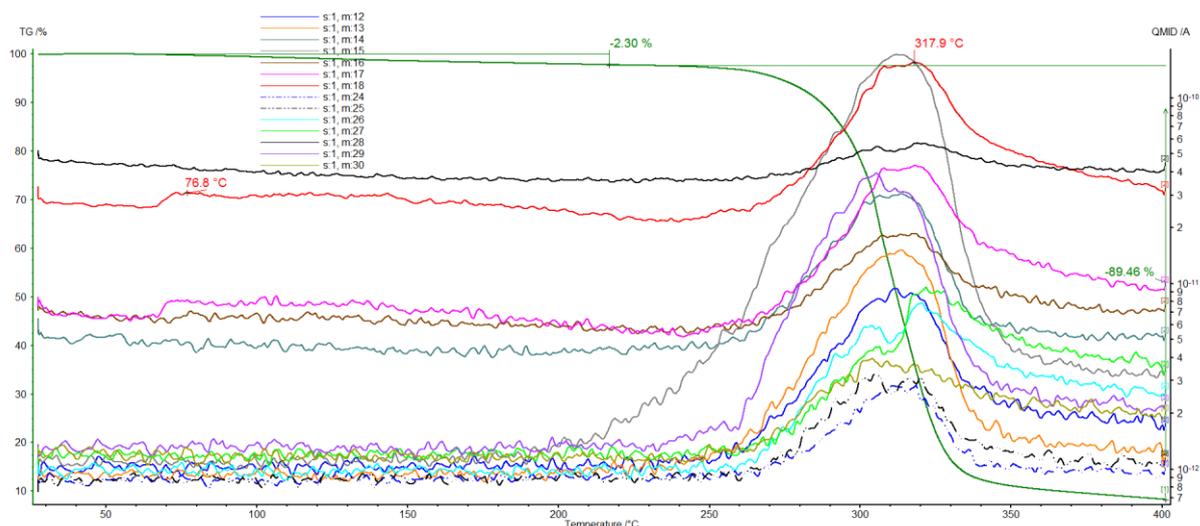
Le thermogramme de la (**Fig. IV. 5**) montre que le liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] est stable à une température inférieure à 250°C et a commencé à perdre la masse à partir de

67°C en deux étapes. Entre 67°C et 250°C, on observe une faible perte de masse de 2,3%, puis une seconde perte de masse beaucoup plus importante entre 250°C et 350°C de l'ordre de 89,5%. La décomposition complète de notre échantillon s'effectue alors vers 309°C [10,18].



**Fig. IV. 5.** Diagramme DTG de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

Sur le diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] (**Fig. IV. 6**), on observe un premier dégazage à environ 78,5°C pour  $m/z=17$  et  $18$ , soient pour OH et H<sub>2</sub>O correspondant à la perte de masse de 2,3%. La seconde perte de masse beaucoup plus importante concerne un grand nombre de molécules dont les principales concernent les  $m/z=15$ ,  $16$  et  $18$ ,  $m/z=15$  correspondant au dégazage de CH<sub>3</sub>.



**Fig. IV. 6.** Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$

**Tableau. IV. 1.** Les propriétés thermiques de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ .  $T_g$  = température transition vitreuse,  $T_c$  = température de cristallisation,  $T_f$  = température de fusion,  $T_d$  = température de dégradation,  $T_{dT}$  = la température de dégradation totale de l'échantillon.

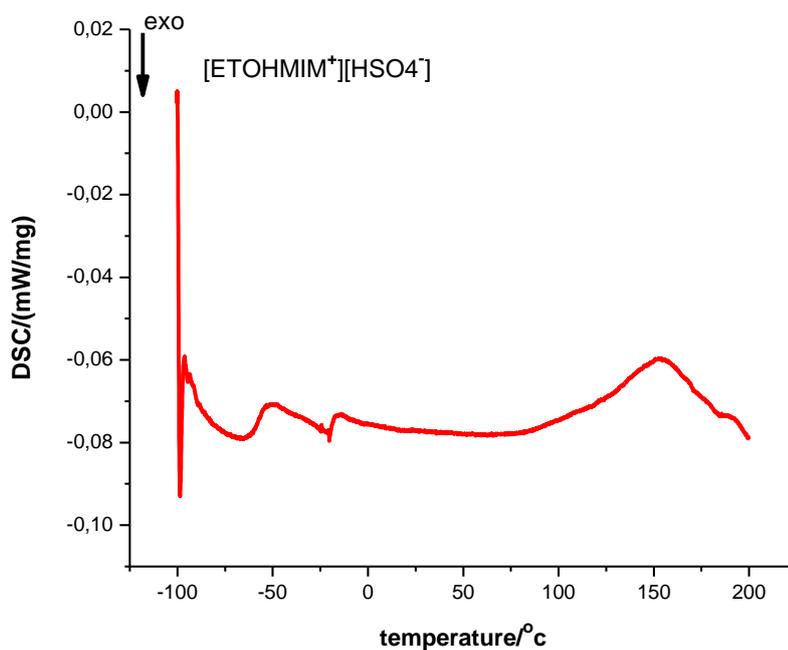
| Liquide ionique                   | $T_{\text{start}}$<br>(°C) | $T_{\text{offset}}$<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) | $T_c$<br>(°C) | $T_f$<br>(°C) | $T_d$<br>(°C) | $T_{dT}$<br>(°C) |
|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ | 30                         | 342                         | -61           | -20           | 78            | 250           | 305              |

### IV. 3. 3. Thermogrammes de $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$

#### IV. 3. 3. 1. Thermogramme en DSC

On observe sur le thermogramme du hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, deux pics : un pic endothermique et un pic exothermique. On note également un changement de la ligne de base avant le pic de cristallisation, traduisant une transition vitreuse pour notre échantillon (**Fig IV.7**) [14-17]. On mesure sur le thermogramme les valeurs suivantes pour :

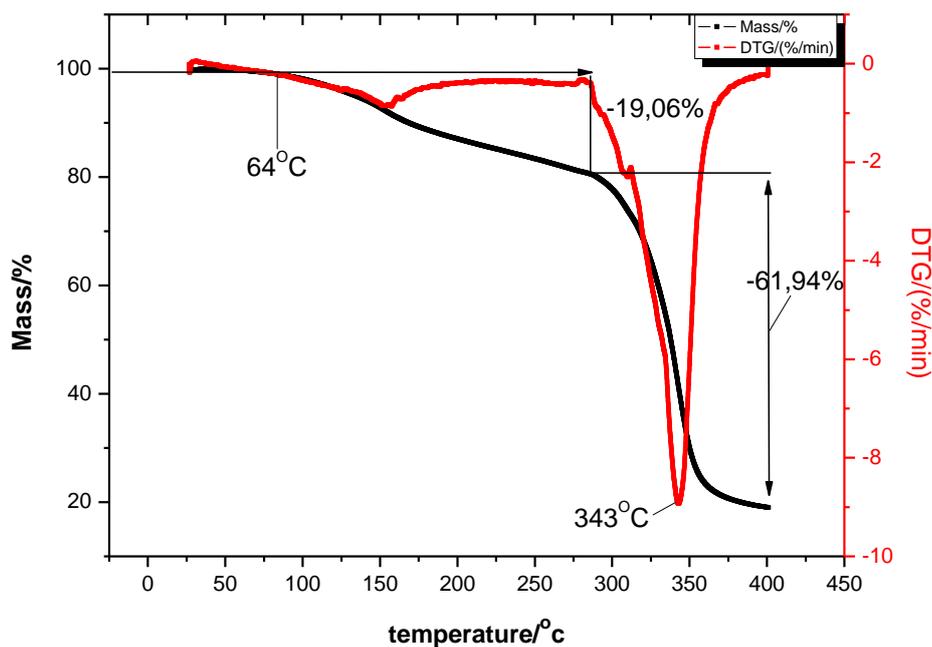
- La température de la transition vitreuse :  $T_g = -62^\circ\text{C}$
- La température de cristallisation :  $T_c = -21^\circ\text{C}$
- La température de fusion :  $T_f = 158^\circ\text{C}$  (voir Tableau IV.2)



**Fig. IV. 7.** Thermogramme de DSC de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]

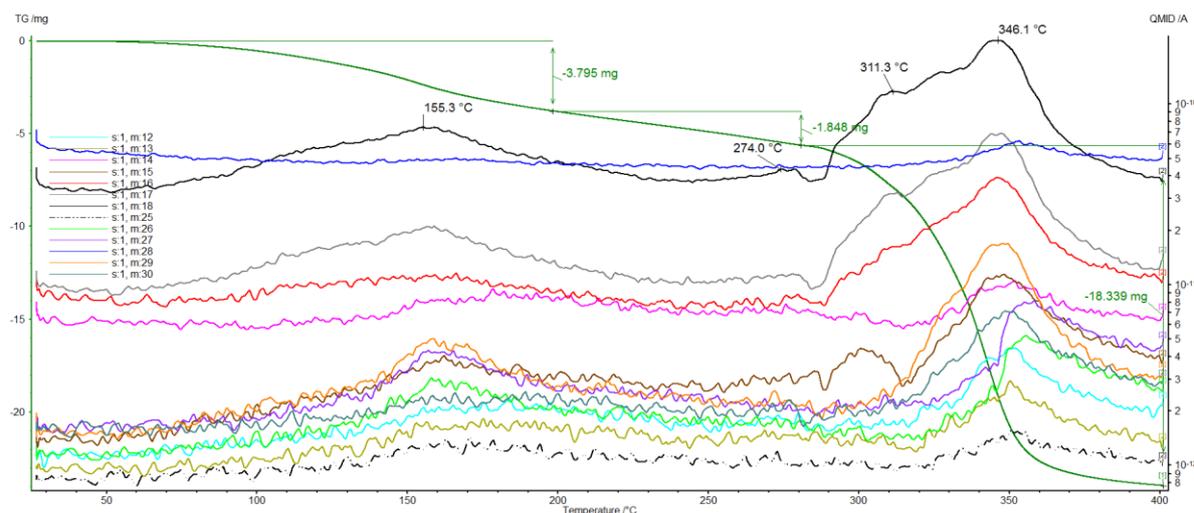
#### IV. 3. 3. 2. Thermogramme en DTG (stabilité thermique)

Le thermogramme de la (**Fig. IV.8**) montre que la liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] est stable à une température inférieure à 64 °C et a commencé à perdre la masse à partir de 67 °C en deux étapes. Entre 67°C et 275°C, on observe une perte de masse de 19,1% plus importante que dans le cas du liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], puis une seconde perte de masse plus importante entre 275°C et 375°C de l'ordre de 62,0%. La décomposition complète de notre échantillon s'effectue alors vers 342°C [10,18].



**Fig. IV. 8.** Diagramme DTG de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]

Sur le diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (Fig IV.9.), on observe deux dégazages à environ 156,0°C et 274,0°C pour  $m/z=17$  et  $18$ , soient pour OH et H<sub>2</sub>O correspondant à la perte de masse de 19,1%. La troisième perte de masse plus importante concerne un grand nombre de molécules dont les principales concernent les  $m/z=15$ ,  $16$  et  $18$ ,  $m/z=15$  correspondant au dégazage de CH<sub>3</sub>. Cette dernière perte se fait également en deux étapes : une vers 311°C et l'autre vers 346,0°C.



**Fig. IV. 9.** Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$

**Tableau IV. 2.** Les propriétés thermiques de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ .  $T_g$  = température transition vitreuse,  $T_c$  = température de cristallisation,  $T_f$  = température de fusion,  $T_d$  = température de dégradation,  $T_{dT}$  = la température de dégradation de l'échantillon.

| Liquide ionique                      | $T_{\text{start}}$ (°C) | $T_{\text{offset}}$ (°C) | $T_g$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) | $T_d$ (°C) | $T_{dT}$ (°C) |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|---------------|
| $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ | 30                      | 309                      | -62        | -21        | 153        | 275        | 343           |

#### IV. 3. 4. Comparaison des propriétés thermiques des liquides ioniques $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ et $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$

On observe sur les thermogrammes en DSC un comportement similaire entre les deux liquides ioniques 3 phases de transition : transition vitreuse, puis une cristallisation et enfin une fusion. Néanmoins, on observe des différences au niveau des températures de fusion, de dégradation et de dégradation totale comme on peut le constater sur le (Tableau. IV. 3)

**Tableau. IV. 3.** Comparaison du comportement thermique entre les deux liquides ioniques

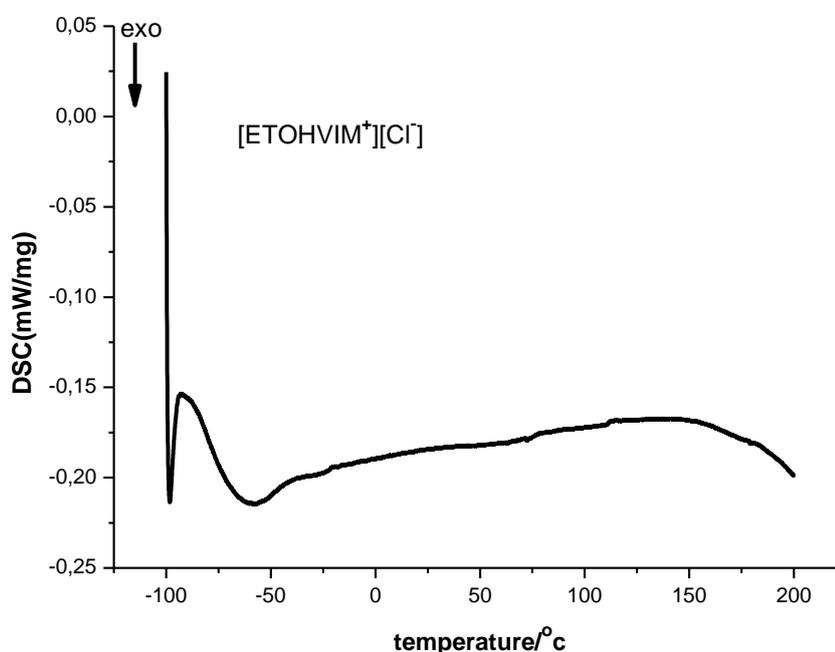
| Liquides ioniques                    | $T_g$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_f$ (°C) | $T_d$ (°C) | $T_{dT}$ (°C) |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|---------------|
| $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$    | - 61       | - 20       | 78         | 250        | 305           |
| $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ | - 62       | - 21       | 153        | 275        | 343           |

On remarque que plus l'anion est important en poids moléculaire plus les températures de fusion et de dégradation sont importantes. Au niveau de la température de dégradation totale, la différence de température semble moins marquée.

#### IV. 3. 4. Thermogrammes de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>].

##### IV. 3. 4. 1. Thermogramme en DSC

Sur le thermogramme (**Fig IV.10**), on observe un pic endothermique à un onset 64.3°C qui est observé dans la phase de chauffage qui correspond à la fusion et on note également un changement de la ligne de base avant le pic de cristallisation, traduisant une transition vitreuse  $T_g = -30^\circ\text{C}$  pour notre échantillon du ([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) (Tableau .IV.4) [21-23] .

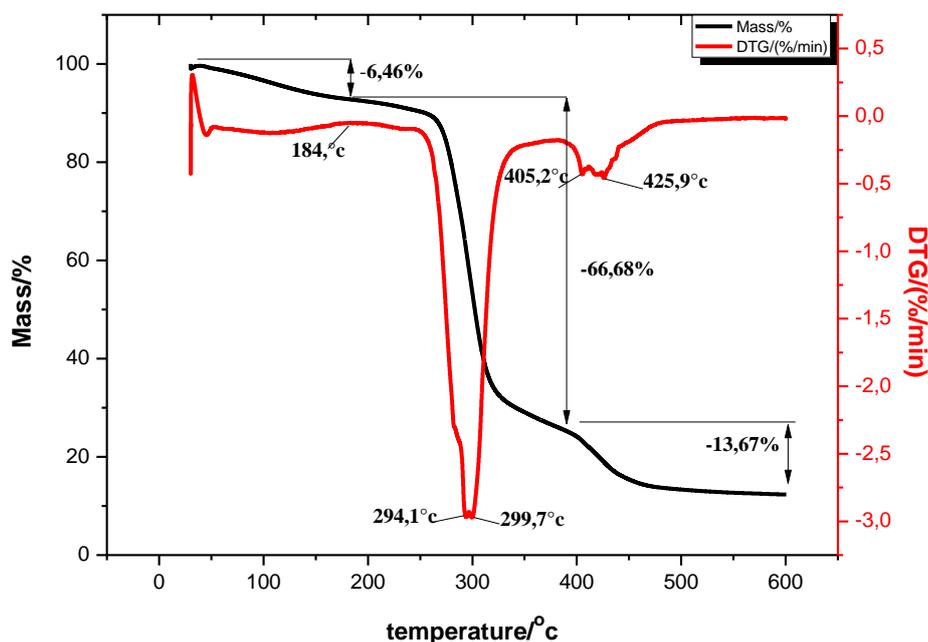


**Fig. IV. 10.** Thermogramme de DSC de liquide ionique de [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

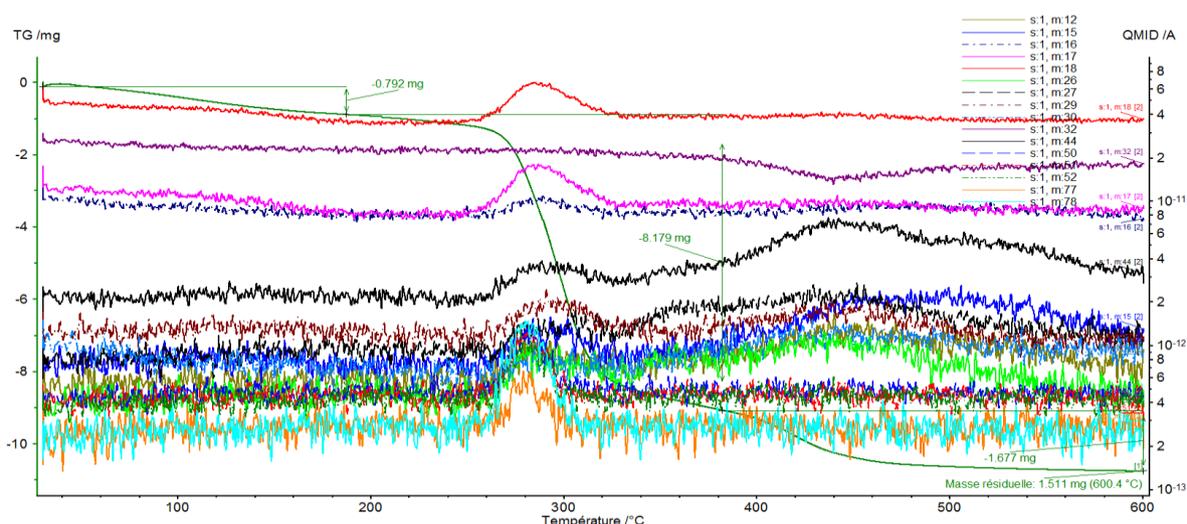
##### IV. 3. 4. 2. Thermogramme en DTG

À partir des courbes ATG et DTG (**Fig. IV.11**), [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] est stable en dessous de 50°C. La perte de masse commence à 50°C et se fait en deux étapes entre 20°C et 400°C. La première étape s'accompagne à partir de 50°C d'une perte de masse de 6,46% et se termine à une température de 184 °C correspondant peut-être aux dégazages des solvants (courbe de spectrométrie de masse (**Fig. IV. 12**)) [22-26]. Ensuite, on observe une perte de

masse beaucoup plus importante de l'ordre de 66,7% correspondant aux rapports de masse avec le nombre de protons  $m/z$  égaux à 17, 18, 29, 44, 77 et 78 avec une température de dégazage vers 300°C. Pour  $m/z = 17$  et 18, on peut les identifier aux groupements OH et H<sub>2</sub>O gazeux. En ce qui concerne les autres, ils correspondent au début de la dégradation du cycle et des chaînes alkyles. Et enfin, on observe un nouveau pic vers 410°C avec une perte de masse de 13,7% correspondant aux  $m/z = 15, 26$  et 44 symbolisant la dégradation du cycle imidazolium et des chaînes alkyles.



**Fig. IV. 11.** Diagramme d'ATG, DTG de liquide ionique [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



**Fig. IV. 12.** Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$

**Tableau. IV. 4.** Les propriétés thermiques de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ .  $T_g$  = température de transition vitreuse,  $T_C$  = température de cristallisation,  $T_F$  = température de fusion

| Liquide ionique                      | $T_{\text{start}}$<br>(°C) | $T_{\text{offset}}$<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) | $T_f$<br>(°C) | $T_d$<br>(°C) | $T_{dR}$<br>(°C) |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ | 30                         | 309                         | -30           | 64            | 275.1         | 405              |

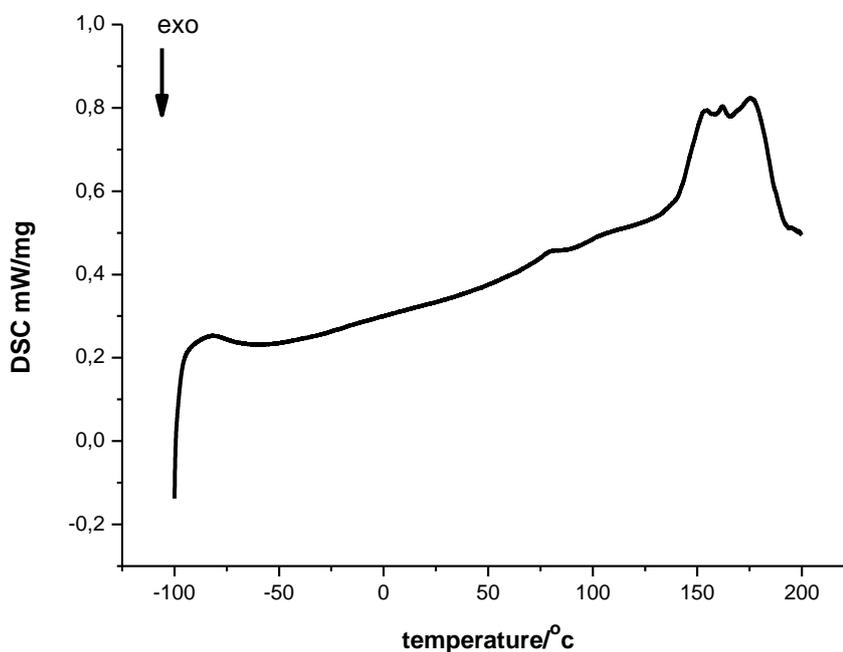
*2<sup>de</sup> Partie : Etude thermique des poly(liquide ionique)s : poly(chlorure et hydrogénosulfate de 1- (hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium)*

### IV. 3. 5. Thermogrammes de poly( $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ ).

#### IV. 3. 5. 1 Thermogramme en DSC

Pour le poly $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ , on observe sur la (**Fig. IV. 13**) le même phénomène que dans du liquide ionique  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  mais avec une température de transition vitreuse bien différente  $T_g = 82$  °C (contre  $T_g = -30$ °C) et un pic large endothermique autour de  $165$ °C composé de 3 pics de fusion correspondant aux températures suivantes :  $T_{F1} = 154$ °C,  $T_{F2} = 166$ °C et  $T_{F3} = 176$ °C Voir tableau IV.5. Le fait d'avoir trois composantes pour le pic endothermique nous conduit à penser que dans notre échantillon, il coexiste en phase cristalline des polymères de longueurs différentes. Ce phénomène ne se retrouve pas dans le

cas de la transition vitreuse puisque nous observons qu'une température vitreuse pour notre échantillon [21-23].



**Fig. IV. 13.** Thermogramme de DSC de poly(liquide ionique) de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>])

#### IV. 3. 5. 2. Stabilité thermique

A partir des (Figs. IV.14 et IV.15) représentant respectivement les diagramme d'ATG, DTG et de spectrométrie de masse des gaz échappés pendant le chauffage du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]), on note une première perte de masse aux alentours de 94°C de l'ordre de 13,5% correspondant à  $m/z = 17$  et  $18$  que l'on peut identifier à OH et H<sub>2</sub>O. Ainsi, on peut noter que le poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) obtenu est hydrophile. La deuxième étape commence à 182°C et se termine à environ 390°C avec une perte de 66,68% centrée autour de la température de 285°C avec des rapports  $m/z$  égaux à 15, 17, 18, 26, 29, 44, 50, 51, 77 et 78 correspondant à la libération de CH<sub>3</sub>, OH et H<sub>2</sub>O, à la dégradation du cycle et des chaînes alkyles. On observe une dernière perte d'environ 11,6% entre 349 et 600 ° C pour  $m/z = 15$ , 27, 44, 50 correspondant à la fin de la dégradation totale du cycle et des chaînes alkyles [22-26].

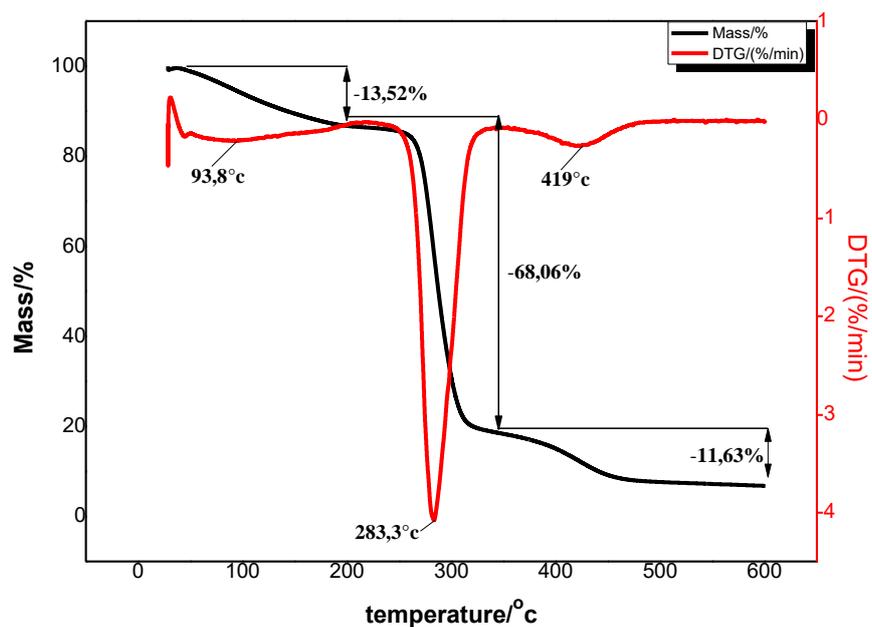


Fig. IV. 14. Diagramme d'ATG, DTG du poly([EtOHIVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>])

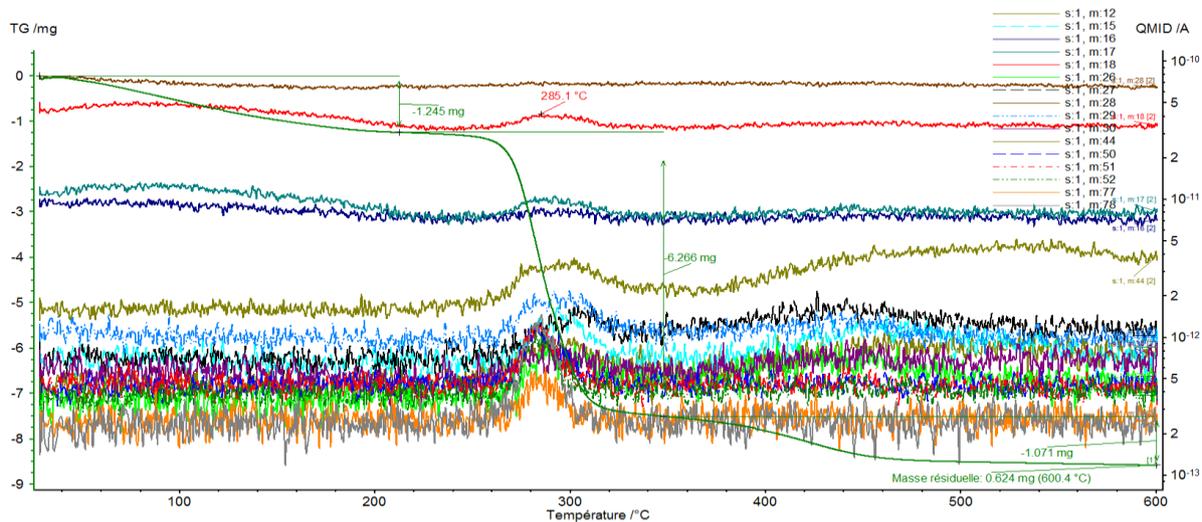


Fig. IV. 15. Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés du poly(liquide ionique) poly([EtOHIVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>])

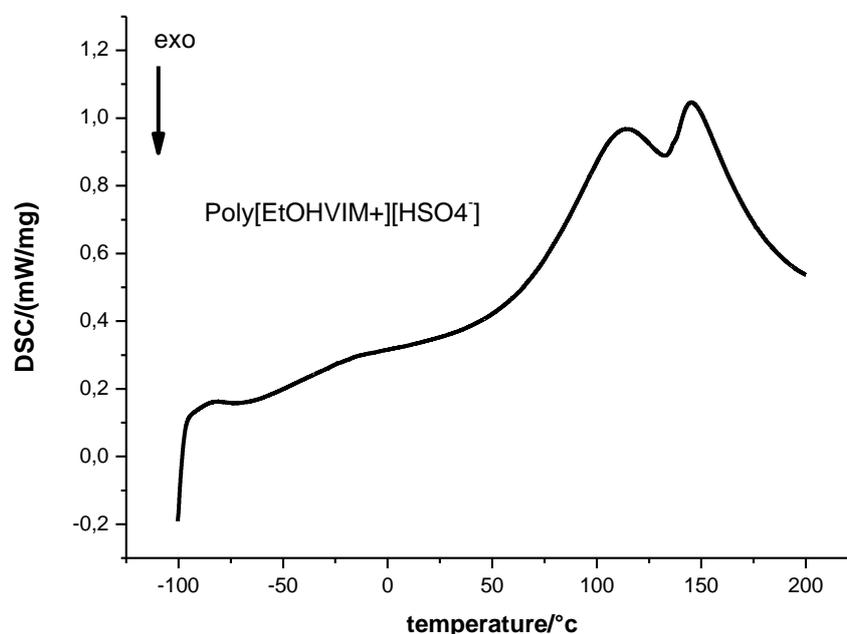
**Tableau. IV. 5.** Les propriétés thermiques de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) T<sub>g</sub> = température transition vitreuse, T<sub>C</sub> = température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion

| Poly(Liquide ionique)                           | T <sub>start</sub><br>(°C) | T <sub>offset</sub><br>(°C) | T <sub>g</sub><br>(°C) | T <sub>f</sub><br>(°C) | T <sub>d</sub><br>(°C) | T <sub>dT</sub><br>(°C) |
|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]) | 30                         | 309                         | 82°                    | 154                    | 283                    | 419                     |

### IV. 3. 6. Thermogrammes de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]).

#### IV. 3. 6. 1 Thermogramme en DSC

Pour le poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]), on observe sur la (**Fig. IV.16**) une température vitreuse de l'ordre T<sub>g</sub> = -25°C qui est plus basse que celle observée dans le cas du poly(liquide ionique) poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) (T<sub>g</sub> = 82°C). Un pic endothermique autour de 114°C à l'évaporation de l'eau et un pic endothermique concernant la température de fusion à T<sub>F</sub> = 145°C de notre échantillon Voir (tableau IV.6) [21-23].



**Fig. IV. 16.** Thermogramme de DSC de liquide ionique de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])

### IV. 3. 6. 2. Stabilité thermique

À partir des (Figs. IV. 17 et IV. 18) représentant respectivement les diagramme d'ATG, DTG et de spectrométrie de masse des gaz échappés pendant le chauffage du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]), on note une première perte de masse aux alentours de 101.5°C de l'ordre 11,02% correspondant à  $m/z = 16, 17$  et  $18$  que l'on peut identifier à l'oxygène, OH et H<sub>2</sub>O. La deuxième étape commence à 200°C et se termine à environ 400°C avec une perte de 48,23%. Parmi les molécules correspondant à cette perte de masse, on constate 3 comportements différents en température. Pour deux  $m/z$  égaux à 15, 16, 17, 18, on observe deux pics de température de dégazage  $T_1 = 264,5^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 287,5^\circ\text{C}$ , correspondant à la libération de CH<sub>3</sub>, O, OH et H<sub>2</sub>O. Pour  $m/z = 24, 29, 48, 50, 51, 64, 77$  et  $78$ , on observe qu'un pic à la température de 288°C correspondant à la dégradation du cycle. Pour  $m/z = 44$ , on note un pic à  $T = 309^\circ\text{C}$  correspondant à la dégradation des chaînes alkyles. On remarque une dernière perte d'environ 5,7% entre 400 et 600 °C [22-26]. Comparativement au poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]), on note que le résidu à la fin de la dégradation est plus important pour le cas de l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> que dans le cas du Cl<sup>-</sup> : résidu HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 35,06 % contre résidu Cl<sup>-</sup> = 6,79 %, ce qui correspond à un rapport entre les deux résidus de 5,2 alors que le rapport des masses molaires entre les anions est de 2,7. Il semblerait donc que d'une part dans le cas du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) le résidu serait composé principalement de l'anion Cl<sup>-</sup> alors que pour poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) il resterait à 600°C l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> avec d'autres molécules dont on ne connaît pas la composition. D'autre part, on remarque également que la température de dégradation totale a augmenté avec l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> : on est passé de de 419°C à 600°C.

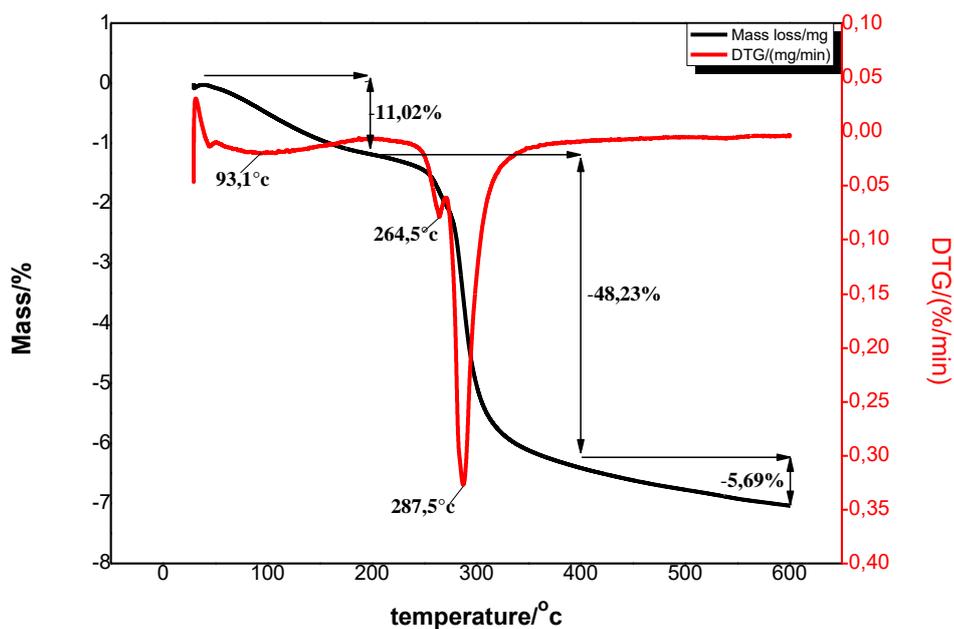


Fig. IV. 17. Diagramme d'ATG, DTG du poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])

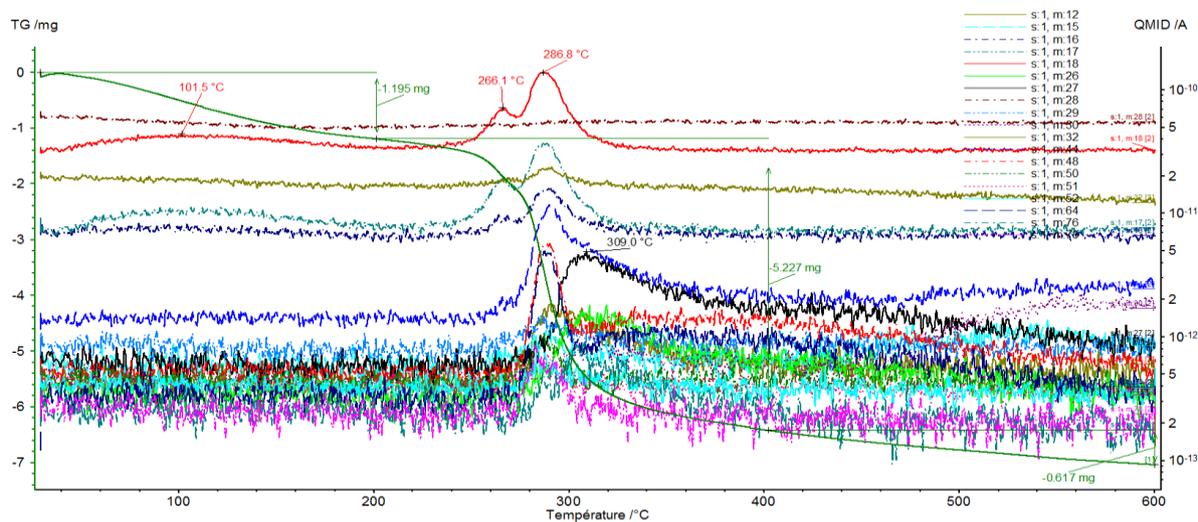


Fig. IV. 18. Diagramme de spectrométrie de masse des gaz échappés de liquide ionique poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])

**Tableau. IV. 6.** Les propriétés thermiques de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) T<sub>g</sub> = température de transition vitreuse, T<sub>C</sub> = température de cristallisation, T<sub>F</sub> = température de fusion

| Poly(Liquide ionique)                                         | T <sub>start</sub><br>(°C) | T <sub>offset</sub><br>(°C) | T <sub>g</sub><br>(°C) | T <sub>f</sub><br>(°C) | T <sub>d</sub><br>(°C) | T <sub>dT</sub><br>(°C) |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| poly([EtOHVIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]) | 30                         | 309                         | -25                    | 144.9                  | 287                    | 600                     |

#### IV. 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement thermiques de 3 nouveaux liquides ioniques et de deux poly(liquide ionique)s à base d'imidazolium en fonction de deux types d'anions utilisés HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Dans la première partie, nous avons pu observer que les températures vitreuses entre [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] étaient semblables, voisines -62°C, mais que les températures de fusion et de dégradation sont différentes. On observe entre ces deux liquides ioniques une augmentation de ces deux températures pour [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] : on passe de 64°C à 153°C pour la température de fusion et de 305°C à 353°C pour la température de dégradation totale.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'effet de la polymérisation sur le comportement thermique entre le liquide ionique [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et le poly(liquide ionique) poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]). On observe une augmentation des phases de transition : une fusion simplement pour le liquide ionique et une transition vitreuse plus une fusion pour le cas du poly(liquide ionique) avec une température vitreuse importante T<sub>g</sub> = 82°C. L'étude de la polymérisation du liquide ionique en fonction de l'anion a montré que le passage de l'anion Cl<sup>-</sup> à l'anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> a eu pour effet de diminuer de manière importante la température vitreuse (T<sub>g</sub> = -13°C contre 82°C avec Cl<sup>-</sup>) et d'augmenter la température de dégradation totale.

**Références bibliographiques**

- [1] J. Grenet et B. Legendre, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », *Technique de l'ingénieur, NTI-P1205*, 2010.
- [2] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, et J. L. Goldman, « Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, n° 5, p. 1687–1695, 1999.
- [3] T. C. Penna, L. F. Faria, J. R. Matos, et M. C. Ribeiro, « Pressure and temperature effects on intermolecular vibrational dynamics of ionic liquids », *The Journal of chemical physics*, vol. 138, n° 10, p. 104503, 2013.
- [4] B. Haddad, D. Villemin, et E. Belarbi, « Synthesis, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) Studies of N-methyl-N-propylpiperidiniumBis (trifluoromethylsulfonyl) imide », *Environ. Sci*, vol. 3, p. 312–319, 2012.
- [5] E. S. Sashina, D. A. Kashirskii, G. Janowska, et M. Zaborski, « Thermal properties of 1-alkyl-3-methylpyridinium halide-based ionic liquids », *ThermochimicaActa*, vol. 568, p. 185–188, 2013.
- [6] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *ThermochimicaActa*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [7] W. Hemminger et G. Höhne, *Calorimetry: fundamentals and practice*. Vch, 1984.
- [8] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, et F. J. Sempere, « DSC kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. Methodological considerations », *Polymer*, vol. 42, n° 12, p. 5343–5350, 2001.
- [9] A. S. Vince, « Etat de l'Art des Méthodes Expérimentales d'Analyse de Risque de l'Emballage Thermique », *Institut National de l'environnement industriel et des risques*, 2000.
- [10] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *ThermochimicaActa*, vol. 357, p. 97–102, 2000.

- [11] B. Yu, F. Zhou, C. Wang, et W. Liu, « A novel gel polymer electrolyte based on poly ionic liquid 1-ethyl 3-(2-methacryloyloxy ethyl) imidazolium iodide », *European polymer journal*, vol. 43, n° 6, p. 2699–2707, 2007.
- [12] A. Muhammad, M. A. Mutalib, C. D. Wilfred, T. Murugesan, et A. Shafeeq, « Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anions », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, n° 9, p. 1433–1438, 2008.
- [13] D. Mecerreyes, « Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 12, p. 1629–1648, 2011.
- [14] W. Xu, E. I. Cooper, et C. A. Angell, « Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 25, p. 6170–6178, 2003.
- [15] M. Hirao, H. Sugimoto, et H. Ohno, « Preparation of Novel Room-Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, n° 11, p. 4168–4172, 2000.
- [16] M. Yoshizawa et H. Ohno, « Anhydrous proton transport system based on zwitterionic liquid and HTFSI », *Chemical Communications*, n° 16, p. 1828–1829, 2004.
- [17] A. Farnicola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, et H. Ohno, « New Types of Brønsted Acid–Base Ionic Liquids-Based Membranes for Applications in PEMFCs », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 7, p. 1103–1107, 2007.
- [18] Y. Chakeret *al.*, « Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1113, p. 182–190, 2016.
- [19] M. Baitoul, H. Saint-Guirons, P. Xans, et P. Monge, « Etude par analyse thermique différentielle de mélanges diphasiques de polyéthylène basse densité et de polystyrène atactique », *European Polymer Journal*, vol. 17, n° 12, p. 1281–1287, 1981.
- [20] L. El Watiket *al.*, « Etude de la dégradation thermique du polystyrène choc ignifugé », *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 53, n° 1, p. 297–308, 1998.

- [21] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes, et T. Welton, « Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, n° 47, p. 20480–20495, 2013.
- [22] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *ThermochimicaActa*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
- [23] A. Fernández, J. S. Torrecilla, J. García, et F. Rodríguez, « Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids », *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, n° 5, p. 1979–1983, 2007.
- [24] B. HADDAD, T. MOUMENE, D. VILLEMIN, J.-F. LOHIER, et E.-H. BELARBI, « Bis-methyl imidazoliummethylidenebis (trifluoromethanesulfonyl) imide, crystal structure, thermal and dielectric studies », *Bulletin of Materials Science*, p. 1–5.
- [25] S. A. Forsyth *et al.*, « Functionalised ionic liquids: Synthesis of ionic liquids with tethered basic groups and their use in Heck and Knoevenagel reactions », *New Journal of Chemistry*, vol. 34, n° 4, p. 723–731, 2010.
- [26] D. R. MacFarlane et K. R. Seddon, « Ionic liquids—progress on the fundamental issues », *Australian journal of chemistry*, vol. 60, n° 1, p. 3–5, 2007.

# **CHAPITRE V**

**Etude des propriétés  
diélectriques des  
nouveaux liquides  
ioniques et  
poly(liquide ionique)s**

## V. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de liquides ioniques et poly(liquide ionique)s. Nous présenterons une analyse des propriétés diélectriques des matériaux synthétisés. Nous étudierons l'évolution de ces propriétés en fonction de la fréquence et de la température et nous discuterons des changements observés dans le comportement diélectrique à basse fréquence et des mécanismes de polarisation.

Pratiquement chaque liquide ou solide conducteur peut faire passer le courant quand une tension lui est appliquée, quand la tension est constante, le rapport de cette dernière au courant ( $V/I$ ) est connu comme résistance électrique du matériau, mais si cette tension appliquée est variable le rapport ( $V/I$ ) est connu comme étant l'impédance du matériau.

Dans beaucoup de matériaux, particulièrement ceux qui ne sont pas généralement considérés comme de bons conducteurs d'électricité, l'impédance varie avec la variation de la fréquence de la tension appliquée, ceci peut être dû à la structure physique du matériau ou à des processus chimiques ou à une combinaison des deux. Ainsi, si une mesure d'impédance est faite dans une gamme appropriée de fréquences, il est possible de relier les résultats aux propriétés physiques et chimiques du matériau [1-3].

La caractérisation des matériaux par cette méthode est devenue un outil courant d'analyse qui n'est pas destructive et qui peut être aisément répétée puisqu'elle est basée sur une mesure électrique simple, et qu'elle consiste à mesurer l'intensité et la phase du courant qui traverse un échantillon lorsqu'il est attaqué par une différence de potentiel, puis à mesurer l'impédance de l'échantillon et le déphasage (courant/potentiel), et cela pour différentes fréquences d'où le nom de spectroscopie d'impédance complexe ou spectroscopie diélectrique [4].

Le principe d'analyse est basé sur la modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par un circuit électrique linéaire composé de résistance/condensateur/inductance interconnectées entre elles, et qui traduisent le caractère résistif/capacitif/inductif du matériau. Cette modélisation par des circuits linéaires a pour but de simplifier l'interprétation des processus physico-chimiques des matériaux étudiés tels que l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques et diélectriques des solides ou liquides, et par conséquent sur la diffusion des porteurs de charge dans l'échantillon, ce qui peut être un outil d'analyse des processus dans différents domaines de recherche tels que l'électrochimie, le comportement anodique des métaux, le revêtement des métaux et leur corrosion, le transport de charges dans

les batteries, la diffusion et convection caractérisant des diélectriques et des composés, et récemment l'imagerie médicale basée sur la spectroscopie d'impédance [5].

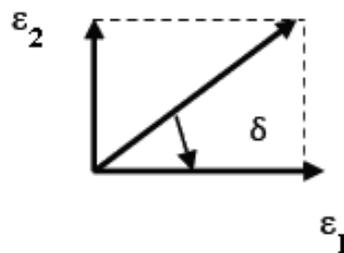
Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés diélectrique de ces nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ionique)s à base du cation imidazolium. La réponse en fréquence de nos échantillons sera interprétée à partir de modèles existants afin de déterminer les paramètres physiques tels la permittivité, le temps de relaxation et la conductivité.

## V. 2. Principe de la spectroscopie diélectrique

### V. 2. 1. Définition du facteur de pertes diélectriques ( $\tan\delta$ )

Le facteur de pertes diélectriques définit la quantité d'énergie électrique dissipée dans le matériau indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section). Il correspond au rapport entre les parties imaginaires et réelles de la permittivité diélectrique complexe. Il s'exprime donc par :

$$\tan\delta = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$$



**Fig. V. 1.** Tangente de l'angle de perte  $\tan\delta = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$

### V. 2. 2. Relaxations du type Debye

La permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter dans une direction donnée.

En s'inspirant des diélectriques liquides, Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation  $\tau$  et n'interagissent pas entre eux, la permittivité complexe  $\varepsilon^*$  en fonction de la fréquence suit la loi suivante [6]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)} \quad (1)$$

### V. 2. 3. Distribution des temps de relaxation

Dans le cas le cas général où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT

(Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

#### a) . Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)^{\alpha}} \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1(2)$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye.

#### b) Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+i\omega\tau]^{\beta}} \quad \text{avec } 0 < \beta \leq 1(3)$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

#### c) Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \quad \text{avec } 0 < \alpha \leq 1 \text{ et } \alpha\beta \leq 1(4)$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique,  $\alpha$  et  $\beta$  permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour  $\alpha=\beta=1$  on retrouve une réponse du type Debye [7].

### V. 2. 4. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [8]. Pour la théorie des bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [6]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. la conductivité est finalement déterminé par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ \frac{-E_a}{K_B T} \right] \text{Eq. (5)}$$

Avec  $\sigma_0$  une constante,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $K_B$  la constante de Boltzmann. Le tracé de  $\log \sigma$  en fonction de  $1/T$  est linéaire et le calcul de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation  $E_a$

### V. 2. 5. Loi de Vogel-Tamman-Fulcher

Ce type de comportement est souvent observé quand la température est supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du fait de la variation de volume libre dans le matériau. L'évolution de la conductivité en fonction de la température, obéissant à la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), est alors donnée par:

$$\sigma = \sigma_\infty \exp \left[ \frac{-B}{T-T_0} \right] \text{Eq. (6)}$$

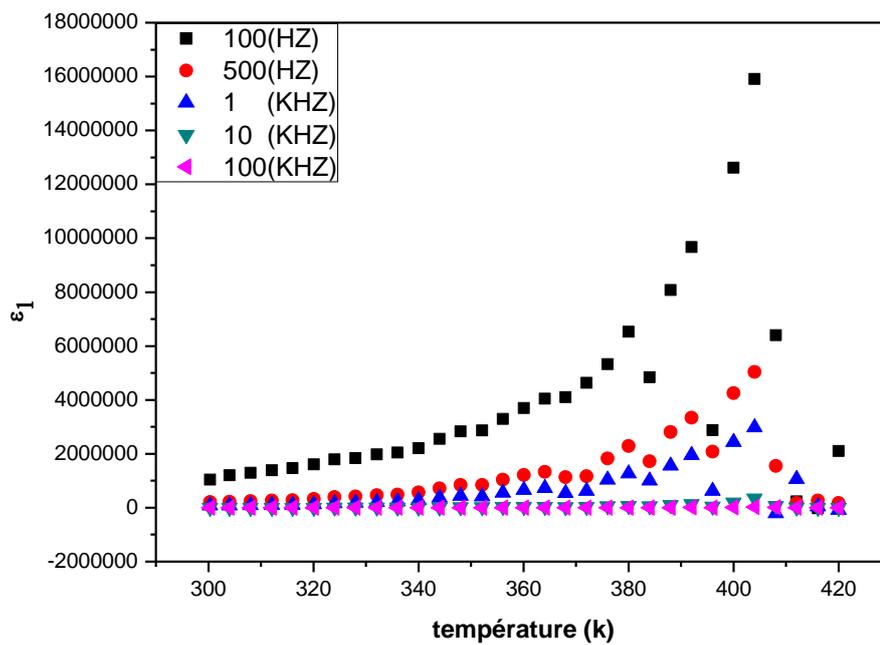
Où  $T_0$  est la température de Vogel au-dessus de laquelle la fraction de volume libre est non nulle. [9]

## V. 3. Dispositif expérimental

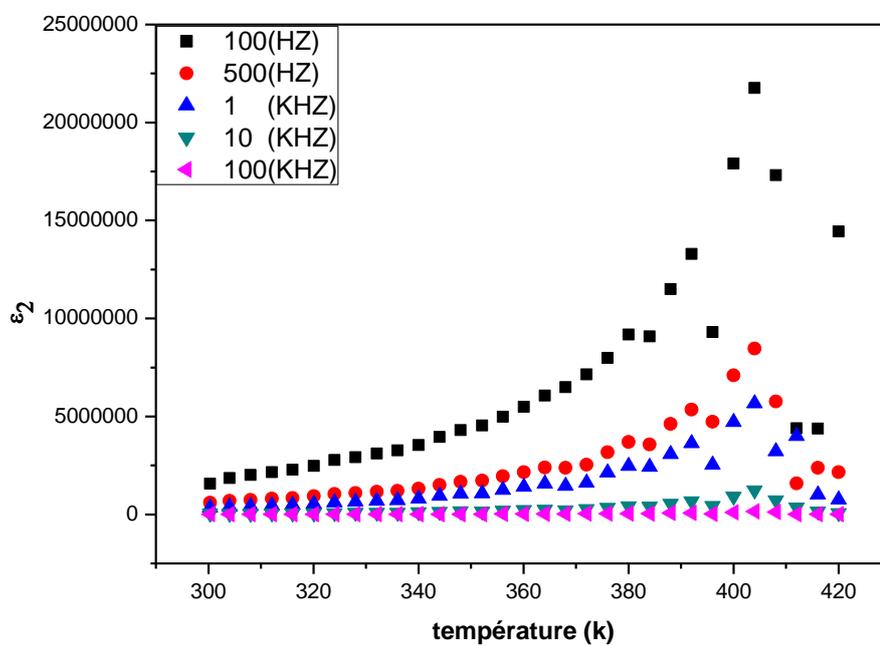
Les mesures diélectriques ont été réalisées dans une large gamme de fréquences (12 Hz à 200 KHz) et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de  $\epsilon_1$  (permittivité relative réelle), de  $\epsilon_2$  (permittivité relative imaginaire) qui représentent la permittivité complexe  $\epsilon^*$ . A partir de ces mesures, plusieurs modèles vont pouvoir être utilisés pour remonter aux caractéristiques diélectriques du matériau étudié.

### V. 3. 1. Cas du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium

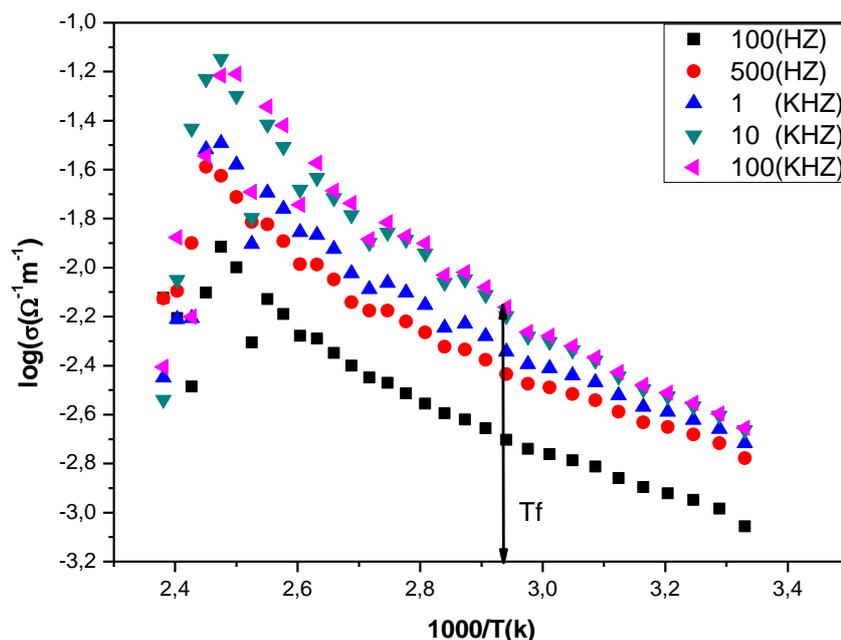
Les (Figs. V.2, V.3 et V.4) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation du logarithme de la conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}m^{-1}))$  en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.



**Fig. V. 2.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



**Fig. V. 3.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



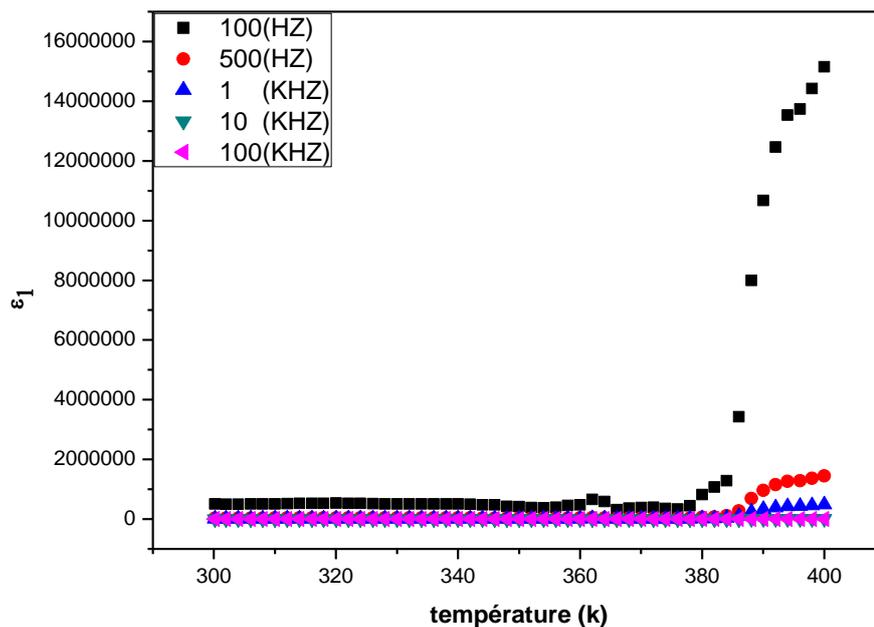
**Fig. V. 4.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

A partir des deux figures (**Fig. V. 2**) (**Fig. V. 3**), nous remarquons une augmentation importante de la permittivités relatives réelle, ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz après la température du début de fusion  $T_f$ . Cette augmentation est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

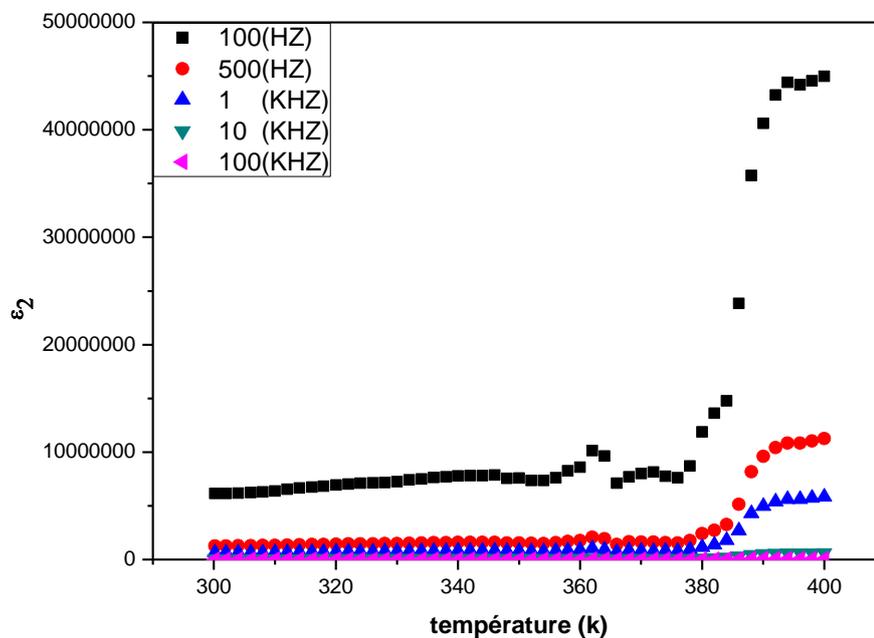
Nous remarquons aussi que la conductivité de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium pour les 5 fréquences, (**Fig. V. 4**), a été jugée très élevée entre la température ambiante et 400 k. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0,206 eV. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius, cette énergie est associée à la mobilité des ions.

### V. 3. 2. Cas du liquide ionique hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium

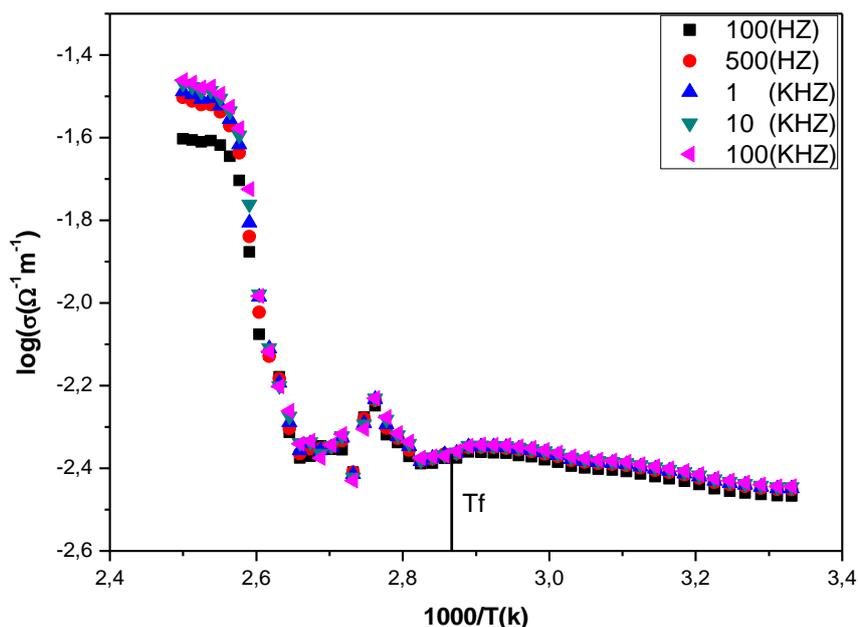
Les (**Figs. V. 5**, **V. 6** et **V.7**) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation du logarithme de la conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}m^{-1}))$  en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.



**Fig. V. 5.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences.  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$



**Fig. V. 6.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences.  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$



**Fig. V. 7.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences.  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$

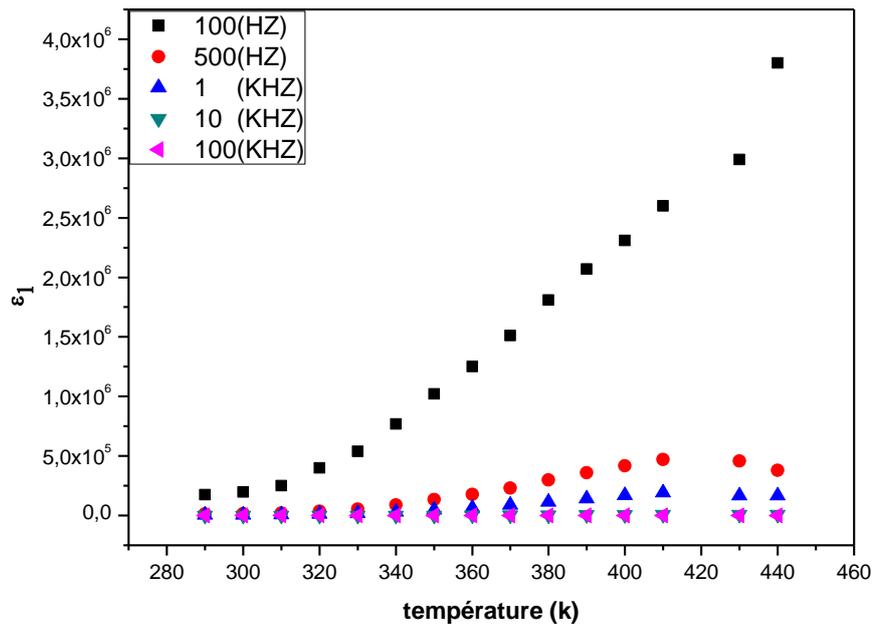
À partir des deux figures, (Figs. V. 5 et V. 6), nous remarquons une augmentation des permittivités relatives réelle ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz après la température du (début de fusion)  $T_f$  (64 °C). Cette augmentation est différente suivant la valeur de la fréquence :

Ainsi, on observe que c'est à basse fréquence que les augmentations de la permittivité sont les plus importantes à partir de la température de fusion de notre échantillon. Cette augmentation est associée à l'apparition du phénomène de polarisation des électrodes.

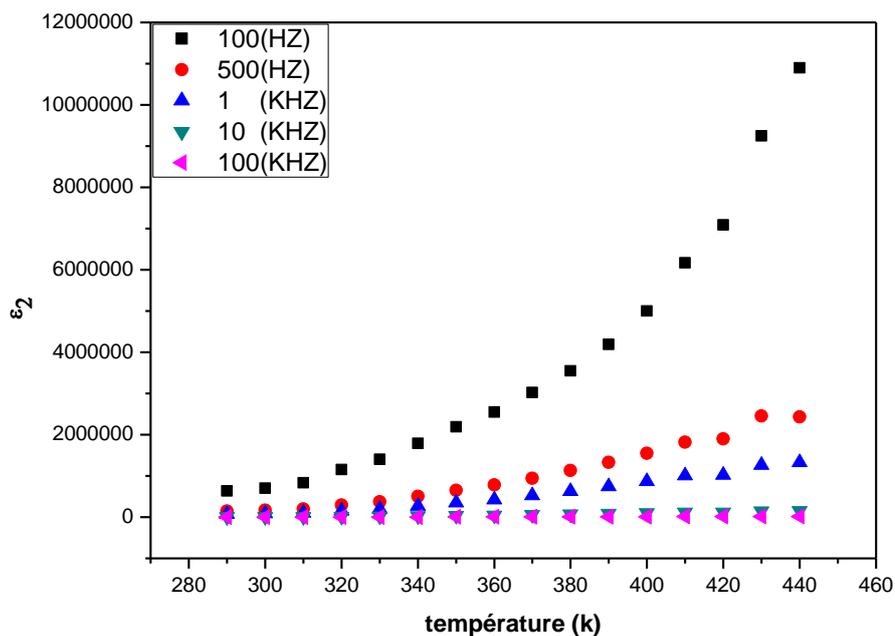
D'autre part, nous remarquons que contrairement à la permittivité, la conductivité du hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium augmente dans les mêmes proportions pour les 4 fréquences 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz et de manière un peu faible pour la fréquence à 100 Hz, au voisinage de la température de fusion (Fig. V. 7). On note que cette augmentation est très élevée entre la température ambiante et 400 K, L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0,049 eV. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius Cette énergie est associée à la mobilité des ions.

### V. 3. 3. Cas du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium: [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

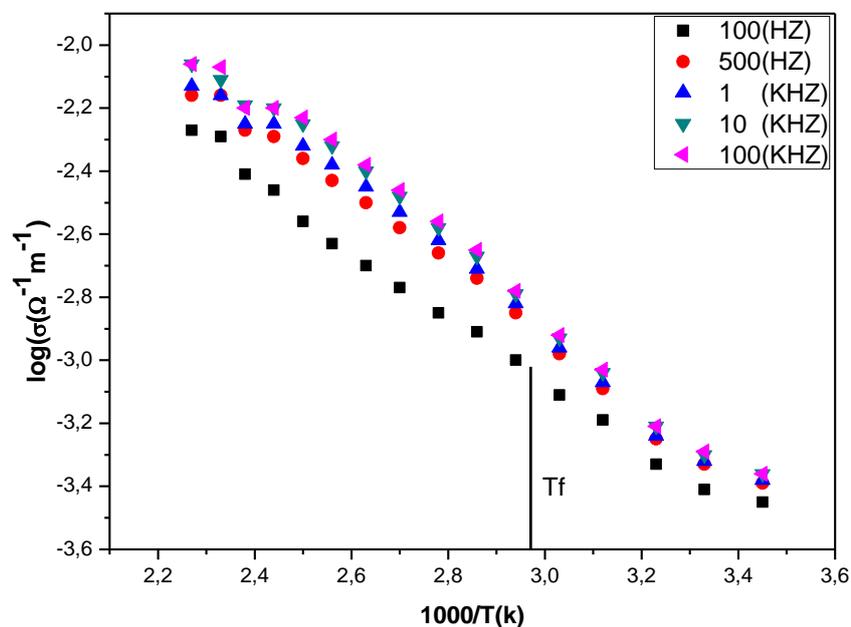
Les (Figs. V. 8, V.9 et V.10) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation du logarithme de la conductivité  $\log(\sigma (\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.



**Fig. V. 8.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



**Fig. V. 9.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



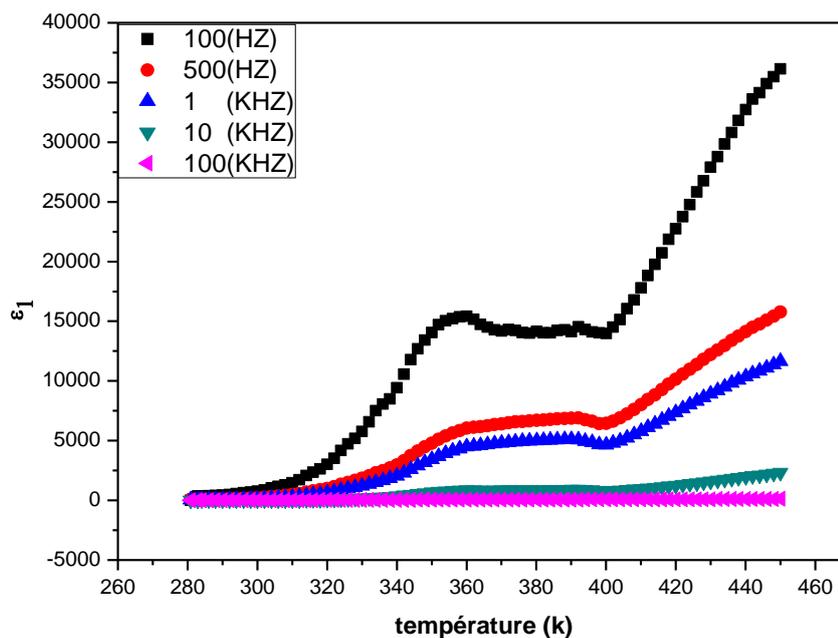
**Fig. V. 10.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. [EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

A partir les deux figures, (**Fig. V.8**) (**Fig. V.9**) nous remarquons Une augmentation importante de la permittivités relatives réelle, ( $\epsilon_1$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2$ ) pour les fréquences 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz et moins important pour les fréquences 10kHz 100kHz.

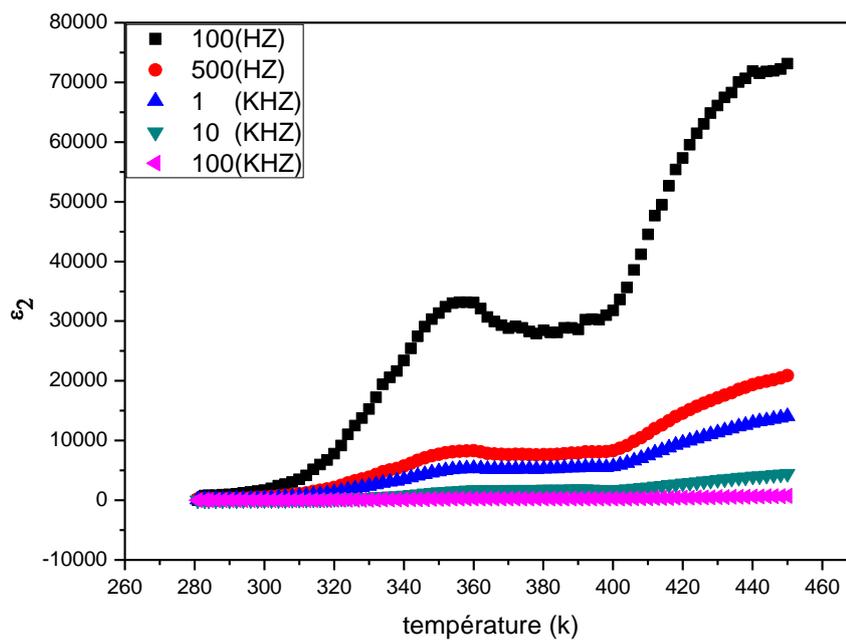
La conductivité de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium pour les 5 fréquences (**Fig. V. 10**), très élevée entre la température ambiante et 400 k pour les 5 fréquences. L'énergie d'activation mesurée à partir de la conductivité est de 0,207 eV. Pour Les cinq fréquences Déterminé par l'équation d'Arrhenius.

#### V. 3. 4. Cas du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium)

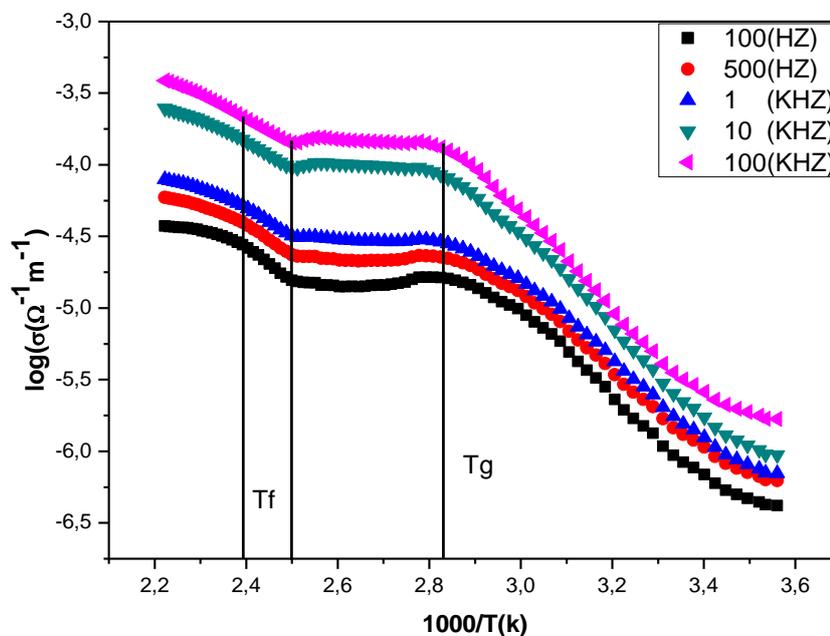
Les (**Figs. V. 11, V. 12 et V. 13**) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation du logarithme de la conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.



**Fig. V. 11.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquence. poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



**Fig. V. 12.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]



**Fig. V. 13.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. poly[EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]

A partir de ces trois figures, nous remarquons que la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation de la conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  présentent tous les trois des points d'inflexion. La permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) augmentent en fonction de la température et se déplacent vers les hautes températures lorsque la fréquence diminue. La conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  augmentent en fonction de la température et se déplacent vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente.

La relaxation  $\alpha$  associée à la transition vitreuse de poly(liquide ionique). Cette relaxation située vers 82 °C pour une fréquence de 0.1 kHz, mais elle s'étend réellement sur l'intervalle de température (82-110) °C (**Fig. V. 11**). Elle est associée à des mouvements à grandes distances des chaînes moléculaires. La température à laquelle apparaît cette relaxation dépend de la fréquence utilisée.

La relaxation  $\beta^*$  qui commence à apparaître à partir des fréquences inférieures à 1 kHz. Ce mode de relaxation secondaire est symétrique, large, son amplitude décroît et son maximum se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence diminue (**Fig. V.12**).

Une augmentation importante de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) pour des températures supérieures à la température de fusion. Cette augmentation est associée à l'apparition d'un phénomène de polarisation des électrodes. En ce qui concerne les polymères, de nombreux chercheurs insistent sur le rôle joué par les ions, résultant de la dissociation d'impuretés qui ont été introduits dans le matériau lors de son élaboration et sa mise en œuvre.

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[ \frac{-B}{T - T_0} \right]$$

Les valeurs expérimentales de la conductivité obéissent au modèle de Tamman-Fulcher Vogel (VTF).

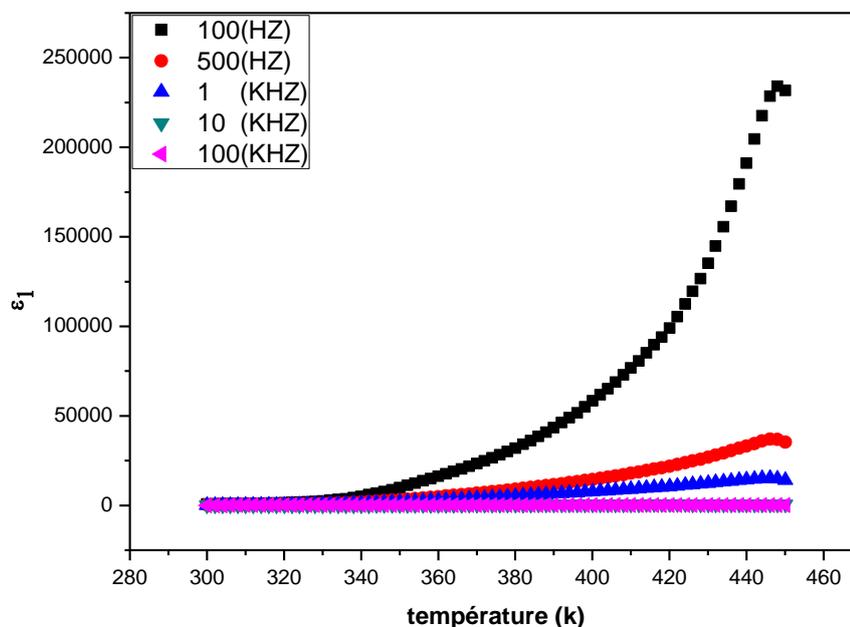
La conductivité des LI pour les 5 fréquences est présentée sur la (**Fig. V.13**). On observe sur chaque courbe de conductivité trois régions distinctes correspondant aux intervalles suivants 280-355K, 355-400K et au-delà de 400k. Les énergies d'activation pour chaque région et en fonction de la fréquence sont données dans le tableau suivant :

**Tableau(V.1) :** l'énergie d'activation pour différente fréquence de poly(liquide ionique) de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) selon l'intervalle de température

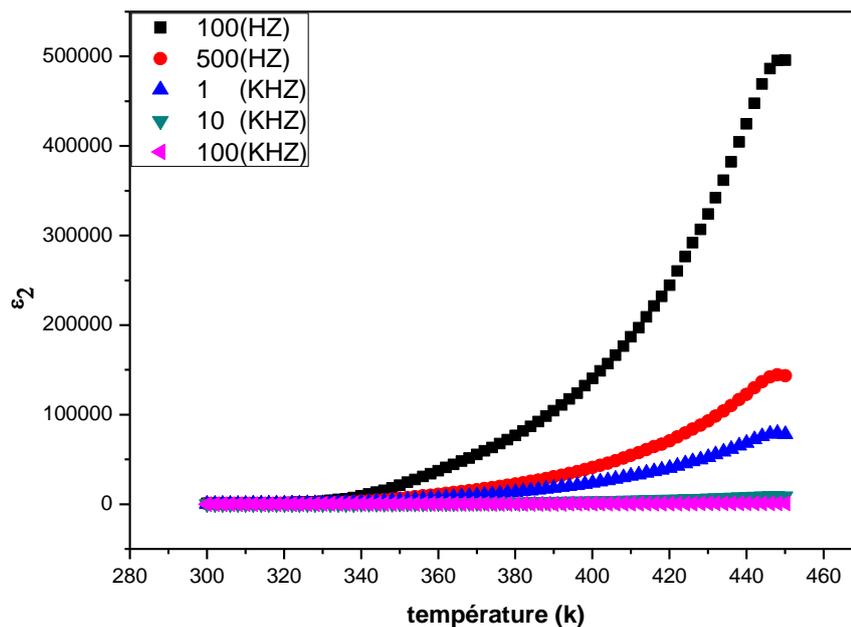
|          | <b>Ea (ev)</b><br><b>100 Hz</b> | <b>Ea (ev)</b><br><b>500Hz</b> | <b>Ea (ev)</b><br><b>1000 Hz</b> | <b>Ea (ev)</b><br><b>10000 Hz</b> | <b>Ea (ev)</b><br><b>100000 Hz</b> | <b>Ea (eV)</b><br><b>moyenne</b> |
|----------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 280-355K | 0.519                           | 0.496                          | 0.517                            | 0.593                             | 0.566                              | 0.538                            |
| 355-400K | 0.006                           | 0.014                          | 0.033                            | 0.034                             | 0.036                              | 0.02                             |
| 400-450k | 0.224                           | 0.285                          | 0.289                            | 0.304                             | 0.313                              | 0.283                            |

### V. 3. 5. Cas du poly(hydrogénosulfate1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium)

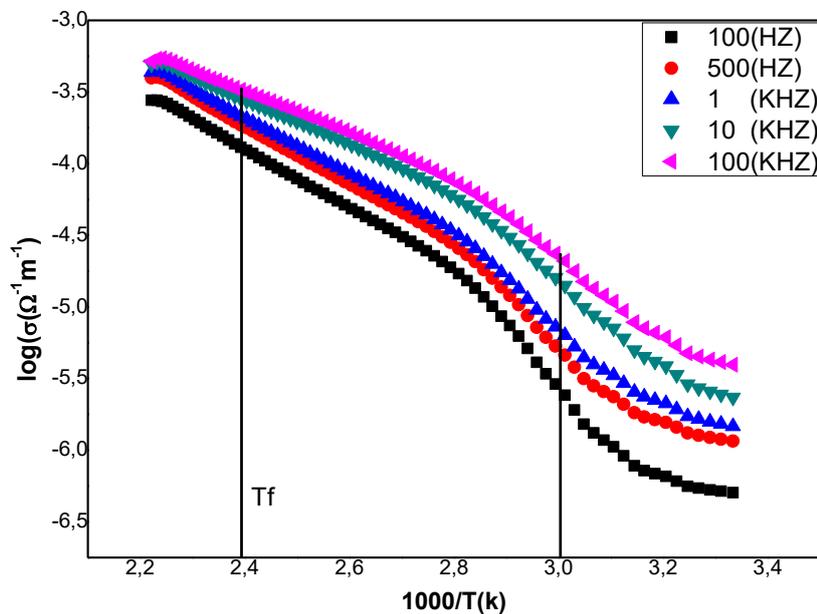
Les (Figs.V.14, V.15 et V.16) représentent respectivement les variations de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation du logarithme de la conductivité  $\log(\sigma \text{ (}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{)})$  en fonction de la température pour une série de cinq fréquences : 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz.



**Fig. V.14.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_1$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. Poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])



**Fig. V. 15.** Variation de la permittivité ( $\epsilon_2$ ) en fonction de la température pour différentes fréquences. Poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])



**Fig. V. 16.** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences. Poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>])

A partir de ces trois figures, nous remarquons que la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) et la variation de la conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  présentent deux régions. La permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) augmentent en fonction de la température après la température de début de fusion et se déplacent vers les hautes températures lorsque la fréquence diminue. La conductivité  $\log(\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1}))$  augmente en fonction de la température et se déplacent vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. L'analyse qualitative de ces courbes en général, met en évidence la présence de deux mécanismes de relaxations de natures différentes : Une relaxation de type  $\alpha$  qui est observable aux basses températures et une autre de type  $\beta$  qui commence à apparaître à partir des fréquences inférieure à 1 kHz. Ce mode de relaxation secondaire est symétrique, large, son amplitude décroît et son maximum se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence diminue (**Fig. V. 14**).

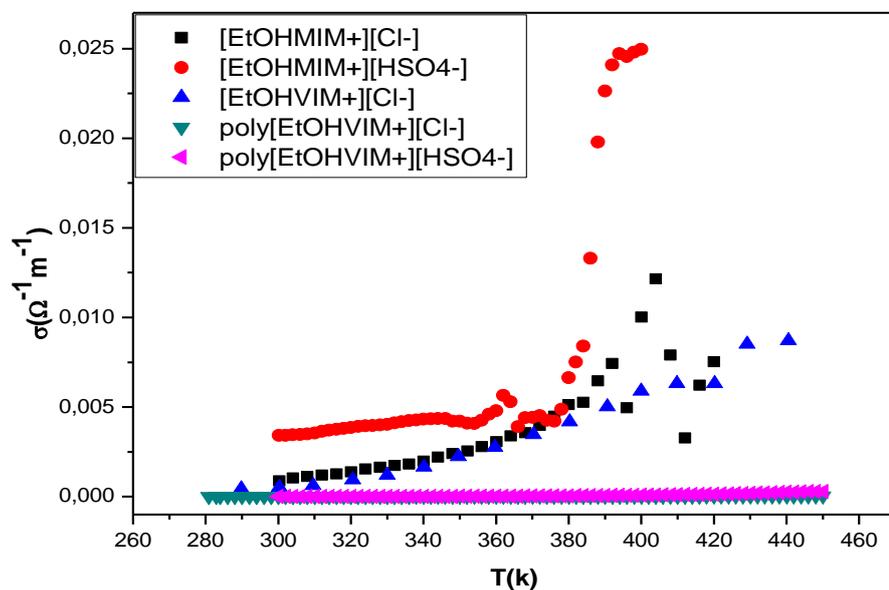
Une augmentation importante de la permittivité relative réelle, ( $\epsilon_1$ ), imaginaire ( $\epsilon_2$ ) pour des températures supérieures à la température de début de fusion 70 °C. Cette augmentation est associée au phénomène de polarisation des électrodes.

Les valeurs expérimentales de la conductivité dans cette région suivent le modèle d'Arrhenius.

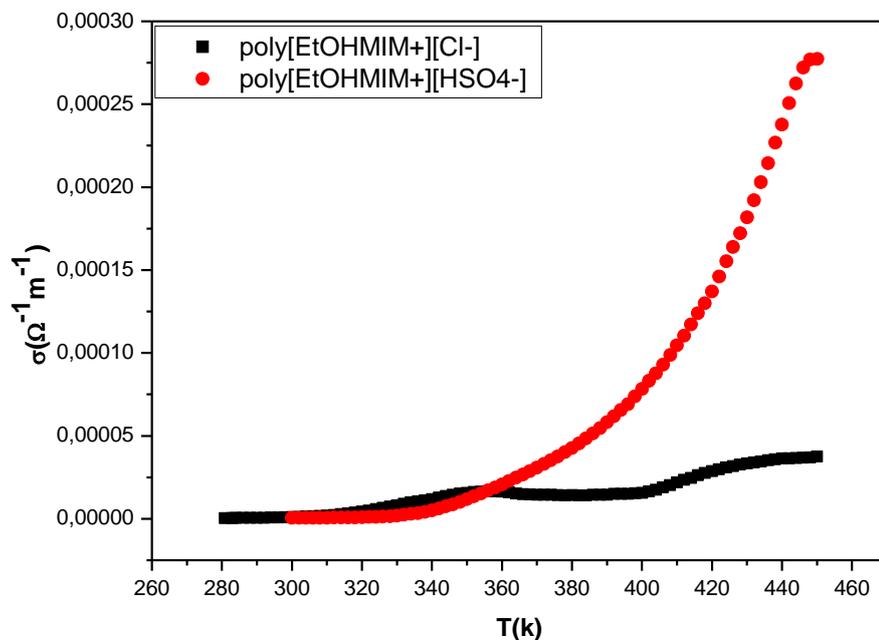
La conductivité des PLIs pour les 5 fréquences, (**Fig. V. 16**), Il est divisé en trois régions 280-320K et 320-350K et au-delà de 350K.

**Tableau(V.1)** : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de poly([EtOHVIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) selon l'intervalle de température.

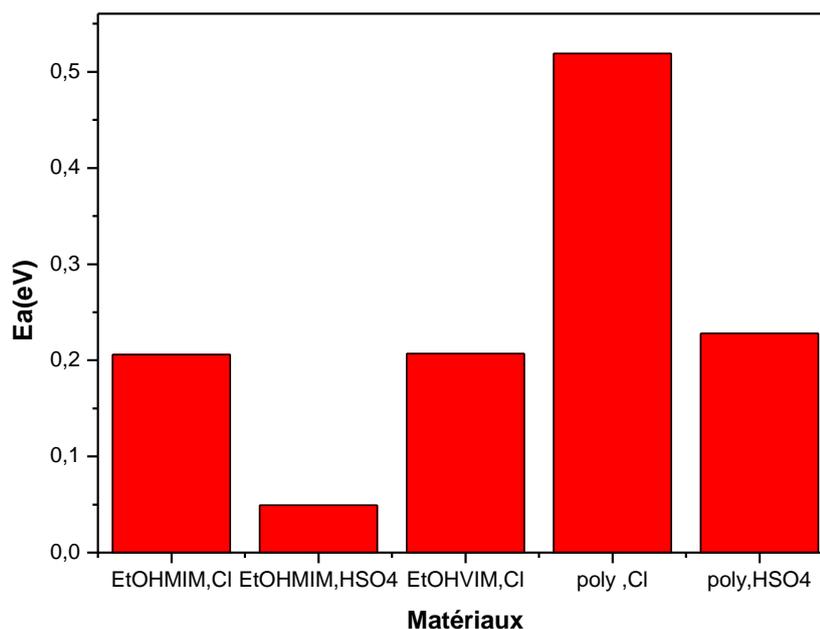
|          | <b>Ea (eV)</b><br><b>100 Hz</b> | <b>Ea (eV)</b><br><b>500 Hz</b> | <b>Ea (eV)</b><br><b>1000 Hz</b> | <b>Ea (eV)</b><br><b>10000 Hz</b> | <b>Ea (eV)</b><br><b>100000 Hz</b> | <b>Ea (eV)</b><br><b>moyenne</b> |
|----------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 280-350K | 0.228                           | 0.291                           | 0.331                            | 0.346                             | 0.379                              | 0.315                            |
| 350-450K | 0.407                           | 0.402                           | 0.386                            | 0.320                             | 0.291                              | 0.361                            |

**V. 4. Variation de la conductivité en fonction de la température et énergie d'activation**

**Fig. V. 17.** Variation de la conductivité des liquides ioniques en fonction de la température pour une fréquence de 100 Hz



**Fig. V.18.** Variation de la conductivité des poly(liquide ionique)s en fonction de la température pour une fréquence de 100 Hz



**Fig. V.19.** Variation de l'énergie d'activation pour une fréquence de 100 Hz à température 290K-325k

A partir de deux figures, (**Fig. V. 17**) (**Fig. V. 18**) nous remarquons une augmentation importante de la conductivité pour les liquides ioniques après la température de fusion. Et nous remarquons aussi une augmentation très faible pour les polymères qui confirme que la conductivité des liquides ioniques est plus élevée que celle des poly(liquide ionique)s . Cette différence est probablement due au degré de liberté réduit des ions dans le cas des polymères ainsi que le type d'interaction cation-anion qui est différente dans les deux types de matériaux.

Comme suggéré par d'autres travaux, la conductivité est très affectée par la différence dans les interactions cation-anion dans les liquides ioniques et les poly(liquide ionique)s . Les travaux antérieurs indiquent que la force d'interaction entre les protons du cycle imidazolium (C(2)-H, C(4)-H et C(5)-H) et leurs anions conduisent à des changements inattendus des propriétés physico-chimiques [10-12].

Le hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium présente une conductivité 2 fois plus élevée que le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium, cependant après la métathèse cette conductivité devient sensiblement égale à  $0,025 \text{ S.cm}^{-1}$ . Les interactions H-H du cation imidazolium et de l'anion  $\text{HSO}_4^-$  influent sur la conductivité du liquide ionique [10-12].

Contrairement au monomère cationique vinylique le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium, présente une diminution de la conductivité beaucoup plus accentuée après polymérisation : elle passe de  $75.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ce résultat indique donc que la longueur de la chaîne entre la double liaison et le cation imidazolium doit avoir une influence sur la conductivité du polymère : si la chaîne est plus longue, la flexibilité est plus grande et donc la conductivité plus élevée. Par conséquent la longueur de la chaîne latérale a plus d'influence sur la conductivité d'un polymère cationique que sur celle d'un polymère anionique.

à partir des spectres FTIR/ATR-Raman, la liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène en C2 ou C4/5 du cycle imidazolium dans deux liquides ioniques polymérisés et leurs deux anions  $[\text{Cl}^-]$  et  $[\text{HSO}_4^-]$  était plus forte que celle entre les protons en position C2 dans le monomère IL  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$ . Ces interactions plus fortes dans deux IL polymérisés ont provoqué une mobilité plus faible, par conséquent, une conductivité plus faible. Le monomère IL  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  présente des valeurs de conductivité supérieures à celles des deux PIL  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-])$  et  $\text{poly}([\text{EtOHVIM}^+][\text{HSO}_4^-])$ . A titre d'exemple; pour une température de 440 K, la conductivité de  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  est 22 fois plus grande que celle du poly  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{Cl}^-]$  et environ 12 fois celle du poly  $[\text{EtOHVIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ . [10-12].

## V. 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents résultats que nous avons obtenus par spectroscopie diélectrique, sur plusieurs échantillons de liquides ioniques et poly(liquide ionique)s . Les résultats obtenus montrent que les échantillons étudiés sont électro-actifs. En faisant la comparaison entre les échantillons qui diffèrent par la nature de l'anion uniquement, on remarque une forte influence sur la conductivité selon la taille de l'anion, plus l'anion est volumineux plus l'échantillon est conducteur. L'anion hydrogénosulfate contribue à l'augmentation de la conductivité dans les liquides ioniques ainsi que dans les poly(liquide ionique)s . Une analyse plus fine nécessite des mesures à basses températures et une modélisation des phénomènes de relaxation et de conduction.

### Références bibliographiques

- [1] K. Nakamura, K. Fukao, et T. Inoue, « Dielectric relaxation and viscoelastic behavior of polymerized ionic liquids with various counteranions », *Macromolecules*, vol. 45, n° 9, p. 3850–3858, 2012.
- [2] K. Nakamura et K. Fukao, « Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquids with various charge densities », *Polymer*, vol. 54, n° 13, p. 3306–3313, 2013.
- [3] K. Nakamura, T. Saiwaki, et K. Fukao, « Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquid », *Macromolecules*, vol. 43, n° 14, p. 6092–6098, 2010.
- [4] B. Haddad, T. Moumene, D. Villemin, J.-F. Lohier, et E.-H. Belarbi, « Bis-methyl imidazolium methyldene bis », *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, n° 3, p. 797–801, 2016.
- [5] W. Kauzmann, « Dielectric relaxation as a chemical rate process », *Reviews of Modern Physics*, vol. 14, n° 1, p. 12, 1942.
- [6] P. J. W. Debye, *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [7] M. Taqiyeddine, « Etude et caractérisation d'électrolytes a base de liquide ioniques dicationiques. », Université Ibn Khaldoun de Tiaret.
- [8] N. Zouzou, « Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs: influence de la microstructure », Toulouse 3, 2002.
- [9] Haddad Boumediene, « Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique. », Université DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBÈS.
- [10] Z. Wojnarowska, J. Knapik, M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz, et M. Paluch, « Conductivity mechanism in polymerized imidazolium-based protic ionic liquid [HSO<sub>3</sub>-BVIIm][OTf]: dielectric relaxation studies », *Macromolecules*, vol. 47, n° 12, p. 4056–4065, 2014.
- [11] E. I. Izgorodina *et al.*, « Understanding the effect of the C2 proton in promoting low viscosities and high conductivities in imidazolium-based ionic liquids: part I. weakly coordinating anions », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n° 49, p. 14688–

14697, 2011.

[12] Y. Marcus, *Ionic Liquid Properties: From Molten Salts to RTILs*. Springer, 2016.

## Conclusion générale

Nous rappelons que l'objectif visé par ce travail est la synthèse de nouveaux liquides ioniques et les poly(liquide ionique)s correspondant à base de imidazolium .

Tous ces composés ont été caractérisés par des mesures thermiques telles que DSC, ATG, et DTG, par des analyses spectroscopiques telles que RMN, FTIR/ATR et RAMAN et par des mesures diélectriques.

Dans une première partie, nous avons fait une comparaison entre les modes vibratoires obtenus par FTIR/ATR du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium et du hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium afin de déterminer les modes de vibration de l'anion  $\text{HSO}_4^-$ , comme nous avons aussi comparé le chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium avec le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) et le poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) pour déterminer les zones de changement vibrationnel.

Une autre comparaison a aussi été réalisée concernant les mesures thermiques (ATG et DSC) du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium et du hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium. Nous remarquons un changement important concernant les températures de transition vitreuse qui varie de -20 à -62 °C, de cristallisation qui varie de 36 à 20°C et de fusion qui varie de 64.3 à 153°C. Mais le plus important, c'est le changement opéré au niveau de la température de dégradation totale  $T_D$ , puisque elle augmente de 300°C à 350°C après le changement de l'anion chlorure par l'anion hydrogénosulfate.

Le même changement est observé concernant les températures caractéristiques du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium et du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) dû au changement de structure.

Un changement moins important est observé par comparaison entre le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) et le poly(hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) d'où un effet moins ressenti de l'anion dans le cas des poly(liquide ionique)s .

Une autre comparaison a aussi été réalisée concernant les mesures diélectriques du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium et du hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-

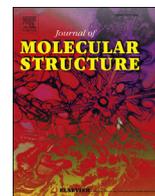
methylimidazolium. Nous remarquons que la taille de l'anion a un effet important sur la conductivité. L'augmentation de la taille de l'anion favorise l'augmentation de la conductivité.

Une autre comparaison a aussi été réalisée concernant les mesures diélectriques du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium et du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) qui confirme que la conductivité du liquide ionique est plus élevée que celle du poly(liquide ionique) à cause des nouvelles interactions et configuration créées par la polymérisation et qui réduisent le degré de liberté des cations et des anions.

L'anion hydrogénosulfate contribue à l'augmentation de la conductivité dans les liquides ioniques ainsi que dans les poly(liquide ionique)s. Il contribue aussi à l'amélioration des caractéristiques thermiques des matériaux étudiés telles que la température de dégradation totale.

Une analyse plus fine des mesures diélectriques sera envisagée comme suite logique de ce travail pour justifier l'emploi de ces nouveaux matériaux en électrochimie ou dans d'autres domaines d'applications.

# **Annexes**



## Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids

Yassine Chaker<sup>a,b</sup>, Hocine Ilikti<sup>a</sup>, Mansour Debdab<sup>b</sup>, Taqiyeddine Moumene<sup>b</sup>,  
El Habib Belarbi<sup>b</sup>, Anne Wadouachi<sup>c</sup>, Ouissam Abbas<sup>d</sup>, Brahim Khelifa<sup>e</sup>,  
Serge Bresson<sup>e,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques, l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, El Mnaouar, BP 1505, Bir El Djir 31000 Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Synthèse et Catalyse LSCT, Univ Tiaret, Route de Zaaroura, BP 78 RP 14000 Tiaret, Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources CNRS FRE 3517, Institut de Chimie de Picardie CNRS FR 3085, Université Picardie Jules Verne, 33 rue S<sup>t</sup> Leu 80039 Amiens cedex, France

<sup>d</sup> Centre Wallon de Recherche Agronomique, CRA-W, Bâtiment Maurice Henseval, chaussée de Namur, 24, 5030 Gembloux, Belgium

<sup>e</sup> Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes, Université Picardie Jules Verne, 33 rue S<sup>t</sup> Leu 80039 Amiens cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 October 2015

Received in revised form

12 January 2016

Accepted 4 February 2016

Available online xxx

#### Keywords:

Ionic liquids

NMR

FTIR

DSC

ATG

DTG

### ABSTRACT

We have used the imidazole as a starting compound for the preparation of a new ionic liquid 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate, with a yield of 98% in the two-steps synthesis. This new ionic liquid at room temperature exhibits a greater chemical activity. For the first step, we change the previous synthetic route using 2-chloroethanol as starting material, and with 1-methylimidazole to prepare the 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]. In the second stage, we have exchanged the anion Cl<sup>-</sup> with HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. The ionic liquid shows reasonably high conductivity and thermal stability up to 340 °C. Our samples are characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and FT-IR. The physical characteristics of the ionic liquid, such as solvation capacity were studied using a thermo-gravimetric Analyzer (NETZSCH DSC 204 F1) in the range of 40–400 °C. The results show that the ILs may be used as polyelectrolyte for electrochemical applications.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ionic liquids (ILs) are salts comprising ions, which exist in the liquid state at ambient temperatures. They have many unique physical and chemical properties such as negligible vapor pressure, thermal and chemical stability, high ionic conductivity and excellent solubility of many substances [1]. Several studies have been reported on the use of IL without reaction solvents [2], the separating extraction solvents [3] and electrolyte materials [4,5]. ILs properties can be modified by substitution of cations and anions with special functional groups. Functionalized ILs which are incorporated with one or more functional groups have special structures and a lot of interests in many research fields like

chemical synthesis, separation science and electrochemistry. They can be used also as doping elements in polymers [6,7].

In this work, we investigate the effect of the anions on the vibrational behavior of our samples and the changing in the thermal properties as melting, crystallization, glass and degradation temperatures by comparison between [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]. The last one exhibits higher characteristic temperatures.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and materials

The reagents used in this study are: 1-methylimidazol, 2-chloroethanol, acetonitrile, diethyl ether (99% pure.) used without any further purification.

\* Corresponding author.

E-mail address: [sergebresson@yahoo.fr](mailto:sergebresson@yahoo.fr) (S. Bresson).

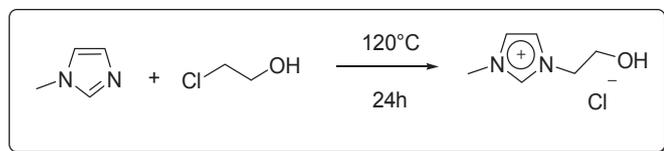


Fig. 1. Amine quaternization reaction.

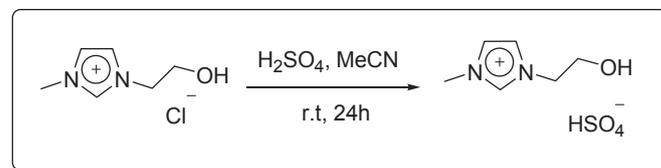


Fig. 2. Anion exchange reaction.

## 2.2. NMR, spectroscopy analysis

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Bruker Biospin Avance III spectrometer equipped with a 5 mm TXI probe at 600 and 150.93 MHz, respectively. Chemical shifts ( $\delta$ ) are given in ppm and referenced to the internal signal solvent  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 2.2.1. Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ [8–11].

A mixture of 2-chloroethanol (0.67 mL, 10 mmol) and 1-methylimidazole (1.1 g, 10 mmol) was heated for 24 h at 120 °C. The crude product, which crystallized upon cooling, was finely crushed, washed with  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 80$  mL), and dried under reduced pressure for 10 h [10](Fig. 1).

Pale yellow powder; yield: 1.8 g (94%); mp 55–58 °C.

### 2.2.2. Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ [12,13].

An equimolar mixture of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride (0.01 mol/1.5256 g) and sulfuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.01 mol/0.5355 ml) dissolved in 30 ml acetonitrile was stirred vigorously at room temperature (initial liquid homogeneous medium) for 24 h (Fig. 2).

Then, the product obtained was ground, washed with diethyl ether ( $3 \times 80$  ml) and filtered on sintered glass of porosity  $\text{N}^\circ 0.4$ . The product was finally dried under reduced pressure for 10 h to remove traces of solvent.

## 2.3. FTIR/ATR measurements

The measurements were realized in the Walloon Agricultural Research Center (CRA-W) Belgium.

Fourier Transform mid-infrared All attenuated total reflectance (FTIR/ATR) measurements were acquired on a Bruker Vertex II-70 RAMSpectrometer (Bruker Analytical, Madison, WI) operating with a Golden Gate diamond ATR accessory TM (Specac Ltd, Slough, United Kingdom). FTIR/ATR spectra [ $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ] were collected with Resolution  $1\text{ cm}^{-1}$  by co-adding 64 scans for each spectrum. The OPUS Software 6.0 for Windows was used for the management of the instrument.

## 2.4. DSC measurements

Characterization by DSC was carried out with a Differential calorimetry system (NETZSCH DSC 204 F1) with a speed of heating and cooling  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , by performing two heating and cooling cycles to remove traces of water and solvent in a temperature range of ( $-100\text{ }^\circ\text{C}$ – $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) under Argon. The experimental procedure is as follows:

- cooling from  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  to  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , leaving the sample at this temperature for 5 min
- heating from  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  to  $120\text{ }^\circ\text{C}$

- cooling from  $-120\text{ }^\circ\text{C}$  to  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  leaving the sample at this temperature for 5 min
- heating from  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  to  $200\text{ }^\circ\text{C}$

The measures of the TGA, and the DTG analysis leaking gas during the experiment made with a NETZSCH STA 449C (TGA-DSC) ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) apparatus coupled to a mass spectrometer for analyzing the gas, with a heating rate of  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  in a temperature range of  $20\text{ }^\circ\text{C}$ – $400\text{ }^\circ\text{C}$  under Argon.

## 3. Results and discussion

### 3.1. NMR results

#### 3.1.1. 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$

NMR  $^1\text{H}$ : (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 8.78$  (s, 1H, H-2), 7.54 (s, 1H, H-4 or H-5), 7.49 (s, 1H, H-4 or H-5), 4.34 (t, 2H,  $J = 4.9$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 3.96 (t, 2H,  $J = 4.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.93 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ).

NMR  $^{13}\text{C}$  (150.93 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 136.4$  (C-2), 123.6, 122.4 (C-4, C-5), 59.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 51.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 35.7 ( $\text{NCH}_3$ ). NMR spectra are presented on Fig. 3.

#### 3.1.2. 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$

NMR  $^1\text{H}$ : (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 8.78$  (s, 1H, H-2), 8.76 (s, 1H,  $\text{HSO}_4^-$ ), 7.54 (s, 1H, H-4 or H-5), 7.48 (s, 1H, H-4 or H-5), 4.52 (t, 2H,  $J = 5$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 4.33 (t, 2H,  $J = 5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) 3.90 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ).

NMR  $^{13}\text{C}$  (150.93 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 136.6$  (C-2), 123.6, 122.6 (C-4, C-5), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 51.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 35.8 ( $\text{NCH}_3$ ). NMR spectra are presented on Fig. 4.

### 3.2. The comparison between FTIR/ATR spectra of ionic liquids: 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ and 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$

FTIR/ATR spectra [ $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ] of the two ionic liquids are illustrated in Fig. 5. Both spectra were normalized on the mode at  $620\text{ cm}^{-1}$ . The assignments of the observed modes in this spectral region are reported in Table 1. All reported peak values were based on the maximum peak height of the unfitted spectra. Curve fitting and fitted frequency values labeled \* were performed as per Bresson et al. [14]. On the IR spectra (see Fig. 5), we distinguish three well defined spectral regions:  $3500\text{--}2600$ ,  $1800\text{--}1300$  and  $1300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . For  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , the modes in the three spectral regions seem to have a homogenous intensity, whereas for  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$  the modes seem more intense in the  $1300\text{--}600$  spectral range.

#### 3.2.1. Region $1300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

In this spectral zone (Fig. 6) where both spectra were

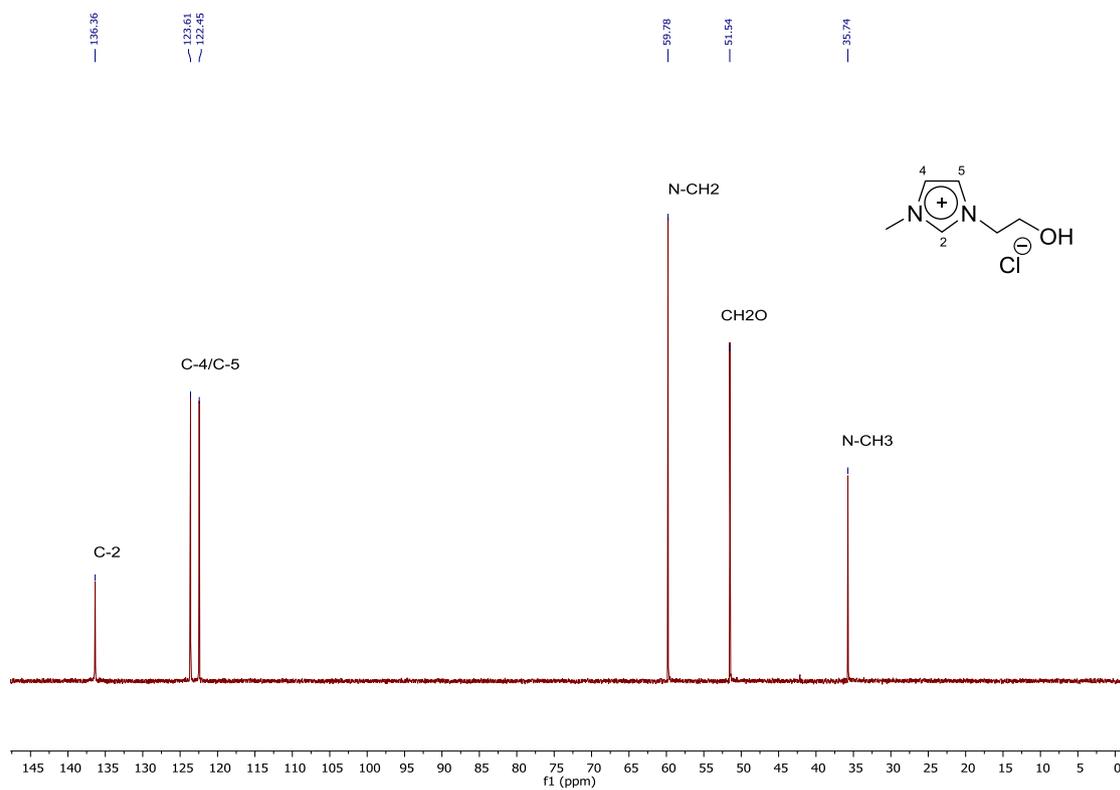
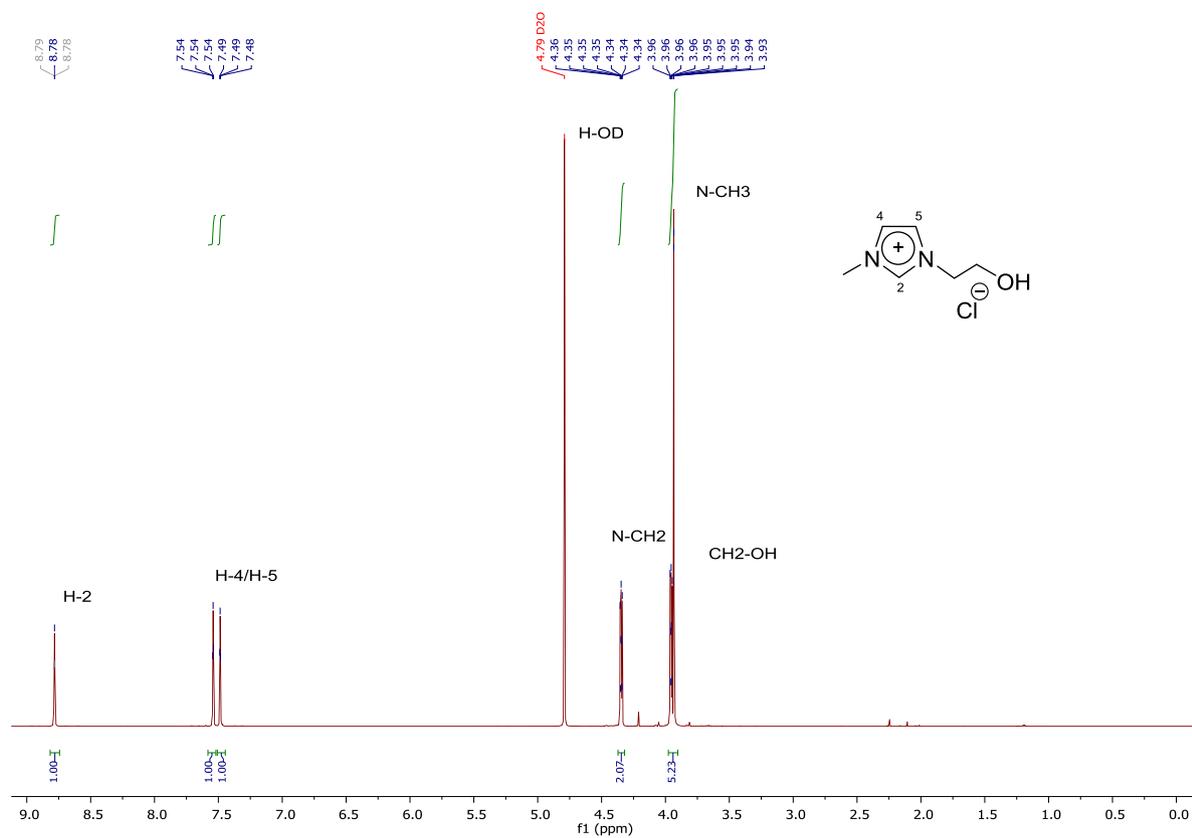
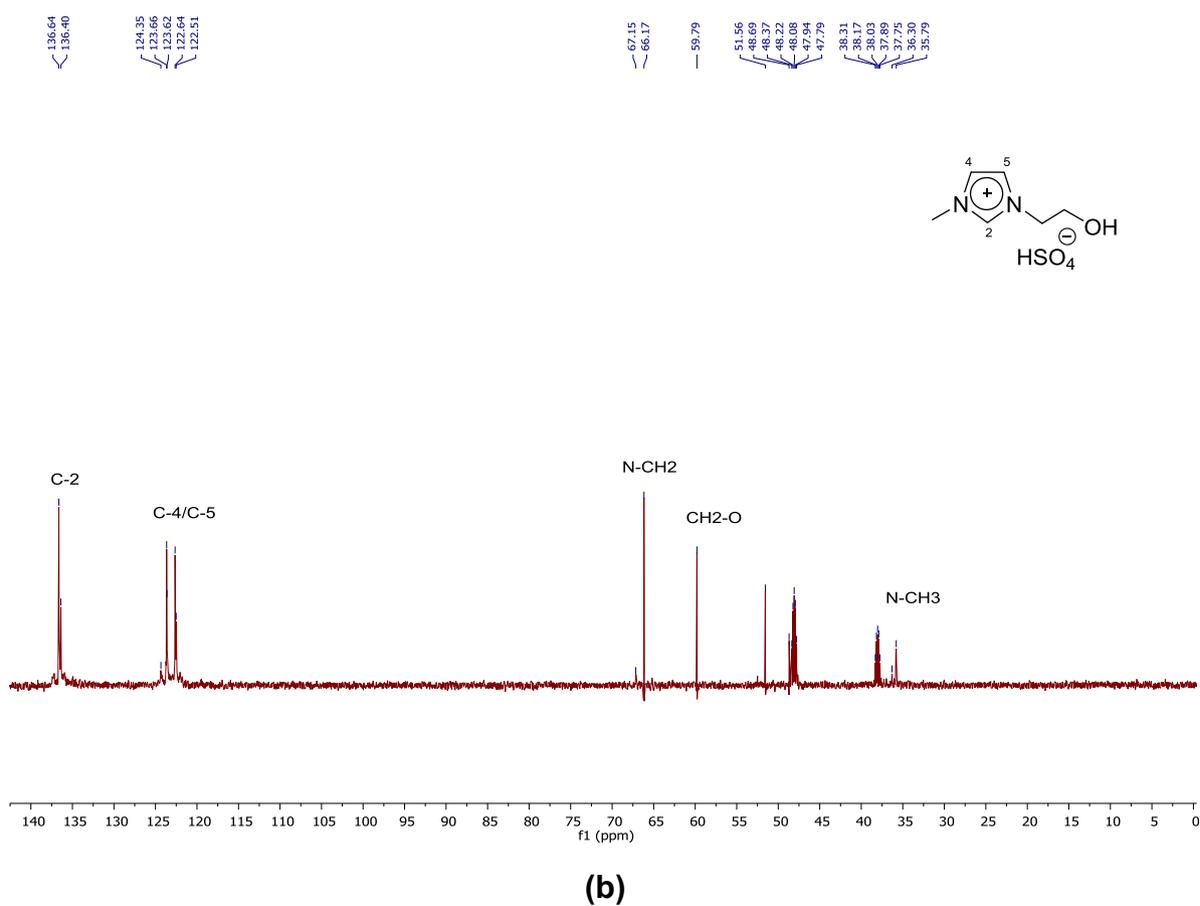
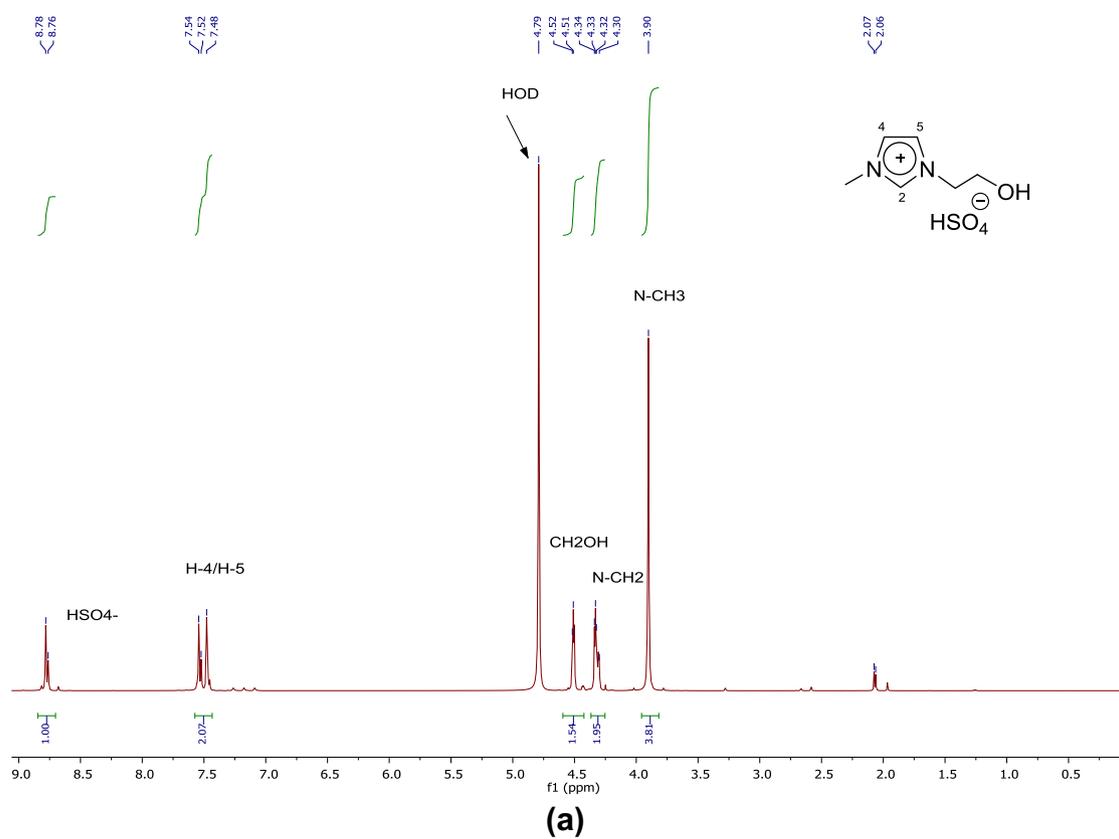


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz) (a) and <sup>13</sup>C NMR (150.93 MHz) (b) [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>].



**Fig. 4.**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz) (a) and  $^{13}\text{C}$  NMR (150.93 MHz) (b)  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{HSO}_4^-]$ .

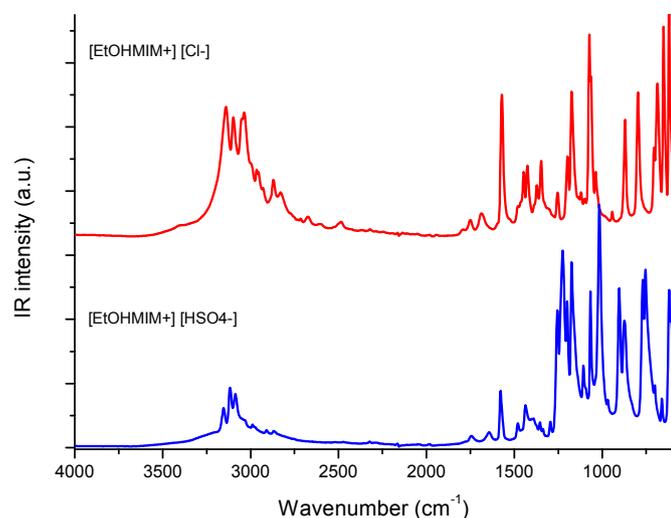


Fig. 5. FTIR/ATR spectra of [EtOHMIM<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] in the spectral range 3500–600 cm<sup>-1</sup>.

normalized on the mode at 1175 cm<sup>-1</sup>, we observe numerous differences of vibrational behavior according to the choice of the anion. For the Cl<sup>-</sup> anion, the spectral zone 700–600 cm<sup>-1</sup> is more intense than for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] with the ascendancy of 4 modes in 620, 652, 686 and 706 cm<sup>-1</sup> while for the only HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion the mode in 620 cm<sup>-1</sup> seems to be intense. The modes at 620, 652, 686 cm<sup>-1</sup> are assigned to (N–H) wagging and CH<sub>3</sub>(N) CN stretching whereas the mode at 706 cm<sup>-1</sup> corresponds in CH<sub>2</sub>(N)/CH<sub>3</sub>(N)CN bending [15,16]. Conversely in the spectral zone 950–700 cm<sup>-1</sup>, the vibrational behavior for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] seems to present more modes with two doublets and shoulder (735, 754, 771 cm<sup>-1</sup> and 850, 873, 903 cm<sup>-1</sup>) while for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>] we observe only two modes in 796 and 868 cm<sup>-1</sup> assigned to ring HCCH bending and CH<sub>2</sub> asymmetric rocking modes respectively. The strong peak at 903 cm<sup>-1</sup> observed for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] is assigned to (N–S) stretching mode [15,16]. All assignments of the observed modes in Fig. 5 are presented in the Table 1. We notice the presence of new intense modes between both samples at 1017 and 1224 cm<sup>-1</sup> assigned to the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion (S–O) stretching mode and the doubling of vibrational modes [17]. The presence of the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion seems to transform a single peak in to a double one for the mode 1175 cm<sup>-1</sup> observed for the Cl<sup>-</sup> anion: we notice the doublet 1156, 1175 cm<sup>-1</sup> for the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion, assigned to ring CH<sub>2</sub>(N)/CH<sub>3</sub>(N)CN stretching mode [15,16]. Conversely, the doublet observed for the Cl<sup>-</sup> anion at 1062 and 1074 cm<sup>-1</sup> appears as one peak for the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion centered at 1068 cm<sup>-1</sup> assigned to (C–O) stretching mode [18]. We thus notice that this spectral zone seems very sensitive to the interactions with anions and can serve as witness of the influence of the one or the other anion in the vibrational behavior with the imidazolium.

### 3.2.2. Region 1800–1300 cm<sup>-1</sup>

In this spectral zone (Fig. 7) where spectra were normalized on the mode at 1571 cm<sup>-1</sup> for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>] and 1578 cm<sup>-1</sup> for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], we observe spectra with more modes for the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion than for the Cl<sup>-</sup> anion. We note that the C–C stretching mode at 1347 cm<sup>-1</sup> is transformed for the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> anion to 1353 and 1336 cm<sup>-1</sup> modes [15,16]. The spectral zone of the CH<sub>2</sub> bending

(1500–1400) also seems to be influenced by the choice of the anion in a less important way. In the spectral zone 1800–1500 cm<sup>-1</sup>, we observe a shift in frequency of the vibrational mode attributed to the ring C=C and H–C–H stretching modes. The shift is from 1571 cm<sup>-1</sup> for the anion Cl<sup>-</sup> to 1578 cm<sup>-1</sup> with a shoulder at 1570 cm<sup>-1</sup> for HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> and conversely from 1645 cm<sup>-1</sup> for HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> to an unresolved doublet in 1677 and 1692 cm<sup>-1</sup> for the Cl<sup>-</sup> anion [19]. We also observe the presence of overtones C–H stretching modes with a shift in frequency between both anions: 1743 cm<sup>-1</sup> for HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> against 1750 cm<sup>-1</sup> for Cl<sup>-</sup>.

### 3.2.3. Region 3500–2400 cm<sup>-1</sup>

In this spectral region (Fig. 8) where spectra were normalized on the mode at 3098 cm<sup>-1</sup> for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>] and 3086 cm<sup>-1</sup> for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>], we observe the affected modes of alkyl stretchable region alcohol OH. We observe that these spectra each anion has its peculiarity: for the Cl<sup>-</sup> anion and for HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> peaks with high density in the region 3200–2850 cm<sup>-1</sup>, the spectral range 4000–2800 cm<sup>-1</sup> is very sensitive in FTIR/ATR depending on the choice of the anion and cation coupled and can serve as signature of a particular ionic liquid. In the case of anion 2, the (C–H) stretching modes are the most intense in this spectral range: 3038, 3055, 3098 cm<sup>-1</sup> and 3142 cm<sup>-1</sup> for the anion Cl<sup>-</sup>, and 3086, 3116 and 3154 cm<sup>-1</sup> for the anion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> [15,16].

## 4. Thermal properties

The DSC thermograms for [EtOHMIM<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>] [HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] are shown in Fig. 9 and the thermogravimetric analysis curves (TGA), the derivative thermogravimetric curves (DTG) and the mass spectrometry curves are shown in Fig. 10. By its turn, the thermal gravimetric parameters extracted from these curves are presented in Table 2.

### 4.1. DSC thermogram

While heating from lower temperature we observe a glass transitions T<sub>g</sub> = –20 °C, then an endothermic peak onset at 64 °C was observed in the heating phase corresponding to the melting point of ([EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]) (Fig. 9a), (Table 2).

For ([EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]), we observe the same phenomenon but with different values of temperature: a glass transitions T<sub>g</sub> = –62 °C and an endothermic peak onset at 153 °C observed in the heating phase corresponding to the melting point of ([EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]) (Fig. 9b) (Table 2).

### 4.2. Thermal stability

From the TGA and DTG curves in (Fig. 10a) [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] is steady below 67 °C and the degradation began at 67 °C in two stages between 20 °C and 400 °C. The first stage begins at almost 67 °C with a mass loss of 2.30% and ends at a temperature of 253 °C corresponding to the release of OH identified gas from the mass spectrometry curve. The second stage begins at 253 °C and ends at about 334 °C with a loss of 89.46% corresponding to the release of CH<sub>3</sub> and OH identified gas from the mass spectrometry curve (Fig. 10b).

For [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] sample, the TGA and DTG thermograms (Fig. 10c) show that [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] is steady below 155 °C and began to degrade from 155 °C in three stages, leaving a reddish residue of 19% from the initial mass at 400 °C. The first stage begins at almost 155 °C with a mass loss of 12.82% and ends at a temperature of 274 °C corresponding to the release of H<sub>2</sub>O identified

**Table 1**

Observed FTIR/ATR bands and their assignment of chloride 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium and sulfate 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium (Vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong, sh = shoulder, Str = stretch, d = deformation, bend = bending deformation,  $\omega$  = wagging,  $\rho$  = rocking, s = symmetric, as = antisymmetric).

| [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] | [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | Assignment                                                       | Refs    |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|
| 620 (s)                                   | 605 (m)                                                 | $\omega$ (N–H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str                        | [15,16] |
| 652 (s)                                   | 620 (s)                                                 | $\omega$ (N–H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str                        | [15,16] |
| 687 (s)                                   | 660 (w)                                                 | $\omega$ (N–H)/CH <sub>3</sub> (N) CN Str                        | [15,16] |
| 705 (m)                                   | 700(m)                                                  | $\omega$ (C–H) + $\omega$ (N–H)                                  | [15,16] |
|                                           | 735* (sh)                                               | CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN bend                   | [15,16] |
|                                           | 753 (m)                                                 | $\omega$ (C–H)                                                   | [15,16] |
|                                           | 771 (s)                                                 | $\omega$ (C–H)                                                   | [15,16] |
| 797 (s)                                   |                                                         | v (N–C)                                                          | [15,16] |
|                                           |                                                         | Ring HCCH as bend                                                | [15,16] |
|                                           | 850* (sh)                                               | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                                   | [15,16] |
| 868 (s)                                   | 873 (s)                                                 | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                                   | [15,16] |
|                                           | 903 (s)                                                 | v (N–S)                                                          | [17]    |
| 942 (vw)                                  |                                                         | $\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )                                   | [15,16] |
|                                           | 968 (vw)                                                | v (N–S)                                                          | [17]    |
|                                           | 1017 (s)                                                | S–OH                                                             | [17]    |
| 1027* (sh)                                |                                                         | CH <sub>3</sub> N Str/CH <sub>2</sub> N Str                      | [15,16] |
| 1038 (m)                                  |                                                         | CH <sub>3</sub> N Str/CH <sub>2</sub> N Str                      | [15,16] |
| 1062 (m)                                  | 1068 (s)                                                | v (C–O)                                                          | [18]    |
| 1074 (s)                                  |                                                         | CC Str                                                           | [17]    |
| 1100 (vw)                                 | 1090* (sh)                                              | CC Str                                                           | [17]    |
| 1119 (vw)                                 | 1108 (w)                                                | CC Str                                                           | [15,16] |
| 1175 (m)                                  | 1175 (m)                                                | Ring as Str CH <sub>2</sub> (N) and CH <sub>3</sub> (N)CN Str/CC | [15,16] |
| 1198 (m)                                  | 1198 (m)                                                | Ring s CH <sub>2</sub> (N) and CH <sub>3</sub> (N)CN Str         | [15,16] |
|                                           | 1224 (m)                                                | v (S–O)                                                          | [17]    |
| 1254 (w)                                  | 1256 (m)                                                | Ring ip as str str                                               | [15,16] |
|                                           | 1336 (m)                                                | v (C–C)                                                          | [15,16] |
| 1347 (m)                                  | 1353 (m)                                                | v (C–C)                                                          | [15,16] |
| 1371 (w)                                  | 1372* (sh)                                              | $\delta$ (CH) – $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )                    | [18]    |
| 1388* (sh)                                | 1390 (m)                                                | $\rho$ (N–H)                                                     | [15,16] |
|                                           | 1412* (sh)                                              | $\rho$ (N–H)                                                     | [15,16] |
| 1424 (m)                                  | 1431* (sh)                                              | $\rho$ (N–H)                                                     | [15,16] |
| 1446 (m)                                  | 1438 (m)                                                | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend                      | [15,16] |
|                                           | 1462* (sh)                                              | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend                      | [15,16] |
| 1481 (w)                                  | 1480 (m)                                                | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )/CCH HCH as bend                      | [15,16] |
| 1571 (s)                                  | 1570* (sh)                                              | as Str CH <sub>2</sub> (N)/CH <sub>3</sub> (N)CN Str             | [15,16] |
|                                           | 1578 (s)                                                | Ring C=C str, N=C–N str                                          | [19]    |
|                                           | 1645 (w)                                                | Ring C=C str, N=C–N str                                          | [19]    |
| 1677 (w)                                  |                                                         | Ring C=C str, N=C–N str                                          | [19]    |
| 1692 (w)                                  |                                                         | Ring C=C str, N=C–N str                                          | [19]    |
| 1750 (w)                                  | 1742 (w)                                                | Overtone = C–H str                                               | [19]    |
| 2481(w)                                   | 2470 (vw)                                               | v (C=C)                                                          | [15,16] |
| 2600 (vw)                                 |                                                         | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )                                | [15,16] |
| 2673 (w)                                  |                                                         | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )                                | [15,16] |
| 2714 (vw)                                 |                                                         | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )                                | [15,16] |
| 2830 (w)                                  |                                                         | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )                                | [15,16] |
|                                           | 2842 (w)                                                | v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )                                | [15,16] |
| 2870 (m)                                  | 2865 (w)                                                | v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )                               | [15,16] |
| 2930 (w)                                  | 2907(m)                                                 | v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )                               | [15,16] |
| 2954 (m)                                  |                                                         | CH <sub>3</sub> (N)HCH as Str                                    | [15,16] |
| 2966 (m)                                  |                                                         | v (C–H)                                                          | [15,16] |
|                                           | 2975 (w)                                                | v (C–H)                                                          | [15,16] |
| 2991* (sh)                                | 2990 (w)                                                | v (C–H)                                                          | [15,16] |
| 3038 (m)                                  | 3030 (w)                                                | v (C–H)                                                          | [15,16] |
| 3055 (m)                                  | 3048* (sh)                                              | v (C–H)                                                          | [15,16] |
| 3095 (m)                                  | 3086 (m)                                                | =C–H Str                                                         | [15,16] |
| 3098(s)                                   |                                                         | =C–H Str                                                         | [15,16] |
|                                           | 3116 (m)                                                | =C–H Str                                                         | [15,16] |
| 3142 (m)                                  |                                                         | =C–H Str                                                         | [15,16] |
|                                           | 3154 (m)                                                | =C–H Str                                                         | [15,16] |
|                                           | 3225* (sh)                                              | v (O–H)                                                          | [17,18] |

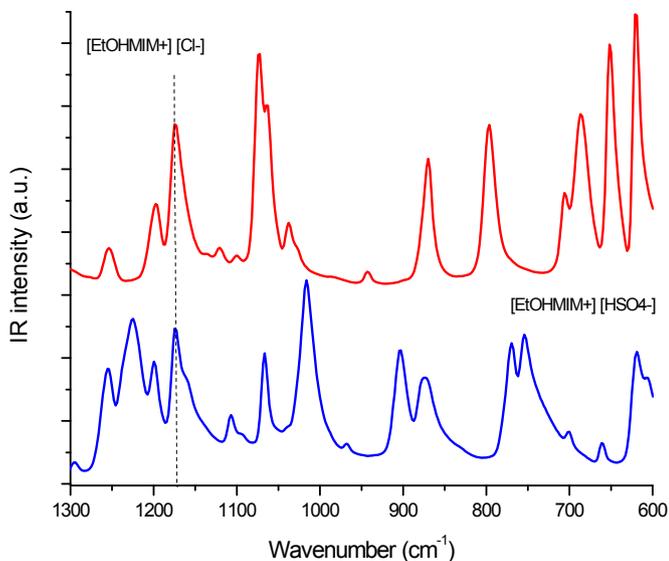


Fig. 6. FTIR/ATR spectra of [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] in the spectral range 1300–600 cm<sup>-1</sup>.

gas from the mass spectrometry curve (Fig. 10d). The second stage begins at 274 °C and ends at about 342 °C with a loss of 6.24% corresponding to the release of CH<sub>3</sub> and OH identified gas from the mass spectrometry curve, and the third stage between 342 and 400 °C with a loss of 61.94%.

## 5. Conclusion

In this study, we synthesized a new Ionic liquid [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] which was characterized by RMN, FTIR/ATR and DSC. The obtained compound shows interesting thermal properties. The results of vibrational spectroscopy and DSC was compared with those obtained on the same intermediate compound [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] who differs only by the type of anion. The anion seems to play an important influence in the thermal stability of the compound as well as on its vibrational behavior.

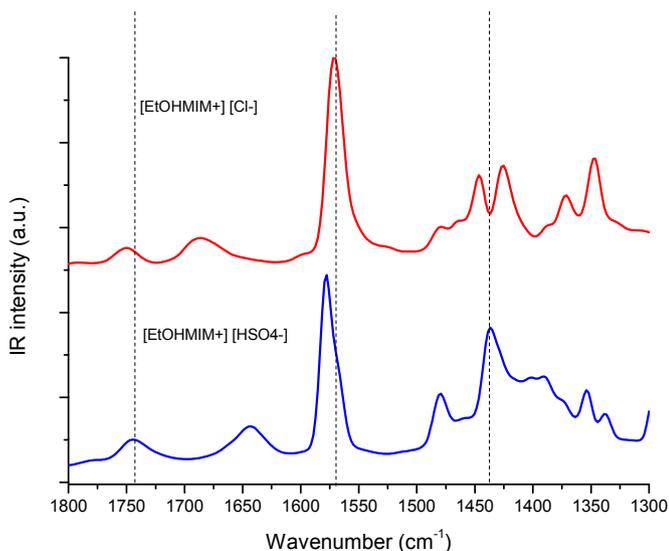


Fig. 7. FTIR/ATR spectra of [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] in the spectral range 1800–1300 cm<sup>-1</sup>.

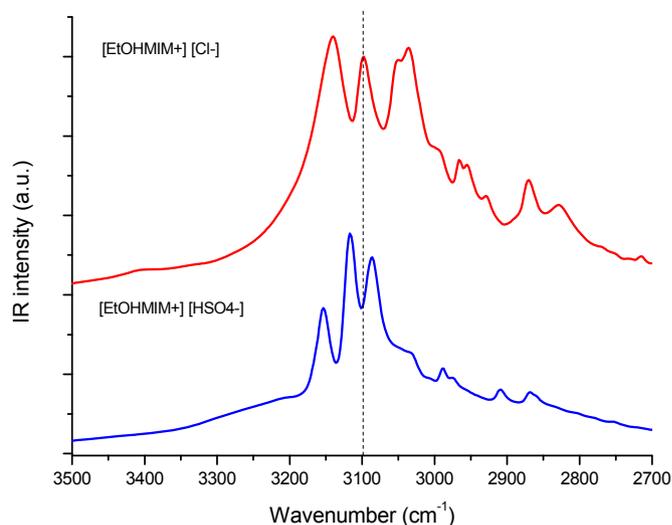


Fig. 8. FTIR/ATR spectra of [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] in the spectral range 3500–2400 cm<sup>-1</sup>.

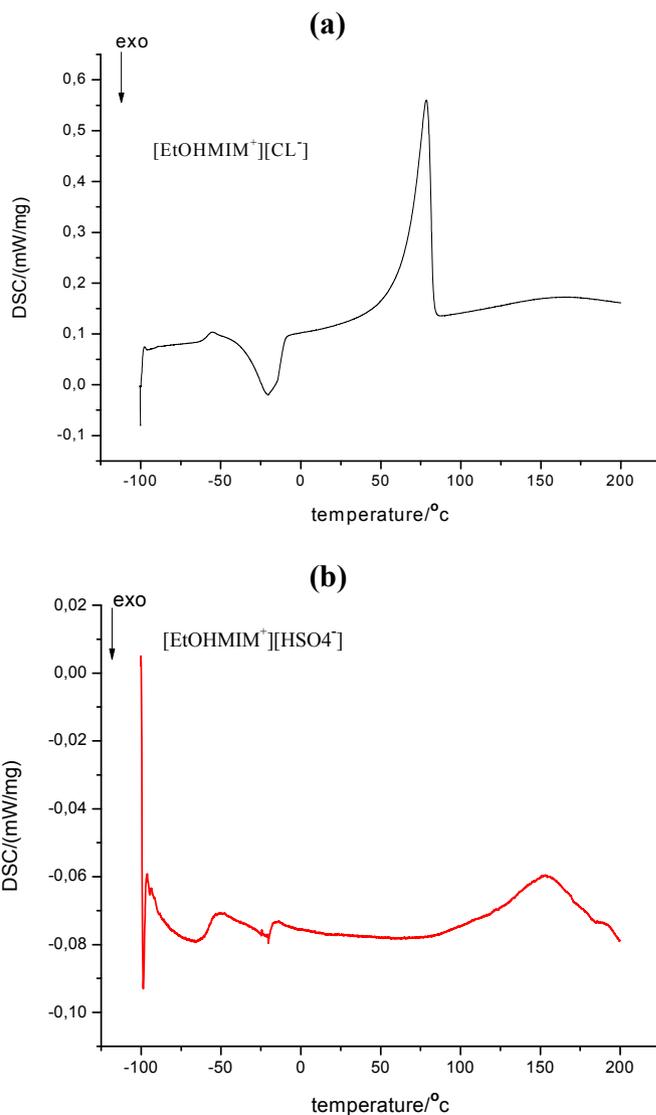
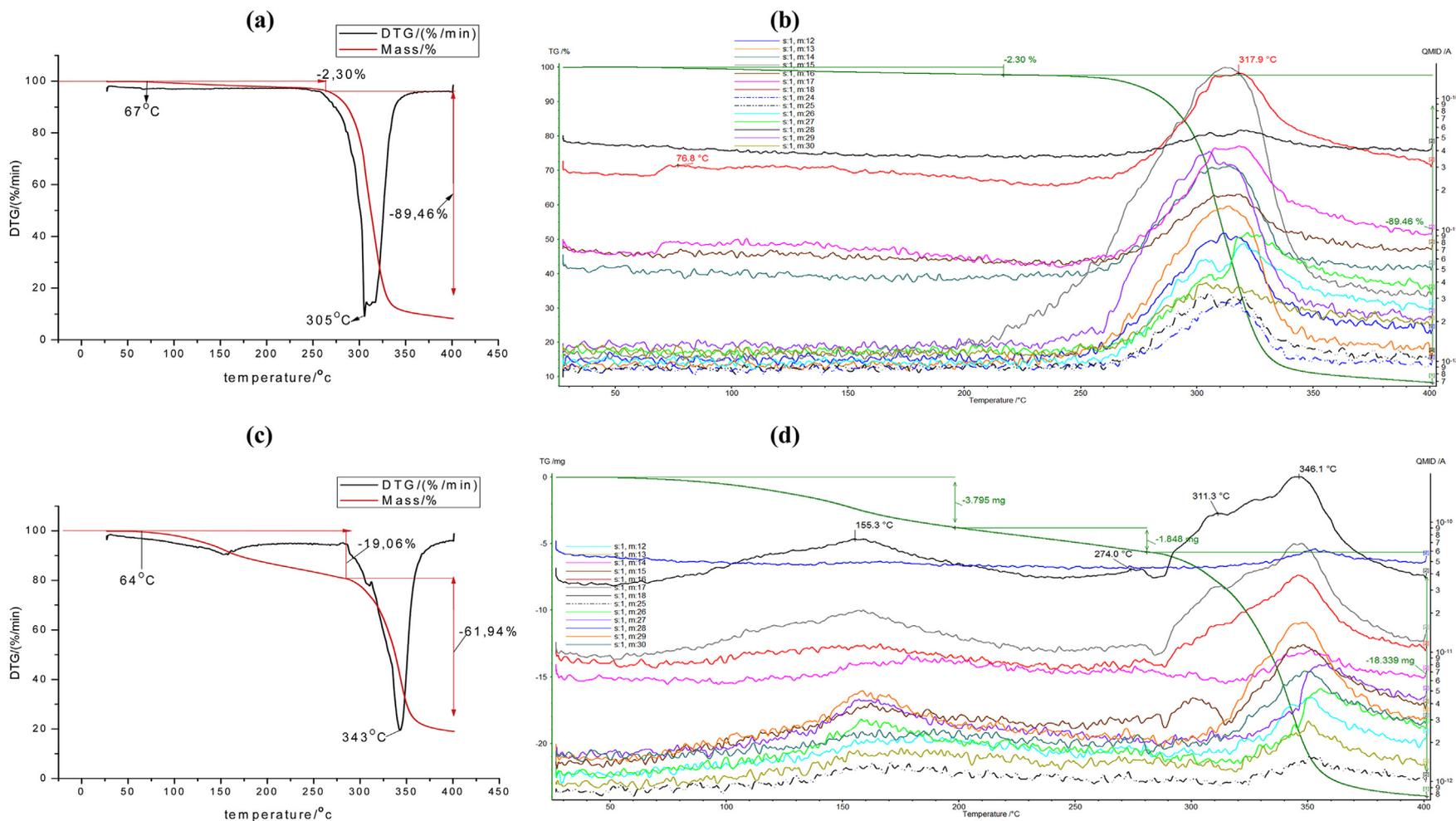


Fig. 9. DSC thermogram of ionic liquid [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] (a) and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (b) from 100 °C to 200 °C.



**Fig. 10.** TGA and DTG of ionic liquid [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] (a) and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (c) (20 °C–400 °C) and mass spectrometric diagram of gas escaped from ionic liquid [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] (b) and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (d).

**Table 2**  
Thermal properties of [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] and [EtOHMIM<sup>+</sup>][HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>].

| Ionic liquids                                           | Tg (°C) | Tf (°C) | Td (°C) | Td <sub>r</sub> (°C) |
|---------------------------------------------------------|---------|---------|---------|----------------------|
| [EtOHMIM <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]               | -20     | 64      | 67      | 305                  |
| [EtOHMIM <sup>+</sup> ][HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] | -62     | 153     | 155     | 343                  |

## Acknowledgment

We would like to thank Quentin Arnould, technician of Walloon Agricultural Research Centre (CRA-W), who participated to FTIR/ATR measurements and the ATRST-DGRSDT for the financial support.

## References

- [1] C. Chen, A functionalised ionic liquid: 1-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride, *Phys. Chem. Liq.* 48 (3) (2010) 298–306.
- [2] I. Dinarès, C.G. De Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, E. Alcalde, Imidazolium ionic liquids: A simple anion exchange protocol, *Green Chem.* 11 (10) (2009) 1507–1510.
- [3] E. Ennis, S.T. Handy, A facile route to C2-substituted imidazolium ionic liquids, *Molecules* 14 (6) (2009) 2235–2245.
- [4] H.-C. Kan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, Bicyclic imidazolium-based ionic liquids: synthesis and characterization, *Tetrahedron* 63 (7) (2007) 1644–1653.
- [5] A.C. Kleinschmidt, Produção de grafeno pela abertura de nanotubos de carbono auxiliada por líquido iônico e uso em nanocompósitos de resina epoxídica, 2014.
- [6] A. Benabdellah, E.-H. Belarbi, H. Ilikti, M. Hatti, B. Fettouhi, Electrical Properties of PANI/Chalcogenide Junctions Doped with Ionic Liquids Anions, *Tenside Surfactants Deterg.* 49 (3) (2012) 241–246.
- [7] B. Fetouhi, A. Benabdellah, E.H. Belarbi, H. Ilikti, T. Benabdallah, Junction Characteristics System Based on Composite Organic Semiconductors: Polystyrene/Polyaniline Doped by [BMIM][BF<sub>4</sub>] Ionic Liquid, *Tenside Surfactants Deterg.* 51 (6) (2014) 541–546.
- [8] K. Noack, P.S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (42) (2010) 14153–14161.
- [9] J.M. Oblisca, S.D. Arco, M.H. Huang, Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids, *J. Fluoresc.* 17 (6) (2007) 613–618.
- [10] M. Debdab, F. Mongin, J.P. Bazureau, Ionic-liquid-supported synthesis of amines and derivatives, *Synthesis* 23 (2006) 4046–4052.
- [11] S. Zhang, X. Qi, X. Ma, L. Lu, Q. Zhang, Y. Deng, Investigation of cation-anion interaction in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-based ion pairs by density functional theory calculations and experiments, *J. Phys. Org. Chem.* 25 (2012) 248–257.
- [12] J.-C. Legeay, J.J.V. Eynde, J.P. Bazureau, Ionic liquid phase technology supported the three component synthesis of Hantzsch 1, 4-dihydropyridines and Biginelli 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones under microwave dielectric heating, *Tetrahedron*, 61 (52) (2005) 12386–12397.
- [13] A. Arfan et, J.P. Bazureau, Efficient combination of recyclable task specific ionic liquid and microwave dielectric heating for the synthesis of lipophilic esters, *Org. process Res. Dev.* 9 (6) (2005) 743–748.
- [14] S. Bresson, M. El Marssi, B. Khelifa, Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides, *Chem. Phys. Lipids* 134 (2005) 119–129.
- [15] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Struct.* 1065 (2014) 86–92.
- [16] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion, *J. Mol. Struct.* 1083 (2015) 179–186.
- [17] F. Shirini, N.G. Khaligh, S. Akbari-Dadamahaleh, Preparation, characterization and use of 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 365 (2012) 15–23.
- [18] V. Emmanuel, B. Odile, R. Céline, FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture, *Spectrochimica Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 1255–1259.
- [19] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, John Wiley & Sons, 2004.

## المخلص

تهدف أطروحة الدكتوراه هذه لتركيب العديد من السوائل الأيونية وبوليمرات (السوائل الأيونية) الجديدة ودراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية.

قمنا بتركيب مجموعة من السوائل الأيونية 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium بنوعين مختلفين من الشوارد السالبة  $\text{Cl}^-$  و  $\text{HSO}_4^-$  و بالإضافة إلي سائل ايوني 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium الذي قمنا ببلورته بفضل الرابطة فنيل من اجل الحصول علي (poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) و لتأكيد أهمية الشاردة السالبة  $\text{HSO}_4^-$  قمنا بي الاستقلاب الايوني لي (poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) من أجل الحصول علي (poly(hydrogénéosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium) الذي ينتمي الي عائلة البولي كاتيون مع  $\text{HSO}_4^-$  مضاد أنيون لحضنا أن استقلاب الشاردة  $\text{Cl}^-$  بالشاردة  $\text{HSO}_4^-$  يحسن من الخصائص الحرارية والناقلية. المقارنة بين chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium و hydrogénéosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium تثبت إن حجم الشاردة السالبة يؤثر علي النقالية، حيث إن الزيادة في حجم الشاردة السالبة يرفع في النقالية. و قمنا أيضا بمقارنة بينت السائل الأيوني chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium و (1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium) - poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3 من اجل تأكيد أن السوائل الأيونية أكثر ناقلية من بوليمرات السوائل الأيونية.

## Résumé

Ce travail de thèse de doctorat a pour objectifs de synthétiser plusieurs nouveaux liquides ioniques et poly(liquide ioniques) et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques.

La synthèse effectuée concerne les liquides ioniques 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium avec deux anions différents  $\text{Cl}^-$  et  $\text{HSO}_4^-$ . Un liquide ionique chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium pour lequel une polymérisation par sa fonction vinyle a été proposée pour obtenir le poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium). Pour confirmer l'importance de l'anion  $\text{HSO}_4^-$ , nous avons procédé à la métathèse du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium) pour avoir le poly(hydrogénéosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3- Vinylimidazolium) de la famille des poly cations avec le contre-anions  $\text{HSO}_4^-$ . Nous avons observé que la réaction de métathèse d'anions  $\text{Cl}^-$  avec l'anion  $\text{HSO}_4^-$  améliore les propriétés thermiques et diélectriques.

Une comparaison des mesures diélectriques du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium et du hydrogénéosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium montre que la taille de l'anion a un effet important sur la conductivité. En effet, l'augmentation de la taille de l'anion favorise l'augmentation de la conductivité. Une autre comparaison des comportements diélectriques du chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-vinylimidazolium et du poly(chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-Vinylimidazolium) confirme que la conductivité du liquide ionique est plus élevée que celle du poly(liquide ionique).

## Abstract

The aims of this PhD thesis are to synthesize several new ionic liquids and poly (ionic liquids) and to study their physicochemical properties.

The synthesis carried out relates to the ionic liquids 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium with two different anions  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HSO}_4^-$ . A chloride 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium ionic liquid for which a polymerization by its vinyl function has been proposed to obtain the poly (1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium chloride). To confirm the importance of the  $\text{HSO}_4^-$  anion, we have metathesized poly (1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium chloride) to obtain the poly (1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium hydrogénéosulfate) of polycations family with the counter-anions  $\text{HSO}_4^-$ . We have observed that the metathesis reaction of  $\text{Cl}^-$  anions with the  $\text{HSO}_4^-$  anion improves the thermal and dielectric properties.

A comparison of the dielectric measurements of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride and 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium hydrogénéosulfate shows that the size of the anion has a significant effect on conductivity. Indeed, the increase in the size of the anion promotes the increase of the conductivity. A further comparison of the dielectric behavior of 1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium chloride and poly (1-(hydroxyethyl)-3-vinylimidazolium chloride) confirms that the conductivity of the ionic liquid is higher than that of the poly (ionic liquid).