



République Algérienne Démocratique et Populaire.



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Université de Tissemsilt .

Faculté des Sciences et de la Technologie.

Département des Sciences de la Matière.

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master académique.

Filière : Chimie.

Spécialité : Chimie moléculaire.

Présentée par : Farlou fatima zahraà .

**Etude Expérimentale et théorique les propriétés physico-chimie
d'un liquide ionique à base de phosphonium.**

Soutenu le :29/06/2026

Devant le Jury :

Bidaoui Mourad	Président	Pr	Univ-Tissemsilt
Belhocine Mohamed	Encadreur	Pr	Univ-Tissemsilt
Kaas sid ahmed	co -Encadreur	M .C.B	Univ-Tissemsilt
Bouchetta Abbas	Examineur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026



À mon cher père, Qui a toujours été ma force et ma fierté, merci pour tous les efforts que tu as déployés pour moi, et pour ton soutien indéfectible, ta patience et tes encouragements tout au long de mon parcours scolaire.

Les mots me manquent pour exprimer ma profonde gratitude. Que Dieu te bénisse abondamment et te garde comme un pilier et une lumière dans ma vie.

Ma très chère mère, Ô source de tendresse et de sécurité, Merci pour chacune de tes prières sincères, et pour ton amour, ta patience et tes sacrifices qui m'ont permis d'en arriver là. Tu as toujours été mon soutien et ma force dans les moments de fatigue et de faiblesse. Que Dieu te bénisse abondamment, et qu'il te garde comme une couronne sur ma tête et une lumière qui illumine ma vie.

Kenza Merci pour ton soutien indéfectible et d'avoir été là à mes côtés à chaque étape. Tes paroles encourageantes m'ont donné la force et la confiance nécessaires pour persévérer. T'avoir dans ma vie est une immense bénédiction. Je prie pour que Dieu te protège, exauce tous tes vœux et que notre amour et notre affection demeurent éternels.

À mes chers frères : Razika, Houria, Mohamed. Merci pour votre amour sincère et votre soutien indéfectible, et pour chaque instant où vous avez été pour moi une source de joie et de force. Votre présence à mes côtés m'a toujours motivé à persévérer et à donner le meilleur de moi-même. Je prie pour que Dieu vous protège et que notre fraternité, notre amour et notre bonheur perdurent. **À mes chères amies,** Merci pour votre soutien, votre encouragement et les merveilleux moments partagés tout au long de ce parcours.



Remerciement

Je remercie infiniment Allah, le Tout-Puissant, pour les multiples bienfaits et grâces qu'Il m'a accordés tout au long de ma vie. C'est grâce à Sa volonté et à Son soutien que j'ai pu accomplir cette étape importante de mon parcours universitaire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadrant, **Monsieur Belhocine Mohamed** qui a été pour moi un véritable pilier, non seulement sur le plan académique mais également en tant que père spirituel. Par sa sagesse et ses conseils inestimables, il m'a guidée avec bienveillance et m'a accompagnée à chaque étape de mon parcours universitaire, en particulier lors de la rédaction de ce mémoire. Sa disponibilité constante, sa sincérité et son dévouement exemplaire resteront pour moi une source d'inspiration durable. Je lui adresse toute ma gratitude et mon respect le plus profond.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadrant, **Monsieur kaas sid ahmed**, pour son accompagnement constant, ses conseils précieux et ses remarques pertinentes qui ont largement contribué à la réalisation de ce mémoire. Sa disponibilité et son dévouement exemplaire resteront pour moi une source d'inspiration et de respect.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur Chaker Yacine**, qui n'a jamais manqué de m'encourager et de me prodiguer ses conseils, et qui m'a constamment soutenu tout au long de ce projet. Je lui suis vivement reconnaissant pour son travail acharné, son dévouement et sa disponibilité exemplaire.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements aux honorables membres du jury, **M. Bidaoui Mourad** et **M. Boucheta Abbas**, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je les remercie chaleureusement pour le temps qu'ils ont consacré, ainsi que pour leurs remarques, leurs suggestions et leurs précieuses observations,

Qui contribueront sans aucun doute à l'amélioration de ce mémoire.

Fatima zahraà

Sommaire

Abréviations et symboles utilisés

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction général.....2

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques.

I.1.Introduction.....6

I.2.Historique 6

I.3.Définition 7

I.4.Purification et pureté des liquides ioniques 8

I.5.Les propriétés physico-chimiques d'un liquide ionique 9

I.5.1-La viscosité 9

I.5.2-La Solubilité 9

I.5. 3-La Densité 9

I.5.4-Polarité 9

I.5.5-Stabilité thermique 10

I.5.6-Conductivité ionique... 10

I.6. La synthèse des liquides Ioniques 10

I.6.1. Réaction de quaternisation 11

I.6.2. Echange d'anion 11

I.6.2.a. Traitement avec un acide de Lewis 11

I.6.2.b. La métathèse anionique 11

I. 7. Nomenclature des liquides ioniques 12

I.	8.	La	structure	des	liquides	
ioniques						12
I.9.	Les applications du liquide ioniques					13
I.9.1.	Applications en électrochimie					14
I.9.2.	Applications	dans	le	domaine	des procédés de séparation.....	14
I.9.2.1.	Extraction liquide-liquide					15
I.9.2.2.	Chromatographie	en	phase	gazeuse (GC)		15
I.9.3.	Applications	en	synthèse	organique	et en catalyse	15
I.10.	Les	liquides	ioniques	à	base de phosphonium	15
I.11.	Comparaison	entre	les	liquides	ioniques phosphonium et imidazolium.....	16
I.12.	Le bromure d'Allyltriphenylphosphonium					17
I.13.	Conclusion					17
Références						

Chapitre II : Synthèse et caractérisation.

II.		1.
Introduction		19
II.2.	Les	produits utilisés
		19
II. 3.	Préparation	des échantillons
		20

II.3.1. Cas de l'anion BF_4^-	20
II.3.2. Cas de l'anion NTf_2	22
II. 4.Caratérisation des échantillons	24
II. 4. 1. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	24
II. 4. 1. 1 Le principe de La résonance magnétique nucléaire (RMN)	24
II. 4. 1. 2.Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	25
a.Spectre RMN du liquide ionique $[\text{ILBF}_4]$	25
b.Spectre RMN du liquide ionique $[\text{ILNTf}_2]$	26
c. Spectre RMN du liquide ionique $[\text{Br}]$	27
II. 4.2. La spectroscopie infrarouge	29
II. 4.2. 1.Le principe de La spectroscopie infrarouge	30
II. 4.1. 1.Le mode opératoire.....	30
II. 4.2. 2.Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	30
A. Spectre FTIR du LiBr	30
B. Spectre FTIR du LiBF_4	31
C. Spectre FTIR du NTf_2	32
II.3. L'analyse thermique	33
II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	33
II.3. 1.1. Mode opératoire	34
II.3. 1.2. Résultats et discussion	34

Références

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique.

III. 1. Introduction.....	38
---------------------------	----

III.	2. La	modélisation	
moléculaire			38
III. 3. GaussView			39
III .4. Le logiciel Gaussian			39
III .5. Méthodologie de calcul			39
III	.6.	Optimisation	de la
géométrie			40
III .6. 1. la géométrie de liquide ionique BF_4			40
III .6. 2. la géométrie de liquide ionique NTf_2			41
III .6. 3 .la géométrie de liquide ionique Br			42
III .7. Orbitales moléculaire HOMO/LUMO			42
III .7.1. Signification des Couleurs dans les Représentations Orbitélares			42

III .7.2. Étude théorique des orbitales moléculaires frontières (HOMO–LUMO) des liquides ioniques	44
III.7.3. Effet du Changement d'Anion sur les Orbitales Frontières et le Gap Énergétique	45
III .7.4. Énergie de Gap ($\Delta\epsilon$) et Conséquences sur la Réactivité et les Propriétés NLO	46
III .7.5.Données Extraites et Analyse Préliminaire	46
III .7. 6. Potentiel électrostatique moléculaire	47
III .7. 6. a. Interprétation des Cartes Potentiel électrostatique moléculaire	48
1. Liquide Ionique avec Anion Tétrfluoroborate (BF_4^-)	48
2. Liquide Ionique avec Anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-)	48
3. Liquide Ionique avec Anion bromure d'allyltriphénylphosphonium (Br^-)	49
III .7 .6. b. Comparaison des Trois Liquides Ioniques	49
III .7 .6. c. Effet de l'Échange d'Anion	50
III.8. Infrarouge des Liquide Ionique	50
III.8. a. Infrarouge Br	51
III.8. b. Infrarouge BF_4	51
III.8. c. Infrarouge LINTF_2	52
III.9. Interprétation De Superposition et comparaisonsdes spectres FTIR théoriques et expérimentaux	52

III.10. Comparaison entre RMN théorique et expérimentale de trois liquides ioniques	54
III.10. a. LI -Br	54
III.10. b. LI -BF ₄	55
III.10. c. LI- NTF ₂	56
III.11. Prédiction d'Activité Biologique d'un Liquide Ionique	57
III.11.1 L'activité biologique	57
III.11.2 Méthodologie	57
III.11.3 Résultats de la Prédiction d'Activité Biologique	57
III.12. Effets Indésirables et Toxiques Prédits	58
III.13. L'activité biologique du liquide ionique et choix de la cible protéique pour le Docking	
II.13.1 Évaluation de l'activité biologique par PASS Online	59
II.14. Conclusion	60
Références	
Conclusion	62
Résumé	

générale

Liste de figure :

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

Figure I.1: L'évolution du volume de publications consacrées aux liquides ioniques	7
Figure I.2: Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques	10
Figure I. 3 : Nature et classification des anions utilisés dans les liquides ioniques.....	13
Figure I-4 : représente les diverses applications des Liquide ionique	14
Figure I-5 : schéma explicatif de la synthèse des liquides ioniques.....	16

FigureI-6 : Structure de l'allyltriphenylphosphonium bromure (ATPB).....	17
---	-----------

Chapitre II : Synthèse et caractérisation.

FigureII -1: Allyltriphenylphosphonium bromide.....	19
FigureII -2: Sodium Tetrafluoroborate	20
FigureII -3: LithiumBis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide	20
FigureII– 4 : montage d'agitation magnétique.....	21
FigureII– 5 : montage de filtrations.....	21
FigureII– 6 : le liquide ionique purifié.....	22
FigureII – 7 : montage d'agitation magnétique.....	22
Figure II-8 : Élimination du solvant par évaporateur rotatif.....	23
Figure II – 9 :Aspect du liquide ionique avant séchage.....	23
FigureII– 10 : Aspect physique des liquides ioniques obtenus.....	23
FigureII–11 :La résonance magnétique nucléaire (RMN) du spectromètre.....	24
FigureII–12 : Spectre RMN H^1 du liquide ionique [ILBF₄].....	25
FigureII–13 : Spectre RMN C^{13} du liquide ionique [ILBF₄].....	26
FigureII–14 : Spectre RMN H^1 du liquide ionique [ILNTf₂].....	27
FigureII–15 : Spectre RMN C^{13} du liquide ionique [NTf₂].....	27
FigureII–16 :Spectre RMN H^1 du liquide ionique [ILBr].....	28
FigureII–17 : Spectre RMN C^{13} du liquide ionique [ILBr].....	29
FigureII–18 :Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour les analyses	29
Figure II–19 : Visualisation du spectre infrarouge Br.....	31
FigureII–20:Visualisationdu spectre infrarouge BF₄.....	32
Figure II–21 :Visualisation du spectre infrarouge NTF₂.....	33
FigureII– 22: Courbes ATG comparatives des trois liquides ioniques étudiés : LI-Br, LIBF₄ et LI-NTf₂..	35

Chapitre III : étude par DFT sur liquide ionique.

Figure III -1 : la géométrie de liquide ionique BF_4	41
Figure III -2 : la géométrie de liquide ionique NTF_2	41
Figure III -3 : la géométrie de liquide ionique Br.....	42
Figure III -4: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.....	43
Figure III -5 : Visualisation du spectre infrarouge LI Br.....	51
Figure III-6 : Visualisation du spectre infrarouge LI BF_4	51
Figure III -7 : Visualisation du spectre infrarouge LI NTF_2	52
Figure III - 8 : Comparaison des spectres infrarouges théorique et expérimental du composé LI Br.....	53
Figure III - 9: Comparaison des spectres infrarouges théorique et expérimental du composé LI BF_4	53
Figure III - 10 : Comparaison des spectres infrarouges théorique et expérimental du composé LI NTF_2 ...	54

Liste des tableaux :

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

Tableau I.1: Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides Ioniques.....	8
Tableau I.2 :Liquides ioniques obtenus par échange d'anions (métathèse anionique).....	12
Tableau I.3 : Classification des principaux cations et anions utilisés dans les liquides ioniques	13

Chapitre III : étude par DFT sur ionique.

Tableau III-1 :Visualisation des orbitales HOMO et LUMO des composés BF_4 , NTF_2 et Br.....	45
Tableau III-2 :Comparaison des localisations des orbitales HOMO-LUMO et des énergies de gap pour les liquides ioniques étudiés.....	47
Tableau III -3 : Distribution du potentiel électrostatique moléculaire pour les liquides ioniques BF_4 , NTF_2 et Br.....	48

Tableau III –4 : Comparaison des caractéristiques physicochimiques des anions BF_4^- , NTf_2^- et Br^-	49
Tableau III –5 : Tableau des activités biologiques prédites du composé étudié selon les valeurs de P_a et P_i	58
Tableau III –6 : Prédiction des effets toxiques potentiels du composé étudié à partir des probabilités P_a et P_i	58
Tableau III.7 : Activités biologiques prédites par PASS Online ($P_a > 0,7$).....	60

Liste d'abréviation

LIs : Liquides ioniques

BF_4^- : Tétrafluoroborate

NTf_2^- : Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide

Br^- : bromure de phosphonium

KCl: Chlorure de potassium

NaCl : Chlorure de sodium

AlCl_3 : Chlorure d'aluminium

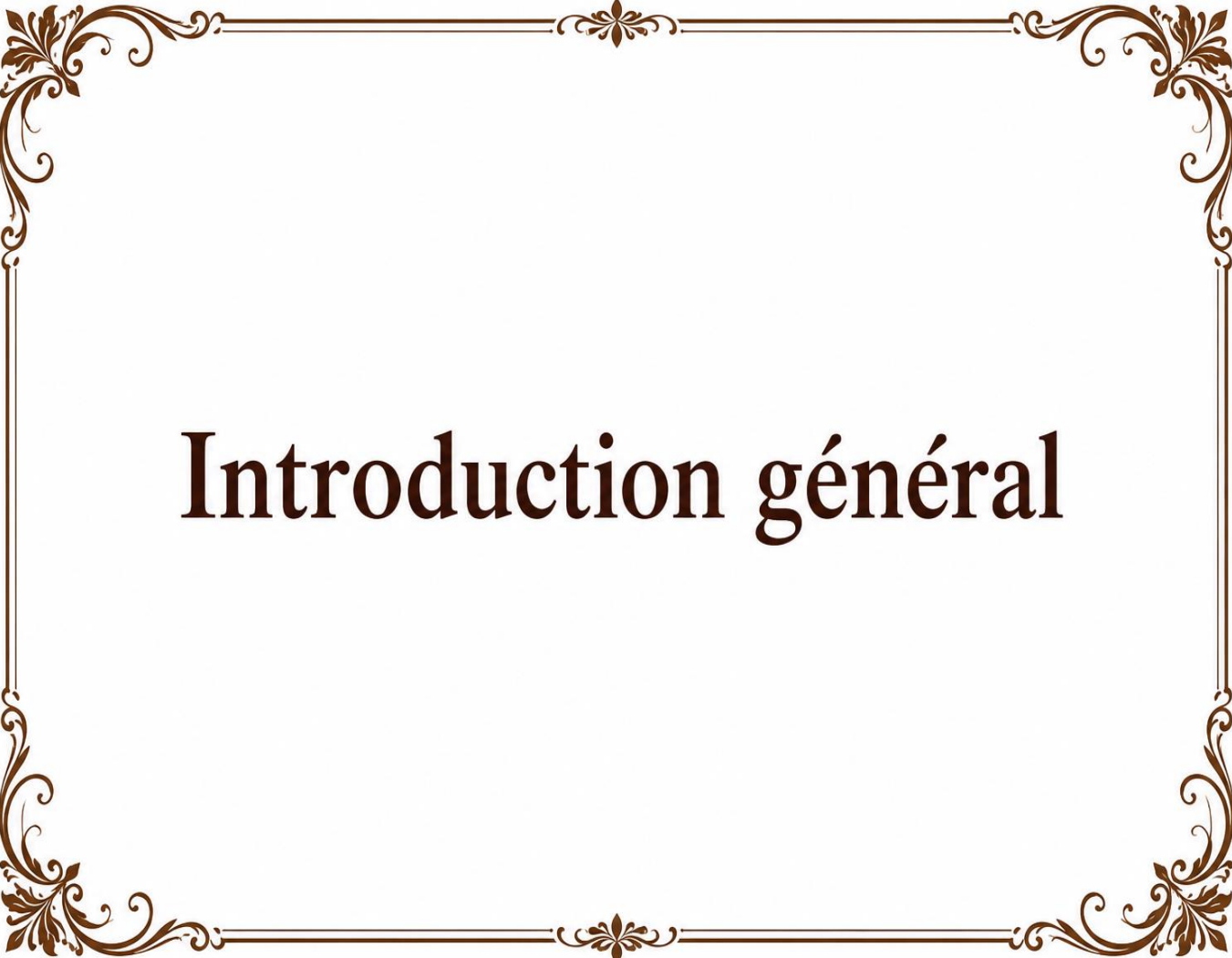
DFT : la Théorie de la fonctionnelle de la densité

MEP : Potentiel Électrostatique Moléculaire

$^\circ\text{C}$: Degré Celsius

g : Gramme

ATG : L'analyse thermogravimétrique



Introduction général

Introduction :

Les liquides ioniques (IL) ont suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines d'application tels que les dispositifs électrochimiques [1, 2], les applications catalytiques et chimiques [3], les procédés de séparation et d'extraction [1], en tant qu'agents antibactériens, ...etc. En raison de leurs propriétés uniques, telles que : une conductivité élevée, une stabilité thermique et chimique, une faible volatilité, une solubilité élevée et de larges fenêtres électrochimiques [1-4].

Les liquides ioniques (IL) sont des sels fondus caractérisés par de point de fusion relativement inférieurs à 100 °C. Ils sont formés par la combinaison d'un cation organique volumineux lié à un anion organique ou inorganique, et leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la nature de cette association cation/anion [1, 4, 5]. Ils sont nommés et classés selon le type de cation organique, tels que l'imidazolium, l'ammonium, le phosphonium, le pyridinium, le pyrazolium, le pyrrolidinium, le thiazolium, etc. [6, 7]. Les liquides ioniques à base de phosphonium sont les plus utilisés en raison de leurs propriétés intéressantes, notamment leurs stabilités thermiques élevées, leurs propriétés catalytiques importantes et leurs activités solvantes [7]. Ces composés sont des matériaux ioniques contenant des atomes de phosphore au sein du cation, qui est chargé positivement. Les liquides ioniques phosphorés sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment en électrochimie comme électrolytes pour batteries [8, 9], supercondensateurs pour le stockage d'énergie, électrolytes pour cellules solaires [10] et inhibiteurs de corrosion [11]. Ils trouvent également des applications dans les nanomatériaux [12-13], comme solvants organiques [14], catalyseurs et réactifs [15, 16], ainsi que dans les procédés de séparation et d'extraction [8]. De plus, leurs propriétés physico-chimiques remarquables leur permettent d'être étudiés de plus en plus pour les applications biologiques, notamment comme agents antibactériens, antioxydants et anticancéreux [1, 7].

Le bromure d'allyltriphénylphosphonium [**ILBr**] est un composé chimique spécifique largement employé dans les domaines pharmaceutiques et la synthèse organique. Grâce à sa structure caractéristique de sel de phosphonium, il intervient comme catalyseur de transfert de phase ainsi que comme réactif dans différentes transformations chimiques. Utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium en milieu acide, Formation d'une couche protectrice (monocouche) sur la surface de l'aluminium. Réduction de la vitesse de corrosion grâce au phénomène d'adsorption. Augmentation de la résistance au transfert de charge (R_{ct}). Diminution de la capacité de la double couche. Renforcement de l'adsorption par interaction électrostatique de l'ion bromure Br^- avec la surface métallique. Utilisation dans les études électrochimiques : Gravimétrie Polarisation potentiodynamique [17]. Spectroscopie d'impédance électrochimique Sa bonne stabilité associée à une réactivité notable en fait un composé clé pour l'élaboration de molécules organiques complexes et de substances à intérêt pharmaceutique [18].

Cependant, à notre connaissance, il n'existe actuellement aucune étude approfondie qui examine la nature de l'effet de l'anion sur les propriétés structurales, vibrationnelles et biologique du bromure d'allyltriphénylphosphonium **[ILBr]**.

Dans ce travail, nous étudions, par des méthodes expérimentales et théoriques, trois liquides ioniques à base de phosphonium : bromure d'allyltriphénylphosphonium **[ILBr]**, le tétrafluoroborate d'allyltriphénylphosphonium **[ILBF₄]** et le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide d'allyltriphénylphosphonium **[ILNTF₂]**. Notre objectif, est d'étudier l'influence de l'anion sur les propriétés structurales, thermiques et biologique de ces liquides ioniques.

La chimie quantique est une méthode théorique permettant d'optimiser les géométries moléculaires et d'analyser la distribution électronique des matériaux synthétisés. Elle permet notamment de déterminer le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), d'évaluer les charges partielles et d'étudier les orbitales moléculaires (MO) et leurs niveaux d'énergie. Les spectres vibrationnels ont été déterminés par une combinaison de données expérimentales et de calculs théoriques, ces derniers étant réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP. L'exploration approfondie des calculs DFT repose sur l'utilisation des spectres vibrationnels, mettant en évidence les corrélations entre les bandes observées et les caractéristiques structurales des composés étudiés, plutôt que sur l'attribution de modes vibrationnels distincts des liquides ioniques (LI). Les propriétés thermiques des LI ont été aussi étudiées par analyse ATG.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le chapitre 01 présente une étude bibliographique sur les liquides ioniques à base de phosphonium. Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante, constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Ils se distinguent par des propriétés importantes telles qu'une faible volatilité, une grande stabilité thermique et une bonne conductivité ionique.

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté l'historique des liquides ioniques, puis nous avons abordé les notions de purification et de pureté. Nous avons ensuite étudié leurs principales propriétés physico-chimiques, notamment la viscosité, la solubilité, la densité ainsi que la stabilité thermique. Enfin, nous sommes intéressés aux différentes voies de synthèse des liquides ioniques. Et la Réaction de quaternisation . La métathèse anionique, la Nomenclature des liquides ioniques de plus La structure des liquides ioniques, Nous avons ensuite examinées applications du liquide ioniqueutilisés dans des domaines variés tels que la catalyse, la biocatalyse, la chimie de synthèse et l'électrochimie, ainsi que dans des procédés analytiques comme la séparation, l'extraction, l'électroanalyse, la détection et la spectrométrie. De nombreux travaux

ont souligné leurs avantages en tant que solvants innovants. En suite la Comparaison entre les liquides ioniques phosphonium et imidazolium.

Le chapitre 02 est consacré à la synthèse et à la caractérisation. Nous avons présenté les produits utilisés pour la préparation des liquides ioniques. Nous avons utilisé Allyltriphenylphosphonium bromide. Sodium Tetrafluoroborate. LithiumBis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide. Puis, nous avons réalisé la préparation des échantillons BF_4 et NTF_2 . Par la suite nous avons effectué la caractérisation des échantillons.

Premièrement, nous avons étudié la résonance magnétique nucléaire (RMN). Deuxièmement, nous avons étudié la spectroscopie infrarouge (IR). Nous avons également étudié l'analyse thermique, notamment en réalisant une analyse thermogravimétrique (ATG).

Le chapitre 03 La modélisation moléculaire, réalisée à l'aide des logiciels **Gaussian09** et **GaussView**, a permis d'optimiser les géométries et d'analyser les propriétés électroniques de plusieurs liquides ioniques (BF_4^- , NTF_2^- et Br^-). Les calculs ont été effectués selon la méthode **DFT-B3LYP** avec la base **6-311G(d,p)**. Offrant un compromis satisfaisant entre précision et coût computationnel. Les résultats montrent que la nature de l'anion influence fortement la distribution des orbitales frontières (HOMO/LUMO), le gap énergétique, par conséquent, la stabilité et la réactivité des systèmes étudiés. Et Conséquences sur la Réactivité et les Propriétés NLO ,Nous avons également étudié le potentiel électrostatique moléculaire (MEP),

Nous avons réalisé une comparaison approfondie des trois liquides ioniques (BF_4^- , NTF_2^- et Br^-), mettant en évidence leurs différences structurales et électroniques, ainsi que l'impact direct de la nature de l'anion sur leurs propriétés physicochimiques. Également étudié l'infrarouge des liquides ioniques et établi les spectres théoriques (BF_4^- , NTF_2^- et Br^-), après une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux de la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée aux atomes de carbone et d'hydrogène dans les liquides ioniques.

Nous avons ensuite effectué une superposition et une comparaison des spectres FTIR théoriques et expérimentaux. L'objectif est de vérifier l'exactitude et la fiabilité des résultats mathématiques par rapport à la réalité expérimentale. Ensuite, nous avons réalisé la prédiction de l'activité biologique d'un liquide ionique. Et choix de la cible protéique pour le docking.

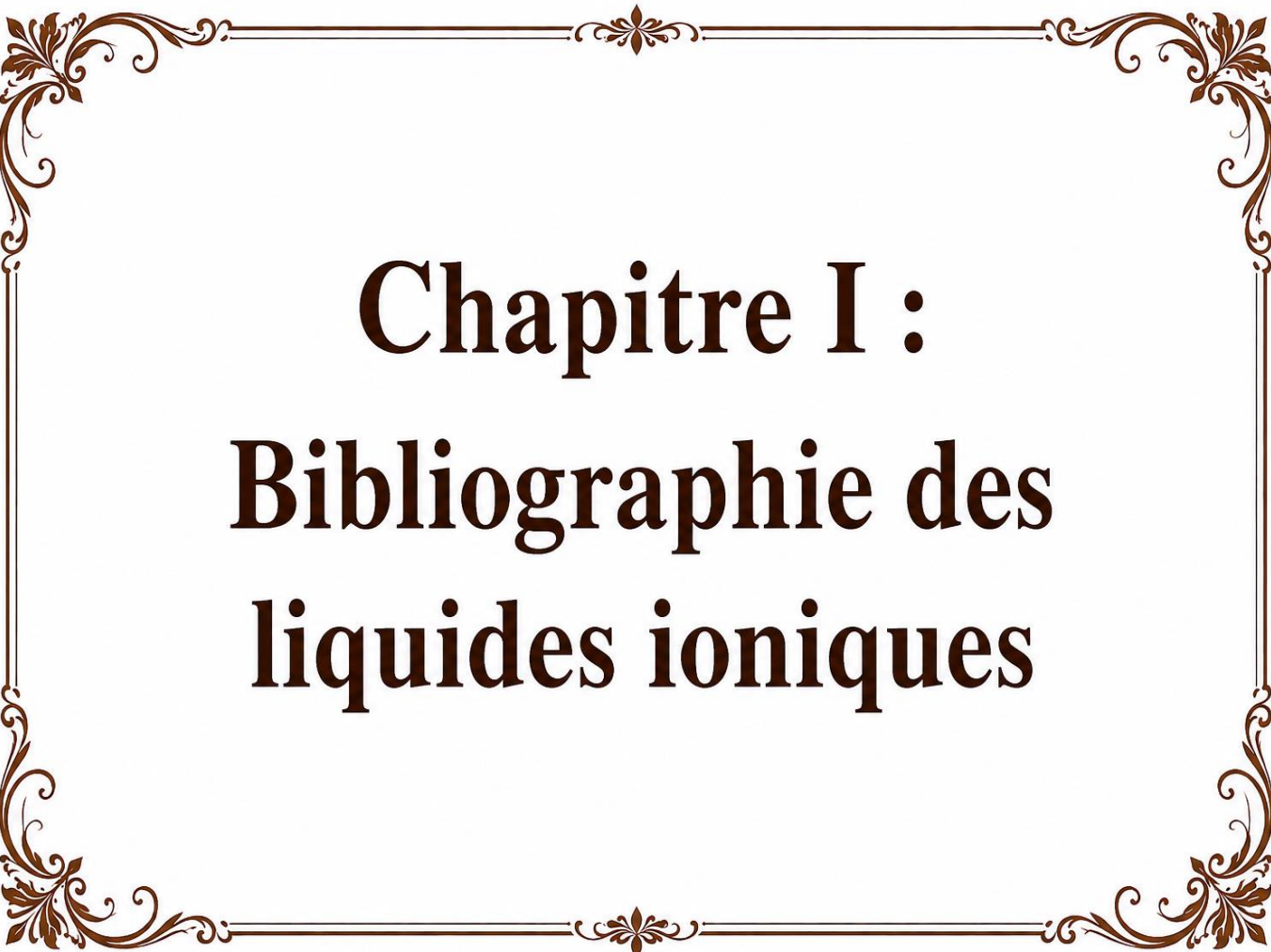
Références :

- [1]Tahir, A.,M. Belhocine, M., Bassou, D., Bourzami, R., Dergal, F., Ouksel, L., Debdab, M., Benladghem, Z., Ammari, A., Kendil, W., Bouktab, S., Haouzi, A., Chaker, Y., Chai, K., & Ahmad, A. (2024). Anion exchange effect on structural, antibacterial activity and molecular docking of 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium chloride/bis(trifluoromethylsulfonyl)imide/hexafluorophosphate: Experimental and DFT approach. *Journal of Ionic Liquids*, 4, 100115. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2024.100115>
- [2] Hadji, D., Haddad, B., Brandán, S. A., Panja, S. K., Paolone, A., Draï, M., Villemin, D., Bresson, S., & Rahmouni, M. (2020). Synthesis, NMR, Raman, thermal and nonlinear optical properties of dicationic ionic liquids from experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128713. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128713>
- [3]Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Taqiyeddine, M., Belarbi, E., Bresson, S., Rahmouni, M., Dhumal, N. R., Kim, H. J., & Kiefer, J. (2017). Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.138>
- [4]Belhocine, M., Bourzami, R., Dergal, F., Ouksel, L., Ammari, A., Benladghem, Z., Haouzi, A., & Bouktab, S. (2023). Physical, chemical and antibacterial properties of 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium chloride ionic liquid: Experimental and ab-initio analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1271, 133955. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133955>
- [5]Belhocine, M., Ammari, A., Haouzi, A., Dergal, F., Debdab, M., & Belarbi, H. (2022). Intercalation effect of 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium chloride ionic liquid on Na-exchanged montmorillonite: Synthesis, characterizations, and dielectric spectroscopic analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169, 110846. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110846>
- [6]Kottummal, T. K., Pilathottathil, S., Thayyil, M. S., Mahadevan Perumal, P., Nagarajan Sreekala, K. K., Guruswamy, G., Vellikandi Chaluvalappil, S., & Manal Poovingal, N. N. (2018). Dielectric relaxation and electrochemical studies on trihexyl tetradecyl phosphonium chloride [P14,6,6,6][Cl] ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 252, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.146>
- [7]Kottummal, T. K., Thayyil, M. S., Rosalin, T., Elyas, K. K., Dipin, T., Sahu, P. K., Krishna Kumar, N. S., Saheer, V. C., Messali, M., & Hadda, T. B. (2020). Thermal and spectroscopic investigations on three phosphonium-based ionic liquids for industrial and biological applications. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112960. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112960>
- [8]Kiche, R., Bourzami, R., Ouksel, L., Belhocine, M., Boudjema, L., & Dergal, F. (2025). A comprehensive exploration of structural, vibrational, optical, thermal and corrosion inhibition properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide ionic liquid: Experimental and theoretical methods. *Journal of Molecular Liquids*, 417, 126659. <https://doi.org/10.1016/j.jmolliq.2024.126659>

- [9] Salem, N., Zavorine, S., Nucciarone, D., Whitbread, K., Moser, M., & Abu-Lebdeh, Y. (2017). *Physical and electrochemical properties of some phosphonium-based ionic liquids and the performance of their electrolytes in lithium-ion batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 164, H5202–H5209. <https://doi.org/10.1149/2.0061708jes>
- [10] Kunugi, Y., Hayakawa, H., Tsunashima, K., & Sugiya, M. (2007). *Dye-sensitized solar cells based on quaternary phosphonium ionic liquids as electrolytes*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80, 2473–2475. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.2473>
- [11] Ardakani, E. K., Kowsari, E., Ehsani, A., & Ramakrishna, S. (2021). *Performance of all ionic liquids as the eco-friendly and sustainable compounds in inhibiting corrosion in various media: A comprehensive review*. *Microchemical Journal*, 165, 106049. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106049>
- [12] Soares, B. G., Riany, N., Silva, A. A., Barra, G. M. O., & Livi, S. (2016). *Dual-role of phosphonium-based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: Electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness*. *European Polymer Journal*, 84, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.016>
- [13] Akermi, A., Belhocine, M., Dergal, F., Bourzami, R., Kebir, M., Ammari, A., Haouzi, A., & Bouktab, S. (2024). *Intercalation effect of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in Na-montmorillonite: Structural analysis, thermal, dielectric behavior, and molecular dynamics simulations*. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 98, 3116–3133. <https://doi.org/10.1134/S0036024424702364>
- [14] Khazalpour, S., Yarie, M., Kianpour, E., Amani, A., Asadabadi, S., Seyf, J. Y., Rezaeivala, M., Azizian, S., & Zolfigol, M. A. (2020). *Applications of phosphonium-based ionic liquids in chemical processes*. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17, 1775–1917. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01901-6>
- [15] Wei-Li, D., Bi, J., Sheng-Lian, L., Xu-Biao, L., Xin-Man, T., & Chak-Tong, A. (2014). *Functionalized phosphonium-based ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonate from epoxides and carbon dioxide*. *Applied Catalysis A: General*, 470, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.060>
- [16] Macarie, L., Simulescu, V., & Ilia, G. (2019). *Phosphonium-based ionic liquids used as reagents or catalysts*. *ChemistrySelect*, 4, 9285–9299. <https://doi.org/10.1002/slct.201901712>
- [17] Chaudhary, M., Gupta, M., Bansal, P., Sharma, Y. S., Dheer, N., Kant, A., Singh, M. R., & Yadav, S. (2025). *Allyl triphenyl phosphonium bromide, an ionic liquid as an eco-friendly and green inhibitor for corrosion of aluminium in hydrochloric acid: Mechanistic insights and experimental validation*. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 9, 100206. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2025.100206>

Références bibliographiques

[18]Chaudhary, M. Y., Gupta, M., Bansal, P., Sharma, Y. S., Dheer, N., Kant, A., Singh, M. R., & Yadav, S. (2025). Allyl triphenyl phosphonium bromide, an ionic liquid as an eco-friendly and green inhibitor



Chapitre I :

Bibliographie des liquides ioniques

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

I.1.Introduction :

Les liquides ioniques (LI) constituent l'un des domaines de recherche les plus dynamiques en chimie des nouveaux matériaux, ayant connu une croissance remarquable au cours de la dernière décennie [1].

Classiquement, les LI sont des sels entièrement constitués d'un cation et d'un anion, dont le point de fusion est inférieur à 100 °C. Par conséquent, ils se présentent généralement sous forme liquide dans les conditions ambiantes. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques uniques, telles qu'une stabilité thermique élevée, une pression de vapeur négligeable et un procédé de récupération simple, les liquides ioniques représentent une alternative prometteuse aux matériaux dangereux et volatils, permettant ainsi de réduire les problèmes liés à la volatilité et à l'inflammabilité [2].

En raison de ces caractéristiques, les liquides ioniques ont été classés comme des solvants organiques et analytiques efficaces dans divers procédés de réaction et de séparation [3].

I.2.Historique :

Les liquides ioniques (LI) ne constituent pas des matériaux entièrement nouveaux. En effet, le premier composé répondant à leur définition remonte au XIX^e siècle. Il a été mis en évidence lors d'une réaction de Friedel-Crafts et désigné sous l'appellation de « red oil ». Toutefois, le premier liquide ionique officiellement reconnu comme liquide ionique à température ambiante (RTIL) est le nitrate d'éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$, rapporté pour la première fois par Walden en 1914 [4]. Dans le domaine de l'électrochimie, l'un des plus avancés, lancé en 1951, Lorsque Hurley et d'autres collaborateurs travaillaient sur la première synthèse de liquides ionisés à base de chloroaluminates, dès que la voix en électrochimie était celle de l'aluminium à basse température [5]. En 1963, un défi technologique marqua l'avènement d'une nouvelle ère en chimie : celle des solvants non aqueux à base de liquides ioniques. À « l'Air Force Academy » aux États-Unis, des travaux furent entrepris afin de réduire la température de fusion du mélange eutectique LiCl/KCl utilisé dans les batteries. Une vaste recherche bibliographique fut alors consacrée au développement de systèmes reposant sur les chlorures alcalins et le chlorure d'aluminium, dans le but d'identifier un matériau de substitution. Ces investigations aboutirent progressivement à des solutions innovantes, notamment les mélanges d' AlCl_3 et de l'ion halogénure 1-éthylpyridinium, qui furent brevetés [6,7]. À partir des années 1970, les recherches s'orientèrent vers un nouveau type de liquides ioniques, désignés sous le nom de « clathrates liquides », qui furent brevetés pour leur intérêt dans l'extraction du pétrole issu des schistes bitumineux ainsi que dans la liquéfaction du charbon. Par la suite, au début des

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

années 1990, le champ d'application des liquides ioniques s'élargit considérablement, englobant des domaines variés tels que la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie et la solvation[8,9,10].

L'essor des liquides ioniques se reflète clairement dans l'augmentation spectaculaire de la production scientifique observée au cours des quinze dernières années. En effet, le nombre de publications consacrées à ce domaine est passé d'environ 50 par an en 1995 à près de 450 en 2002 [11], pour dépasser finalement les 2400 en 2013. Figure (I.1)

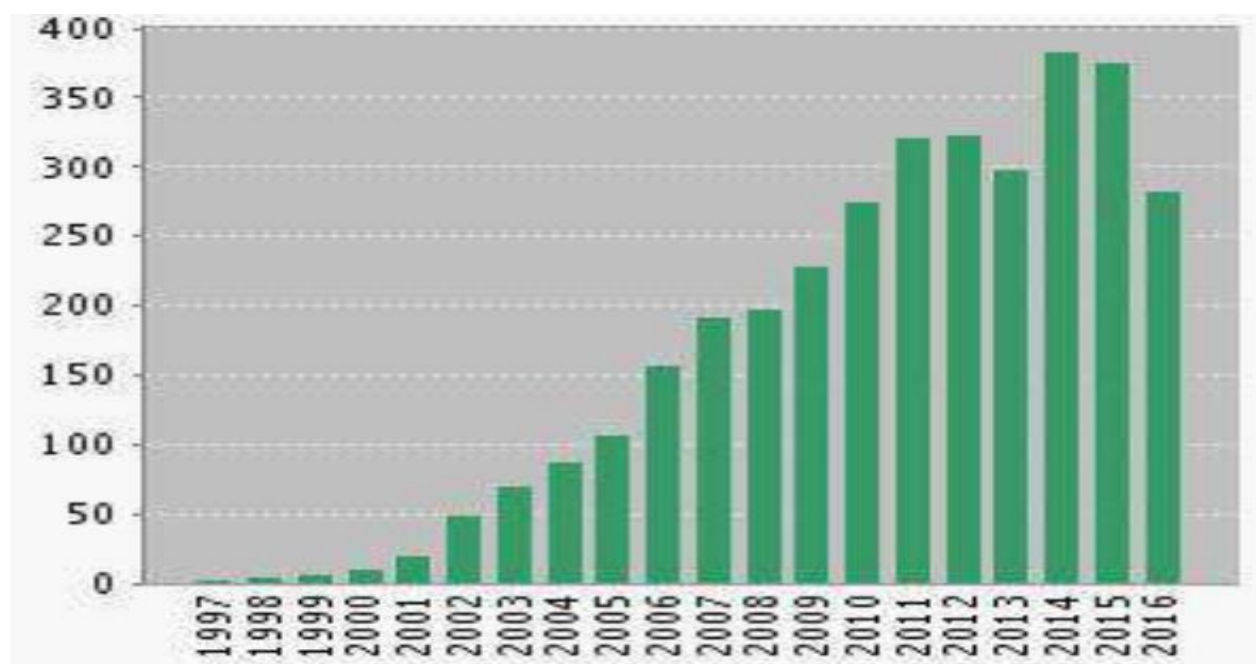


Figure I.1: L'évolution du volume de publications consacrées aux liquides ioniques, et plus spécifiquement à leur application en électrochimie, a été suivie sur la période allant de 1997 à

I.3.Définition :

Les liquides ioniques constituent une nouvelle classe de solvants (solvants verts), des sels liquides à température ambiante, constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique [12]. Les liquides ioniques (ILs) sont connus sous différentes appellations, telles que « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « liquides ioniques à température ambiante ». Ces différentes appellations sont liées à leurs propriétés spécifiques qui les distinguent des sels fondus classiques comme le NaCl, notamment leur capacité à jouer le rôle de solvant à température ambiante et leurs fortes interactions intermoléculaires [13]. En général, les cations présentent une structure volumineuse et dissymétrique, les plus courants étant basés sur des systèmes aromatiques tels que les alkylnpyrrolidiniums [14].

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

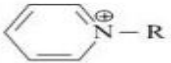
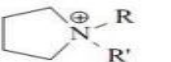
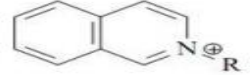
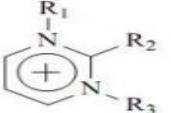
Cations	Anions	
$\text{R}_4\text{-N}^{\oplus}\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ammonium  pyridinium  imidazolium $\text{R}_4\text{-P}^{\oplus}\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ phosphonium $\text{R}_1\text{S}^{\oplus}\text{R}_2\text{R}_3$ sulfonium  pyrrolidinium  thiazolium  benzopyridinium  pyrimidinium	$\text{Br}^{\ominus}$ $\text{Cl}^{\ominus}$ $\text{Br}^{\ominus}/\text{AlCl}_3$ $\text{Cl}^{\ominus}/\text{AlCl}_3$ $\text{PF}_6^{\ominus}$ $\text{BF}_4^{\ominus}$ $\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$ $^{\ominus}\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{CF}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ $\text{NO}_3^{\ominus}$ $^{\ominus}\text{N}(\text{CN})_2$	Anions de 1ère Génération Anions de 2ème Génération

Tableau I.1: Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides Ioniques[15].

I.4.Purification et pureté des liquides ioniques :

La distillation ne constitue pas une méthode adaptée à la purification des liquides ioniques (LIs), en raison de leur très faible volatilité [16]. De même, la chromatographie présente des limites, car les LIs tendent à s'adsorber fortement sur les phases stationnaires [17]. Il est donc indispensable, dès la synthèse, de mettre en œuvre des précautions rigoureuses afin de réduire la présence d'impuretés, notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole non réagi.

La teneur en eau peut être évaluée par différentes techniques, telles que le titrage Karl Fischer, la spectroscopie infrarouge[18], la spectroscopie UV ou encore la spectrométrie de masse. Quant aux halogénures résiduels, ils sont généralement identifiés par un test au nitrate d'argent, mais leur quantification peut également être réalisée par analyse élémentaire, chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire [19].

Plusieurs travaux ont par ailleurs démontré que la pureté des LIs est un facteur déterminant. La présence d'impuretés altère non seulement leurs propriétés physico-chimiques[20], mais influence également la réactivité des systèmes catalytiques[21]. Ainsi, la maîtrise de la pureté des liquides ioniques s'impose comme une exigence fondamentale pour garantir la fiabilité et l'efficacité de leurs diverses applications.

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

I.5. Les propriétés physico-chimiques d'un liquide ionique :

Les propriétés physiques des liquides ioniques tels que la température de fusion, la densité, la viscosité, ou bien la tension de surface peuvent déterminer l'évolution d'une réaction chimique, d'où l'importance de l'identification de ces caractéristiques.

I.5.1-La viscosité :

La viscosité constitue un paramètre essentiel pour les applications impliquant l'écoulement des fluides, notamment dans les électrolytes et les milieux réactionnels. Celle des liquides ioniques à base de phosphonium (PILs) dépend fortement de la température et suit généralement l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [22]. Elle est également influencée par la taille et la morphologie du cation ainsi que de l'anion [23].

I.5.2-La Solubilité :

La solubilité des liquides ioniques à base de phosphonium est hautement modulable. Ils peuvent être conçus pour être soit hydrophiles, soit hydrophobes [24]. Par exemple, les liquides ioniques à base de phosphonium comportant des anions tels que le chlorure ou le bromure présentent une meilleure solubilité dans l'eau, tandis que ceux contenant des anions comme le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($[\text{NTF}_2^-]$) sont hydrophobes [25]. La solubilité de l'eau dans des liquides ioniques à base de phosphonium dits « hydrophobes » demeure néanmoins un facteur significatif, car elle peut influencer leurs propriétés physiques [26].

I.5. 3-La Densité :

La densité des liquides ioniques à base de phosphonium constitue une propriété fondamentale influençant leur utilisation, notamment dans les procédés d'extraction liquide-liquide. De manière générale, les liquides ioniques à base de phosphonium présentent des densités inférieures à celles de leurs homologues à base d'imidazolium [27]. Par ailleurs, la densité diminue linéairement avec l'augmentation de la température [28].

I.5.4-Polarité :

Les propriétés de solvation des liquides ioniques ont été analysées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. De manière générale, ces composés ioniques se comportent comme des phases à caractère polaire. Leur aptitude à la solvation dépend principalement de leur capacité à agir comme donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène, ainsi que du degré de délocalisation de la charge au niveau des anions. Par ailleurs,

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

l'allongement des chaînes alkyles portées par les cations et les anions entraîne une augmentation de la lipophilie des liquides ioniques[29].

I.5.5-Stabilité thermique :

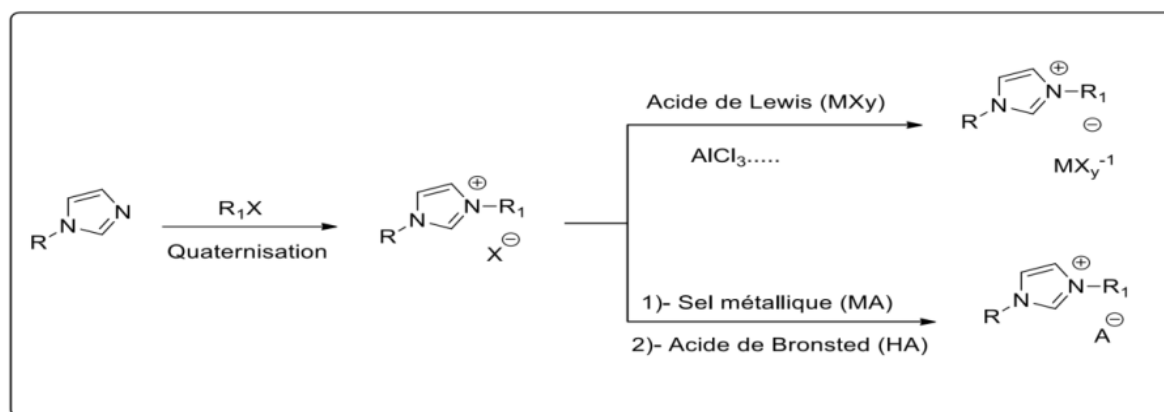
La température maximale d'utilisation des liquides ioniques est généralement limitée par leur température de décomposition. Parmi les différentes familles de cations, ceux de type phosphonium se distinguent par une stabilité thermique élevée, souvent supérieure à celle des ammoniums, ce qui permet leur emploi à des températures dépassant 250 °C et pouvant atteindre, dans certains cas, plus de 400 °C [30].

I.5.6-Conductivité ionique :

Une conductivité ionique élevée est souhaitable pour les applications électrochimiques. Les liquides ioniques à base de phosphonium présentent souvent une conductivité supérieure à celle de leurs analogues ammonium, ce qui peut être attribué à des liaisons hydrogène plus faibles et à des interactions coulombiennes réduites [22]. La conductivité est inversement liée à la viscosité et augmente généralement avec la température.

I.6. La synthèse des liquides ioniques :

Les liquides ioniques possèdent des caractéristiques particulières et leur fabrication est relativement facile. La synthèse de ces composés se réalise en deux étapes (**Figure I.2**). La première étape consiste à effectuer une réaction de quaternisation sur un atome d'azote (ou de phosphore, ou de soufre) en utilisant un halogénure d'alkyle. Généralement, cette réaction se déroule à reflux avec l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou jours [31]. L'emploi des micro-ondes permet de réduire considérablement le temps nécessaire pour cette réaction [32]. La quaternisation peut également être réalisée à l'aide des ultrasons sans utiliser de solvant [33].



Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

Figure I.2: Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques [34].

Il existe deux méthodes différentes pour cette deuxième étape :

- ♣ La métathèse anionique.
- ♣ La neutralisation acide.

I.6.1. Réaction de quaternisation :

La formation du cation dans les liquides ioniques représente une étape clé dans l'élaboration de ces matériaux aux propriétés spécifiques. Le cation peut être obtenu par l'addition d'acides libres à des composés renfermant des éléments susceptibles de réagir avec des protons, conduisant ainsi à la génération de cations positivement chargés [35]. Une autre voie de synthèse consiste en une réaction de quaternisation, au cours de laquelle des amines ou des phosphines réagissent avec des alcanes halogénés pour donner naissance à des cations [36].

I.6.2. Echange d'anion :

Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques reposent principalement sur deux approches : le traitement direct des sels d'halogénures par des acides de Lewis et la métathèse anionique. Ces deux méthodes diffèrent par leurs principes et leurs conditions expérimentales[37]

I.6.2.a. Traitement avec un acide de Lewis :

Au cours de cette étape, des acides de Lewis, tels que $AlCl_3$ ou d'autres espèces capables d'accepter des doublets électroniques, réagissent avec des sels d'halogénures comme $NaCl$ ou KCl . Cette interaction entre l'acide de Lewis et l'anion halogénure conduit à la formation de nouveaux anions au sein du liquide ionique[38].

I.6.2.b. La métathèse anionique :

Est une méthode couramment utilisée pour modifier l'anion d'un liquide ionique tout en conservant le cation inchangé [39]. Elle consiste à remplacer un anion initial, généralement un halogénure tel que Cl^- ou Br^- , par un anion plus approprié comme BF_4^- , PF_6^- ou NTf_2^- , à l'aide d'un sel métallique correspondant [39 ,40]. Cette réaction est favorisée par la formation d'un sous-produit peu soluble ($NaCl$ ou $AgCl$), facilement éliminé par filtration, ce qui permet d'obtenir des liquides ioniques de haute pureté présentant des propriétés physico-chimiques améliorées, notamment une meilleure stabilité thermique et une hydrophobicité accrue

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

[40]. Les exemples typiques de ce procédé sont résumés dans le tableau(I.2), qui illustre la diversité des combinaisons possibles :

Sel	Source d'anion
[Cation] [BF ₄]	HBF ₄ , NH ₄ BF ₄ , NaBF ₄
[Cation] [PF ₆]	HPF ₆
[Cation][N(CN) ₂]	Ag [N(CN) ₂]
[Cation][CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂]	K [CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂]
[Cation][CF ₃ CO ₂]	Ag [CF ₃ CO ₂]
[Cation][AuCl ₄]	HAuCl ₄
[Cation][NO ₃]	AgNO ₃ , NaNO ₃

Tableau I.2 : Liquides ioniques obtenus par échange d'anions (métathèse anionique) [39].

I. 7. Nomenclature des liquides ioniques :

Dans le processus de nommage des liquides ioniques, on commence par nommer le cation, qui est l'ion positif, puis on ajoute le nom de l'anion, qui est l'ion négatif. Tout d'abord, on identifie les groupes présents sur le cation, tels que les groupes alkyles ou aromatiques. Si plusieurs groupes sont identiques, on utilise des préfixes comme « di » ou « tri ». Ensuite, on nomme l'anion en fonction de son type, par exemple « chlorure » ou « borate »[41].

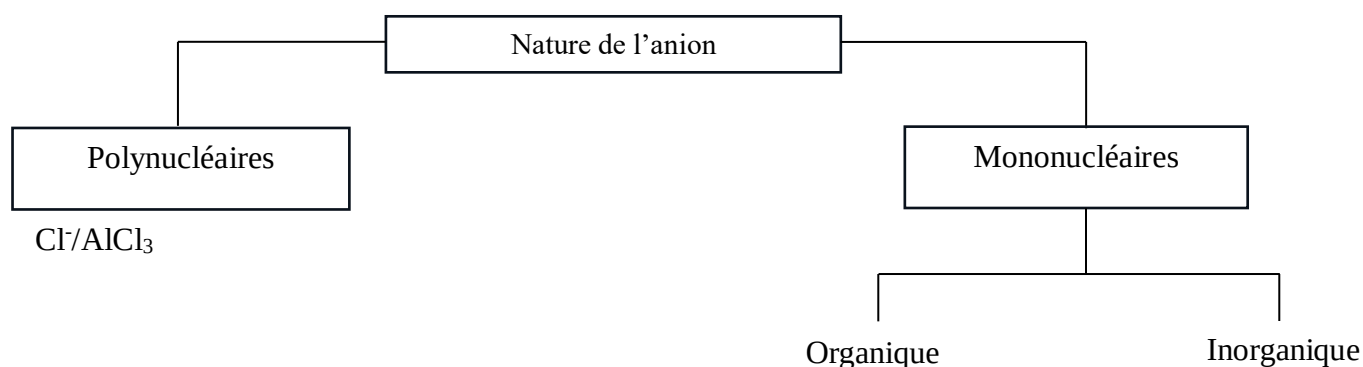
I. 8. La structure des liquides ioniques :

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

Un liquide ionique se compose généralement d'un cation organique de faible symétrie. La majorité de ces cations appartiennent aux familles des ammoniums, sulfoniums, phosphoniums, imidazoliums ou encore pyridiniums, portant des substituants variés selon leur structure(**Tableau I.3**).Les liquides ioniques les plus employés au cours des dernières années sont principalement des composés dérivés de cations asymétriques de type N, N'-dialkylimidazolium[42].La classification des principaux cations et anions utilisés est présentée à la **Figure I.3**, où l'on distingue notamment les anions polynucléaires (Cl/AlCl₃) et mononucléaires, subdivisés en espèces organiques et inorganiques [43].

Cation				
	Pyridinium	Sulfonium	Phosphonium	Imidazolium
	Amino accede	Cholinium	Oxazolidinium	Morpholinium
Anions	Triazolium	Pyrimidine	Ammonium	
	Tetrachloroaluminate	Thiocyanate	Alkylsulfate	Nitrate
	Dialkylphosphate	Trifluoromethylsulfonate	Alkylsulfate	bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide
	Dicyanamide	Bicarbonate	Sulfonate	Hexafluorophosphate
	Carboxylates	Alkylsulfate	Trifluoromethylsulfonate	Tetrafluoroborate
		Trifluoroacetate		
	Halide			

Tableau I.3 :Classification des principaux cations et anions utilisés dans les liquides ioniques [42].



Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

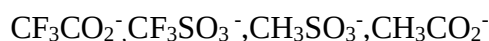
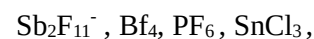
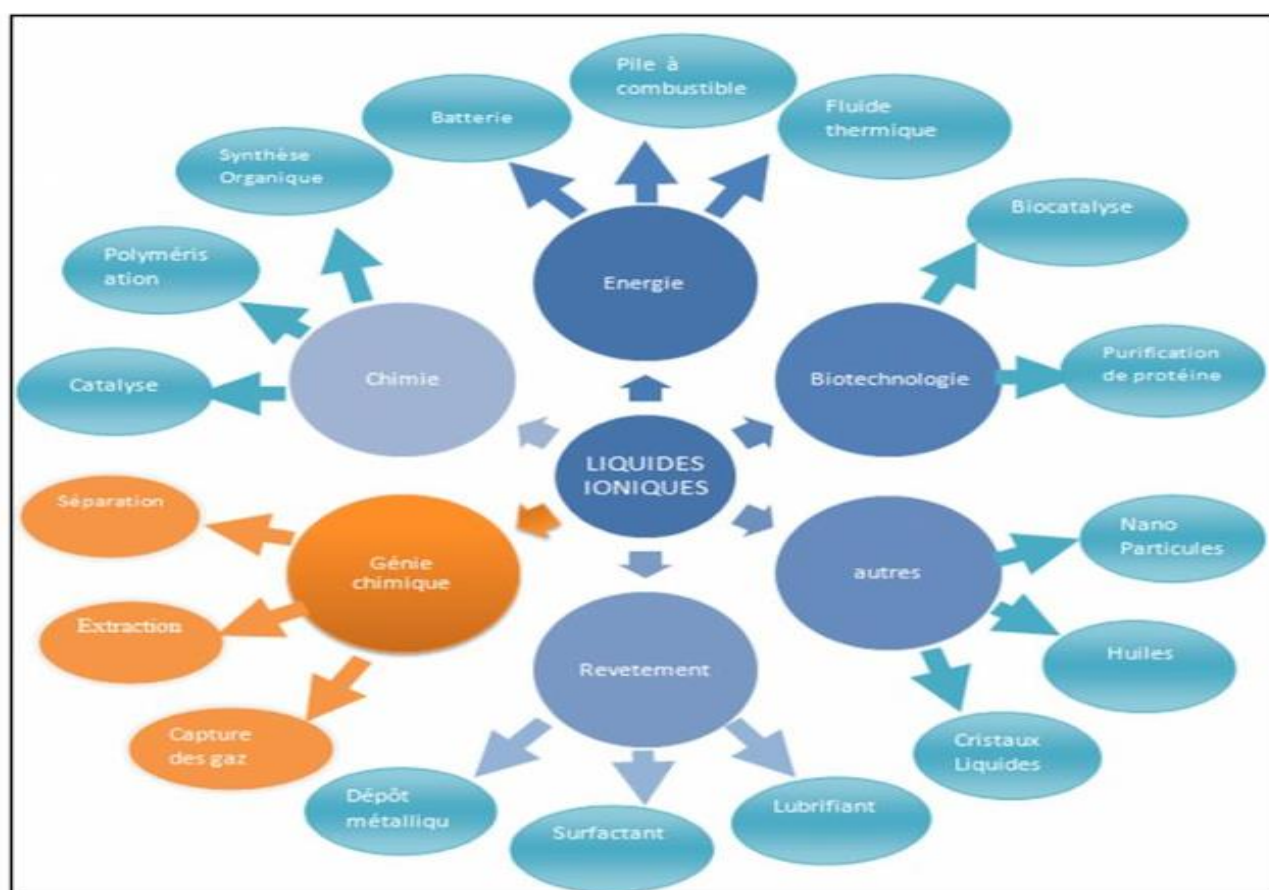


Figure I. 3 : Nature et classification des anions utilisés dans les liquides ioniques[43].

I.9. Les applications du liquide ioniques :

Au cours des dix dernières années, les liquides ioniques ont connu un essor remarquable. Ils sont désormais utilisés dans des domaines variés tels que la catalyse, la biocatalyse, la chimie de synthèse et l'électrochimie, ainsi que dans des procédés analytiques comme la séparation, l'extraction, l'électroanalyse, la détection et la spectrométrie. De nombreux travaux ont souligné leurs avantages en tant que solvants innovants[44].(Figure I-4)



La figure I-4 :représente les diverses applications des Liquide ionique [45].

I.9.1. Applications en électrochimie :

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

Grâce à leurs propriétés remarquables telles qu'un large domaine d'électro activité, une conductivité élevée et une grande stabilité thermique, les liquides ioniques constituent des milieux prometteurs pour le développement de nouveaux systèmes énergétiques, notamment les batteries et les cellules photovoltaïques. Des travaux, dont ceux de Caja et collaborateurs, ont montré que l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes dans les batteries aux ions lithium permet d'obtenir une conductivité nettement supérieure à celle des électrolytes conventionnels à base de solvants organiques [46].

I.9.2. Applications dans le domaine des procédés de séparation :

Les propriétés spécifiques des liquides ioniques suscitent un intérêt majeur dans les domaines des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leur aptitude à dissoudre aussi bien des composés organiques apolaires que des espèces inorganiques ioniques en fait des milieux particulièrement adaptés aux sciences séparatives. Ils sont notamment utilisés dans l'extraction liquide-liquide, l'extraction de composés organiques ou métalliques à partir de solutions, ainsi que dans la séparation des gaz et les procédés membranaires[47].

I.9.2.1. Extraction liquide-liquide :

Les liquides ioniques possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables, telles qu'une pression de vapeur quasi nulle, une faible miscibilité avec de nombreux solvants et une bonne capacité de solubilisation des composés organiques et inorganiques. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptés aux techniques d'extraction liquide-liquide ainsi qu'aux méthodes de micro-extraction en phase liquide[48].

I.9.2.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC) :

Les liquides ioniques, grâce à leurs propriétés spécifiques telles que leur non-volatilité, leur forte polarité, leur bonne solubilité, leur viscosité élevée et leur caractère ininflammable, se sont imposés comme des matériaux prometteurs pour le développement de nouvelles phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse. La première utilisation des liquides ioniques comme phase stationnaire en GC a été rapportée par Barber *et al.*[49]. Par la suite, cette thématique de recherche a connu un développement significatif au cours des années 1980, notamment grâce aux travaux menés par l'équipe de Poole [50].

I.9.3. Applications en synthèse organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse figurent parmi les domaines les plus dynamiques dans l'utilisation des liquides ioniques, avec de nombreuses applications rapportées dans la littérature. Ces milieux réactionnels

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

présentent un intérêt particulier en raison de leur capacité à améliorer les performances des réactions chimiques[51].

En effet, les liquides ioniques permettent d'augmenter les rendements et la cinétique des réactions, tout en offrant une meilleure chimio- et régiosélectivité par rapport aux solvants organiques classiques. De plus, leur diversité structurale facilite l'optimisation des conditions réactionnelles et la séparation du produit et du catalyseur, rendant possible le recyclage des liquides ioniques et contribuant ainsi à une approche plus respectueuse de l'environnement[52].

I.10. Les liquides ioniques à base de phosphonium

La première étape du procédé, illustrée à la **figure I-5**, correspond à une réaction de quaternisation, également connue sous le nom de réaction de substitution nucléophile, conformément à la terminologie actuellement adoptée pour ce type de transformation chimique. Il existe plusieurs méthodes pour préparer ce dernier, mais le processus de base se fait en deux étapes (**Figure I.5**):

- Réaction de quaternisation du phosphonium pour obtenir un cation chargé positivement.
- échange de l'anion initial avec un autre anion.

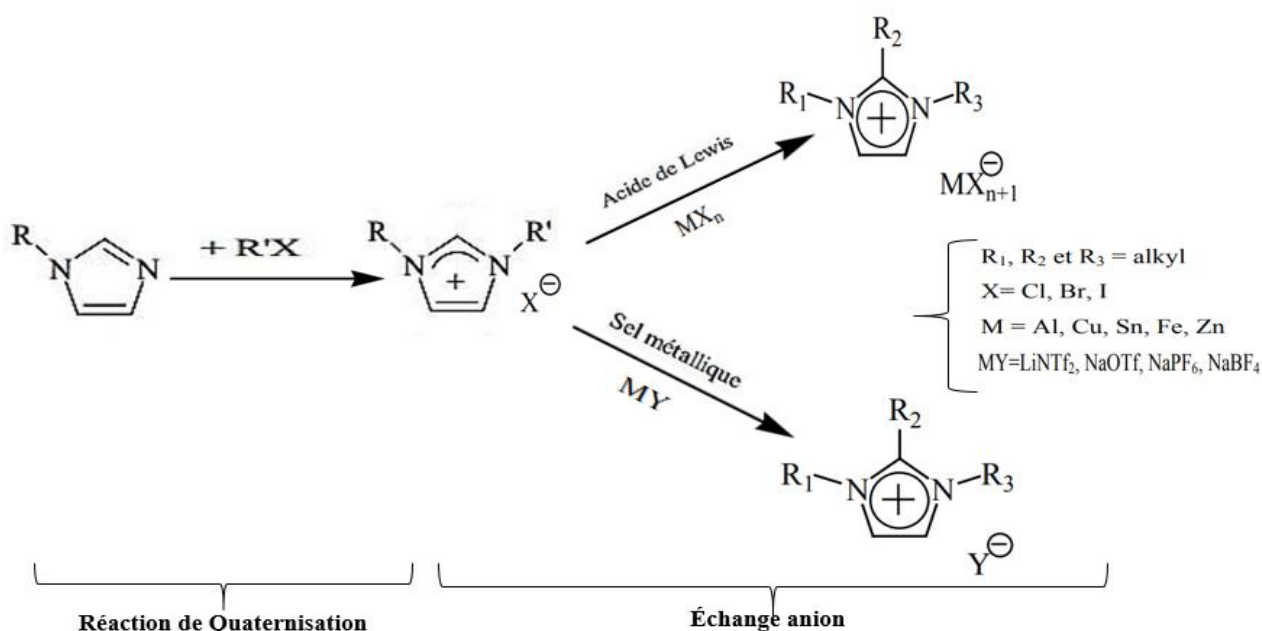


Figure I-5 : schéma explicatif de la synthèse des liquides ioniques [53].

I.11. Comparaison entre les liquides ioniques phosphonium et imidazolium :

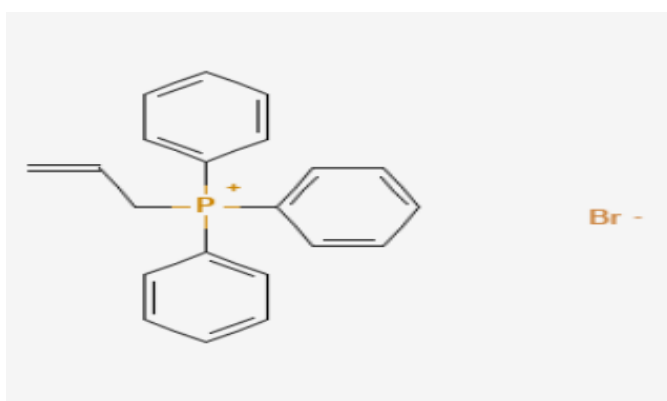
Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

Les liquides ioniques à base de phosphonium se distinguent nettement de ceux dérivés de l'imidazolium par la nature de leur cation, ce qui confère à ces systèmes des propriétés spécifiques. En particulier, les phosphonium ILs présentent une remarquable stabilité thermique, avec des températures de décomposition dépassant fréquemment 300 °C et pouvant atteindre 400 °C dans certains cas, les rendant ainsi particulièrement adaptés aux environnements à haute température [54]. Par ailleurs, ils offrent généralement une large fenêtre électrochimique, caractéristique avantageuse pour diverses applications électrochimiques [54].

Sur le plan des propriétés physiques, les liquides ioniques à base de phosphonium présentent généralement des densités inférieures à celles de leurs homologues imidazolium, avec une tendance à la diminution lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente [55]. Leur viscosité est fortement influencée par la nature du cation et de l'anion, ainsi que par la température, suivant un comportement caractéristique des liquides ioniques [56].

I.12.Le bromure d'Allyltriphenylphosphonium :

Le bromure d'allyltriphenylphosphonium(**FigureI-6**) est un composé chimique spécifique largement employé dans les domaines pharmaceutiques et de la synthèse organique. Grâce à sa structure caractéristique de sel de phosphonium, il intervient comme catalyseur de transfert de phase ainsi que comme réactif dans différentes transformations chimiques. Sa bonne stabilité associée à une réactivité notable en fait un composé clé pour l'élaboration de molécules organiques complexes et de substances à intérêt pharmaceutique [57].



FigureI-6 : Structure de l'allyltriphenylphosphonium bromure (ATPB).

Ce composé, de masse molaire 383,26 g·mol⁻¹, présente un point de fusion élevé compris entre 222 et 225 °C, traduisant une remarquable stabilité thermique. De nature hygroscopique, il se caractérise par une

Chapitre I : Bibliographie des liquides ioniques

solubilité moyenne dans l'eau ainsi que dans certains solvants organiques tels que les alcools. Sur le plan structural, la présence du cation phosphonium lui confère une forte polarité, ce qui favorise son emploi comme catalyseur de transfert de phase. Sa nature ionique accroît par ailleurs sa réactivité dans diverses transformations chimiques, notamment en synthèse organique. L'ensemble de ces propriétés physico-chimiques justifie l'intérêt porté à ce composé dans les domaines pharmaceutiques ainsi que dans les procédés de synthèse avancés[57].

I.13. Conclusion :

Dans cette étude, une analyse bibliographique des liquides ioniques a été réalisée, avec un intérêt particulier porté aux liquides ioniques à base de phosphonium. Ces derniers se distinguent par des propriétés remarquables, notamment une excellente stabilité thermique et une conductivité ionique élevée, ce qui leur confère un fort potentiel d'application dans plusieurs domaines scientifiques et technologiques. En particulier, leur utilisation dans le domaine du stockage de l'énergie, en tant qu'électrolytes pour des batteries à hautes performances, contribue à l'amélioration de l'efficacité des technologies énergétiques modernes.

Par ailleurs, les liquides ioniques continuent de faire l'objet d'un nombre croissant de recherches, comme en témoigne l'augmentation constante des publications scientifiques. Il est ainsi attendu que les études futures poursuivent leur développement, notamment celles consacrées aux liquides ioniques à base de phosphonium, consolidant davantage leur rôle dans l'élaboration de solutions chimiques innovantes et durables pour les applications de demain.

Références :

- [1] Aghabari, B., Dorostkar, N., Ghiaci, M., Amini, S. G., Rahimi, E., & others. (2014). Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.010>
- [2] Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects. In *Green Solvents II* (pp. 1–32). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-2891-2_1
- [3] Seddon, K. R., & Rogers, R. D. (2005). Ionic liquids III: Fundamentals, progress, challenges, and opportunities. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2005-0901>
- [4] Walden, P. (1914). *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*, 21, 405–422.
- [5] Hurley, F. H., & Wier, T. P. (1951). The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(5), 207–212. <https://doi.org/10.1149/1.2778302>
- [6] Hurley, F. H. (1948). U.S. Patent No. 4,446,331. U.S. Patent and Trademark Office.
- [7] Wier, T. P. Jr., & Hurley, F. H. (1948). U.S. Patent No. 4,446,349. U.S. Patent and Trademark Office.
- [8] Jaeger, D. A., & Tucker, C. E. (1989). *Tetrahedron Letters*, 30(14), 1785–1788. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)94963-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)94963-5)
- [9] Chauvin, Y., Gilbert, B., & Guibard, I. (1990). Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in polar organic solvents. *Chemical Communications*, (23), 1715–1716. <https://doi.org/10.1039/C39900001715>
- [10] Sun, J., Forsyth, M., & MacFarlane, D. R. (1998). Room temperature molten salt electrolytes based on organic salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(44), 8858–8864.
- [11] Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids: A taste of the future. *Nature Materials*, 2(6), 363–365. <https://doi.org/10.1038/nmat898>
- [12] Ahmed, A., Chaker, Y., Belarbi, E. H., Abbas, O., Chotard, J. N., Abassi, H. B., Van Nhien, A. N., El Hadri, M., & Bresson, S. (2018). XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 653–664. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.058>
- [13] Traore, Y. (2012). Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodeposition dans les liquides ioniques à température ambiante (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [14] MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., & Deacon, G. B. (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444–448. <https://doi.org/10.1039/B202121B>

- [15] Ghammamy, S. (2000). A new method of synthesis, characterization, theoretical calculations and biological studies of sodium tetrafluoroborate (III). *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 3772.
- [16] Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., ... Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831–834. <https://doi.org/10.1038/43983>
- [17] Stepnowski, P., Nichthauser, J., Mrozik, W., & Buszewski, B. (2006). Usefulness of π – π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(8), 1483–1491. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0520-4>
- [18] Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., & Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23), 5192–5200. <https://doi.org/10.1039/B106900D>
- [19] Berthier, D., Varenne, A., Gareil, P., Digne, M., Lienemann, C. P., Magna, L., & Olivier-Bourbigou, H. (2004). Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids. *Analyst*, 129(12), 1257–1261.
- [20] Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., & Jastorff, B. (2007). Design of sustainable chemical products: The example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183–2206.
- [21] Physicochemical properties of phosphonium-based and ammonium-based protic ionic liquids - *Journal of Materials Chemistry* (RSC Publishing) [pubs.rsc.org].
- [22] ri.conicet.gov.ar [ri.conicet.gov.ar]
- [23] arpnjournals.org [arpnjournals.org].
- [24] Ionic liquids [solvionic.com] .
- [25] pubs.acs.org [pubs.acs.org].
- [26] Thermophysical properties of phosphonium-based ionic liquids - PMC [pmc.ncbi.nlm.nih.gov]
- [27] Zhang, Y., Chen, X., Wang, J., & Xu, W. (2021). Novel phosphonium-based ionic liquid electrolytes for battery applications. *Frontiers in Chemistry*, 9, 678123. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.678123>
- [28] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2007). *Ionic liquids in synthesis* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- [29] Luo, J., Conrad, O., & Vankelecom, I. F. J. (2012). Physicochemical properties of phosphonium-based and ammonium-based protic ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry*, 22(38), 20585–20596. <https://doi.org/10.1039/C2JM33774A>
- [30] Bradaric, C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J., & Zhou, Y. (2003). Industrial preparation of phosphonium ionic liquids. *Green Chemistry*, 5(2), 143–152. <https://doi.org/10.1039/B209734F>
- [31] Gholivand, M. B., Rahimi-Nasrabadi, M., Batooli, H., & Ebrahimabadi, A. H. (2010). Chemical composition and antioxidant activities of the essential oil and methanol extracts of *Psammogeton canescens*. *Food and Chemical Toxicology*, 48(1), 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.09.015>

Références Bibliographiques

- [32] Oyaizu, M. (1986). Studies on product of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition*, 44(6), 307–315. <https://doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307>
- [33] André, R., & Jacques, B. (2004). *Biochimie métabolique* (pp. 217–225). Éditions Ellipses.
- [34] Davis, J. H., Gordon, C. M., Hilgers, C., & Wasserscheid, P. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. In P. Wasserscheid & T. Welton (Eds.), *Ionic liquids in synthesis* (pp. 7–40). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [35] Bouhassoun, W. (2006). Synthèse d'un liquide ionique sulfate et application dans l'extraction de la (III) (Master's thesis). Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen.
- [36] Wasserscheid, P., & Welton, T. (2008). *Ionic liquids in synthesis* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- [37] Brown, L. C., Hogg, J. M., & Swadźba-Kwaśny, M. (2017). Lewis acidic ionic liquids. *Topics in Current Chemistry*, 375(78), 1–41. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0123-4>
- [38] Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965–967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>
- [39] Fonseca, G. S., Scholten, J. D., & Dupont, J. (2004). [Title of the article]. *Synlett*, 2004(9), 1525–1528. <https://doi.org/10.1055/s-2004-829174>
- [40] Yannis Francois, 2006 .
- [41] Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123–150.
- [42] Université Blaise Pascal, U. F. R. Sciences. (Year not specified). *Propriétés physico-chimiques et impact environnemental de liquides ioniques = Physico-chemical properties and environmental impact of ionic liquids* (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal). p. 19.
- [43] Deng, Y. (2011). *Physico-chemical properties and environmental impact of ionic liquids* (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II). HAL Archive. <https://theses.hal.science/tel-00669538>
- [44] Dyson, P. J. (2005). *Metal catalysed reactions in ionic liquids*. Kluwer Academic Publishers.
- [45] Billard, I., Moutiers, G., Labet, A., El Azzi, A., Gaillard, C., Mariet, C., & Lutzenkirchen, K. (2003). Title of the article. *Inorganic Chemistry*, 42(6), 1726–1736. <https://doi.org/10.1021/ic020661u>

Références Bibliographiques

- [46] Visser, A. E., Swatloski, R. P., Griffin, S. T., Hartman, D. H., & Rogers, R. D. (2001). Title of the article. *Separation Science and Technology*, 36(5–6), 785–807. <https://doi.org/10.1081/SS-100103679>
- [47] Barber, D. W., Phillips, C. L. G., Tusa, G. F., & Verdin, A. (1959). Title of the article. *Journal of the Chemical Society*, 1959(18), pages. <https://doi.org/10.1039/JR9590000180>
- [48] Poole, C. F., Butler, H. T., Coddens, M. E., Dhanesar, S. C., & Pachole, F. (1984). Title of the article. *Journal of Chromatography*, 289, 299–310. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)99467-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)99467-4)
- [49] Liu, S., & Xiao, J. (2007). Title of the article. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270(1–2), 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.043>
- [50] Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). Title of the article. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182(1–2), 419–437. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00464-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00464-0)
- [51] Davis, J. H., Jr., Gordon, C. M., Hilgers, C., & Wasserscheid, P. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. In P. Wasserscheid & T. Welton (Eds.), *Ionic liquids in synthesis* (pp. 12–25). Wiley-VCH Verlag.
- [52] Morgan, D., Ferguson, L., & Scovazzo, P. (2005). Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: Data and correlations obtained using a lag-time technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(13), 4815–4823. <https://doi.org/10.1021/ie048913r>
- [53] Camper, D., Becker, C., Koval, C., & Noble, R. (2006). Diffusion and solubility measurements in room temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(2), 445–450. <https://doi.org/10.1021/ie050811r>
- [54] Kilaru, P., Baker, G., & Scovazzo, P. (2008). Corrections, density and surface tension measurements of imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room temperature ionic liquids: Data and correlations. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(3), 613–621. <https://doi.org/10.1021/jc7005697>
- [55] LinkedIn. (s.d.). Allyltriphenylphosphonium bromide (CAS 1560-54-9) market trends by application, type, technology, share, end-user, and size. <https://www.linkedin.com/pulse/allyltriphenylphosphonium-bromide-cas-1560-54-9-2kiff>
- [56] Chaudhary, M. Y., Gupta, M., Bansal, P., Sharma, Y. S., Dheer, N., Kant, A., Singh, M. R., & Yadav, S. (2025). Allyl triphenyl phosphonium bromide, an ionic liquid as an eco-friendly and green inhibitor

Références Bibliographiques

[57] ChemicalBook. (s.d.). Allyltriphenylphosphonium bromide: Chemical properties.
<https://www.chemicalbook.com>



Chapitre II : **Synthèses et** **caractérisation**

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

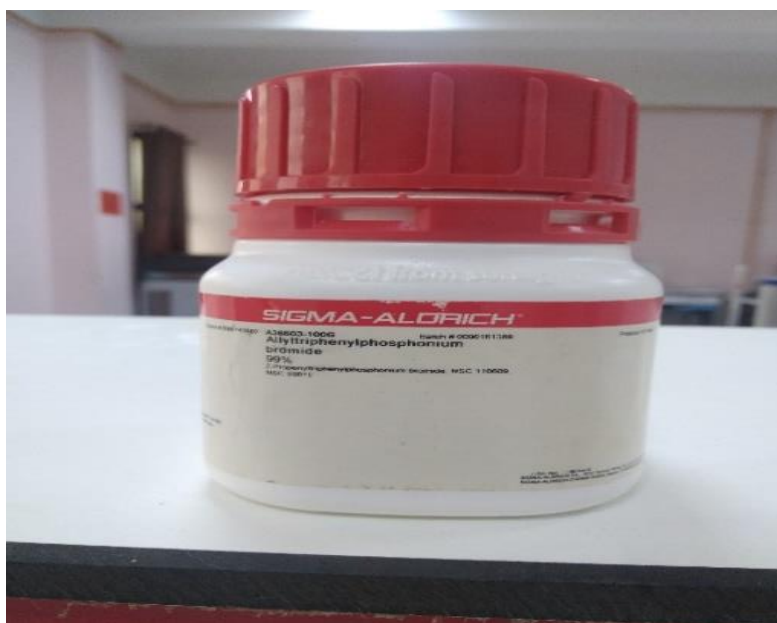
II. 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous concentrons notre étude sur les liquides ioniques à base de phosphonium. le bromure d'allyltriphénylphosphonium **[ILBr]**, le tétrafluoroborate d'allyltriphénylphosphonium **[ILBF₄]**, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide d'allyltriphénylphosphonium **[ILNTF₂]**.

Cette étude vise à évaluer l'influence des anions sur les caractéristiques physicochimiques de ces liquides ioniques en utilisant plusieurs méthodes telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

II.2. Les produits utilisés :

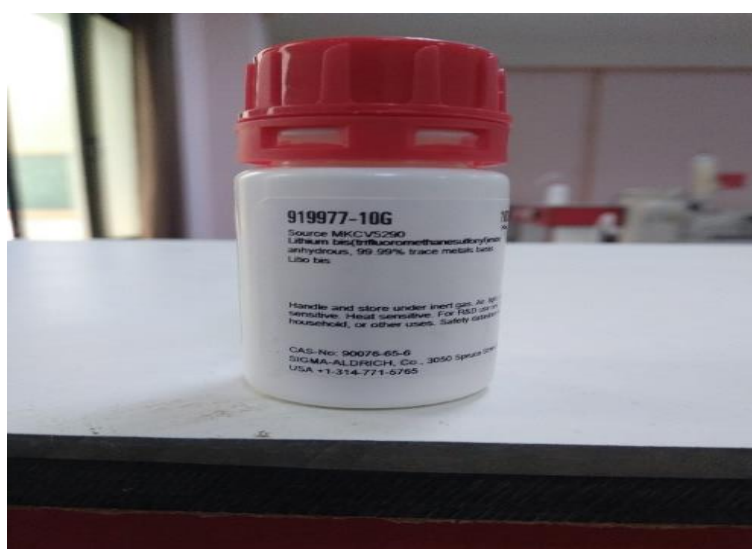
Notre expérience expérimentale est particulièrement adaptée à l'utilisation de divers liquides à base de bromure de phosphonium allyltriphénylphosphonium $[C_{21}H_{20}BrP]$ (**figure II-1**) purifié à 99 % par Sigma-Aldrich, de tétrafluoroborate de sodium $[BF_4Na]$ purifié à 99 % par Honeywell (Fluka) (**figure II-2**) et de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium $[C_2HF_6LiNO_4S_2]$ purifié à 99,99 % par Sigma-Aldrich (**figure II-3**).



figureII -1: Allyltriphenylphosphonium bromide.



figureII -2: Sodium Tetrafluoroborate .



figureII -3: LithiumBis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide .

II. 3. Préparation des échantillons :

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

Nous avons préparé le ILBF₄ et ILNTF₂ à partir de ILBr commercialisé en utilisons la métathèse anionique.

II.3.1. Cas de l'anion BF₄⁻ :

L'échange d'anion a été réalisé à partir du sel Sodium tetrafluoroborate (NaBF₄) et deliquide ionique bromure de phosphonium allyltriphénylphosphonium (ILBr). Premièrement, une solution de ILBr a été préparée solvant utilisé est l' acetonitrile. Puis une solution équimolaire de NaBF₄ a été ajoutée progressivement sous agitation magnétique à température ambiante. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation pendant 24 heures afin d'assurer un échange complet des anions (**figureII– 4**). Le bromure de sodium formé au cours de la réaction a été éliminé par filtration(**figureII– 5**). Ensuite, le solvant organique (acetonitrile) a été extrait à l'aide d'unévaporateur rotatif. Enfin, le liquide ionique obtenu est lavé plusieursfois avec le dichlorométhane afin d'éliminer les impuretés résiduelles. Enfin, le produit a été séché sous vide à 60 °C afin d'obtenir le liquide ionique purifié (**figureII– 6**).



FigureII– 4 : montage d'agitation magnétique.

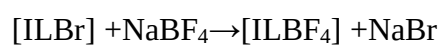


FigureII– 5 : montage de filtrations.



FigureII– 6 : le liquide ionique purifié.

L'échange d'anion est représenté par l'équation chimique suivante :



II.3.2. Cas de l'anion NTF_2^- :

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

Nous avons suivi la même procédure d'échange d'anion décrit avant. Nous avons utilisé dans cette réaction, le sel Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiNTf_2). Une solution aqueuse du sel de phosphonium bromure (ILBr) a été préparée, puis mise en contact avec une solution équimolaire de LiNTf_2 sous agitation magnétique(**Figure II-7**). Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Le liquide ionique a été séparé de solvant (acetonitrile) par évaporateur rotatif(**Figure II-8**). Ensuite, le produit obtenu a été lavé plusieurs fois avec dichlorométhane afin d'éliminer les traces de LiBr résiduelles, puis séché. L'aspect du liquide ionique au cours de l'étape de séchage est présenté dans la **figure II-9**.



FigureII – 7 : montage d'agitation magnétique.



Figure II-8 : Élimination du solvant par évaporateur rotatif.



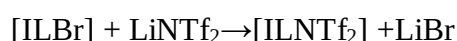
Figure II – 9 :Aspect du liquide ionique avant séchage.

Chapitre II : Synthèses et caractérisation



FigureII– 10 : Aspect physique des liquides ioniques obtenus.

L'échange d'anion est représenté par réaction chimique suivante :



II. 4.Caratérisation des échantillons :

II. 4. 1. La résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique qui quantifie l'absorption de fréquences radio par les noyaux atomiques lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Cette technique utilise le spin nucléaire, la précession à la fréquence de Larmor et la relaxation afin d'identifier des structures chimiques ou de générer des images médicales[1].



FigureII–11 :La résonance magnétique nucléaire (RMN) du spectromètre [2].

II. 4. 1. 1 Le principe de La résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

L'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) s'appuie sur trois principes essentiels : le champ magnétique et le spin des noyaux, l'excitation via des ondes radiofréquences, et l'interprétation des signaux obtenus. Elle repose sur le fait que certains noyaux atomiques, tels que l'hydrogène et le carbone, possèdent des propriétés magnétiques. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique intensif et exposés à des ondes radiofréquences précises, ces noyaux absorbent et restituent de l'énergie à des fréquences spécifiques, ce qui permet d'identifier leur nature. La RMN consiste ainsi à détecter et à analyser ces signaux émis par les noyaux[3].

II. 4. 1. 2.Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

a.Spectre RMN du liquide ionique [ILBF₄] :

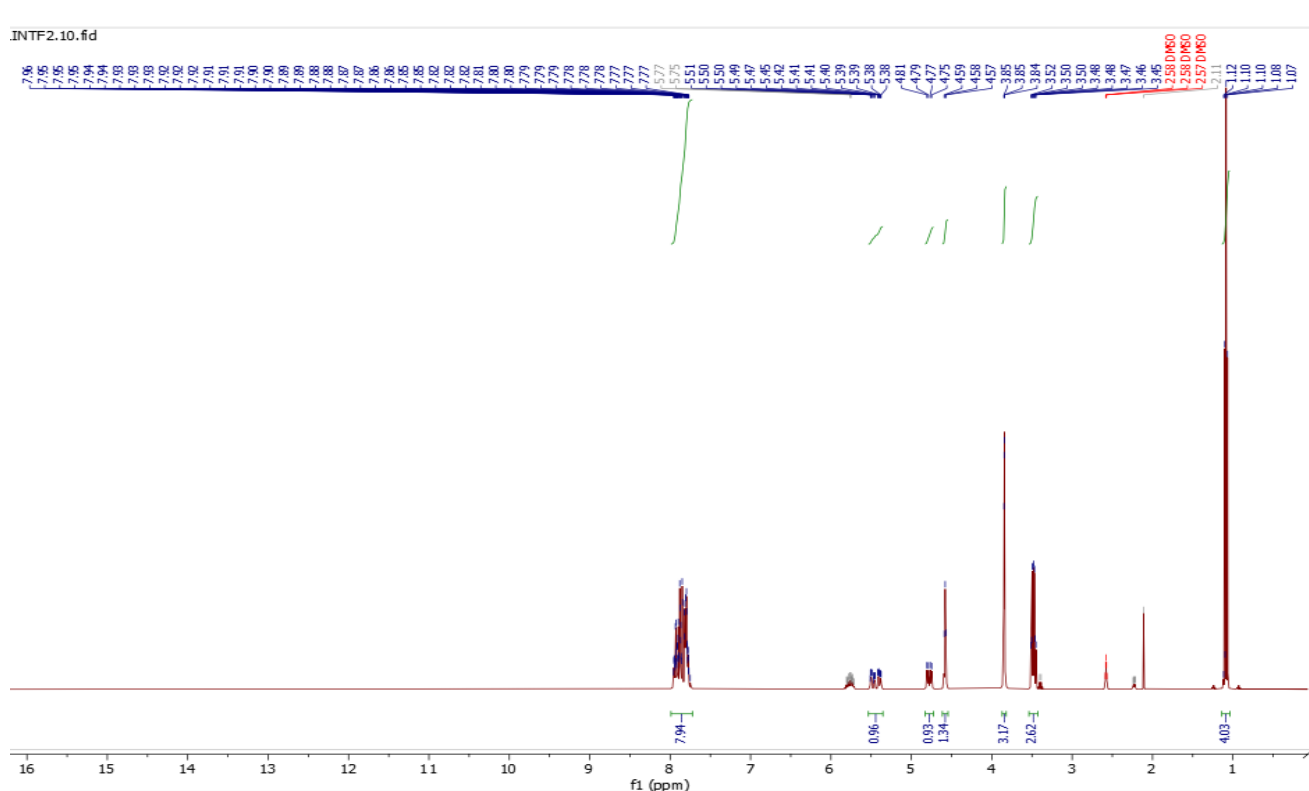
Le spectre RMN ^1H de l'échantillon (**FigureII–12**) étudié plusieurs signaux caractéristiques permettant d'identifier les différents environnements protoniques. Le signal majeur observé autour de $\delta = 7,7$ ppm est attribuée aux protons aromatiques, confirmant la présence de noyaux benzéniques dans la structure. Un autre signal apparaissant à $\delta = 5,3$ ppm correspond aux protons vinyliques, ce qui met en évidence la présence d'une fonction allylique. Enfin, le signal situé à $\delta = 3,47$ ppm est attribuée aux protons méthyliques [4].

Le spectre RMN C^{13} de l'échantillon (**FigureII–13**) met en évidence une série de signaux caractéristiques. Le signal observé à $\delta \approx 135$ ppm est attribué aux carbones aromatiques, ce qui confirme la présence d'un noyau benzénique dans la molécule. Par ailleurs, le pic à $\delta \approx 134,5$ ppm correspond aux carbones aromatiques quaternaires (C–C), typiques d'un environnement sp^2 . Le signal à $\delta \approx 133,9$ ppm est assigné aux carbones sp^2 de la double liaison C=C appartenant au groupement allylique. Le signal observé à $\delta \approx 26,7$ ppm correspond à un carbone méthylène (CH_2) en environnement aliphatique[5].

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

Le spectre RMN H^1 de l'échantillon **FigureII–14** révèle plusieurs résonances caractéristiques. Un pic intense observé à **7,9 ppm** correspond aux protons aromatiques, confirmant la présence d'un noyau phénylique dans la structure. Par ailleurs, le signal à $\delta = 4,81$ ppm est attribué aux protons vinyliques, ce qui atteste de l'existence d'une fonction allylique. Enfin, la résonance à $\delta = 1,07$ ppm traduit la présence de protons aliphatiques. L'ensemble de ces signaux confirme la coexistence d'environnements aromatiques, vinyliques et aliphatiques dans le Liquide ionique [4].

Le spectre RMN C^{13} de l'échantillon **FigureII–15** s'étendLe signal observé à $\delta = 135,5$ ppm est attribuée à un carbone aromatique du noyau benzénique. Le signal à $\delta = 31,0$ ppm correspond à un carbone aliphatique de type méthylénique ($-CH_2-$) situé dans une chaîne alkyle, L'ensemble du spectre est cohérent avec une structure comportant simultanément un noyau aromatique substitué et des chaînes aliphatiques, confirmant la dualité des environnements carbonés dans le liquide ionique étudié[5].



FigureII–14 : Spectre RMN H^1 du liquide ionique [ILNTf₂].

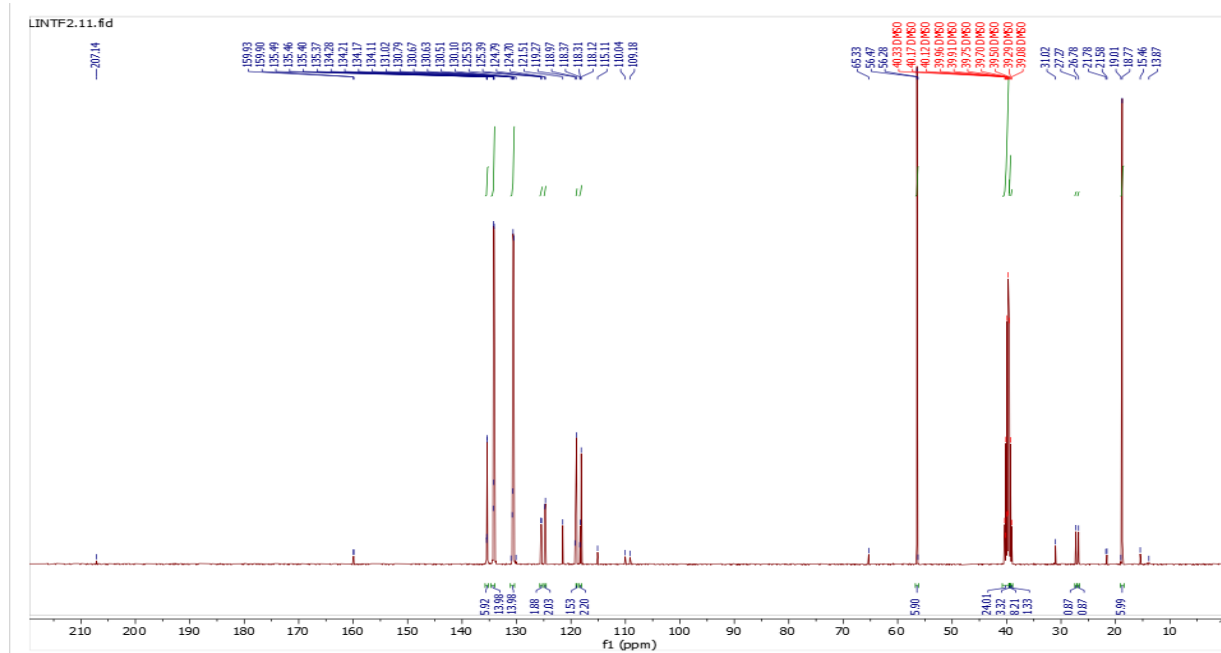
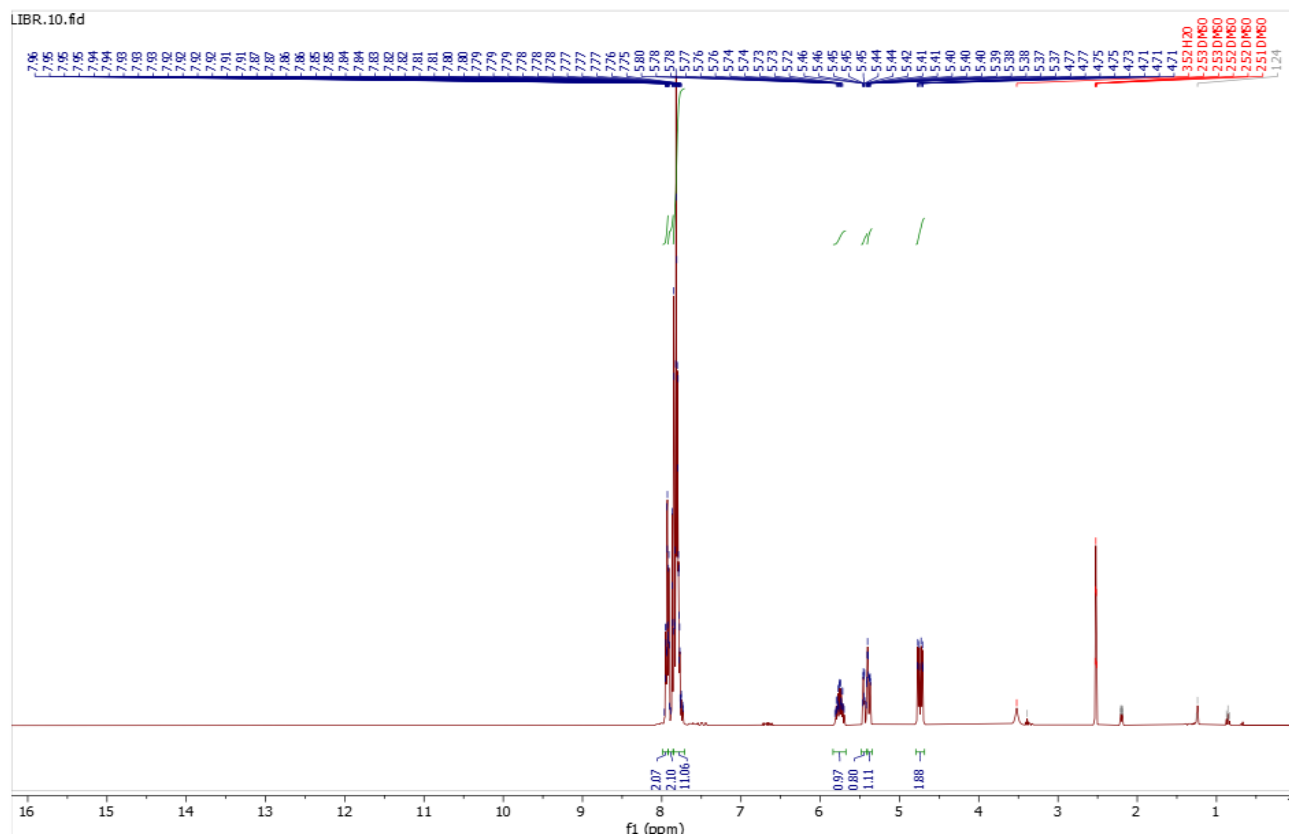


Figure II-15 : Spectre RMN C^{13} du liquide ionique [NTf₂].

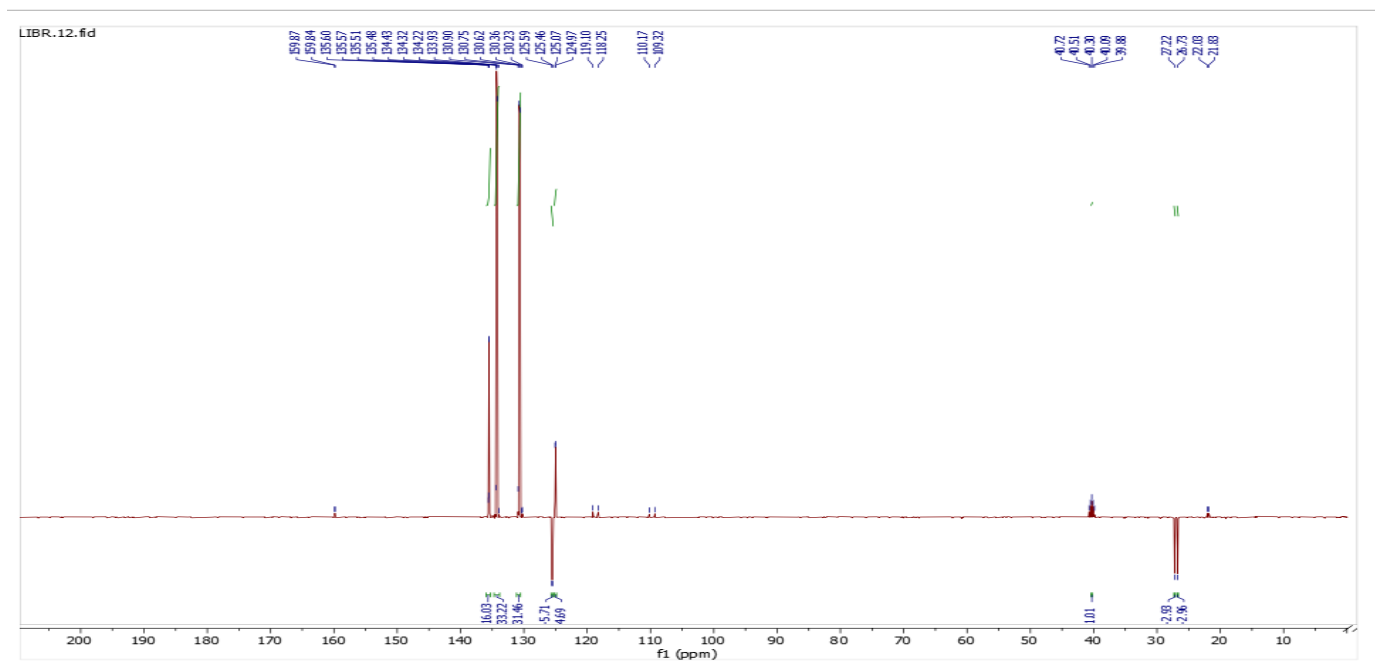
c. Spectre RMN du liquide ionique [Br] :

Le spectre **RMN¹H** de l'échantillon **Figure II-16** Le signal observé à $\delta = 7,73$ ppm est attribuée à un proton aromatique du noyau benzénique, confirmant la présence d'un environnement aromatique dans le liquide ionique étudié. Par ailleurs, le signal intense à $\delta = 1,25$ ppm est attribuée aux protons méthyles aliphatiques, traduisant la présence de chaînes alkyles. L'ensemble du spectre confirme ainsi la coexistence d'un noyau aromatique substitué et de fragments aliphatiques[4].

Le spectre **RMN C^{13}** obtenu **Figure II-17** présente des signaux dominants dans la région aromatique, $\delta = 135.5$ ppm, traduisant la présence de carbones aromatiques. Des pics secondaires apparaissent autour de $\delta = 27.2$ ppm, caractéristiques de carbones aliphatiques, suggérant l'existence de chaînes latérales ou groupements alkyles. La répartition des signaux et leur intensité indiquent une structure complexe, combinant des environnements aromatiques et aliphatiques[5].



FigureII-16 : Spectre RMN H^1 du liquide ionique [ILBr].



FigureII–17 : Spectre RMN C¹³ du liquide ionique [ILBr].

II. 4.2. Laspectroscopieinfrarouge :

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

La spectroscopie d'absorption infrarouge examine les vibrations et les rotations des molécules lorsqu'elles sont exposées à une onde électromagnétique dont la fréquence appartient au domaine de l'infrarouge (λ_{IR} : 0,8 à 1000 μm). Cette méthode d'analyse permet d'identifier qualitativement une molécule en décelant la présence de liaisons entre les atomes, comme les groupes fonctionnels[6].



FigureII–18 :Spectromètre infrarouge utilisé pour les analyses [7].

II. 4.2. 1.Le principe de La spectroscopieinfrarouge :

Le rayonnement infrarouge appartient au spectre électromagnétique et se comporte comme de la lumière composée de photons dont l'énergie dépend de la longueur d'onde, ce qui permet d'interroger à la fois la structure moléculaire et l'état thermique des objets[8]. Toute matière émet un tel rayonnement lorsque sa température est supérieure au zéro absolu, et les détecteurs infrarouges exploitent cette émission pour la détection passive et l'imagerie thermique[9].

II. 4.1. 1.Le mode opératoire :

La technique d'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) offre des informations précieuses sur la composition chimique et les liaisons au sein des liquides ioniques. Dans notre étude, des spectres compris entre 400 et 4000 cm^{-1} ont été acquis à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Bruker Optics IFS-66 V/S, Allemagne) ; équipé d'un cristal de diamant mono-réflexion pour réflectance totale atténuée (ATR).Le spectromètre a assuré des mesures précises et fiables avec une résolution spectrale de 0,85 cm^{-1} .

II. 4.2. 2.Caractérisation par spectroscopie FTIR :

A. Spectre FTIR du LIBr :

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

Le spectre FTIR du liquide ionique ILBr (**Figure II–19**) met en évidence plusieurs bandes caractéristiques confirmant la structure. La bande observée à $\tilde{\nu} = 3004 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ aromatiques, caractéristiques des liaisons sp^2 du noyau benzénique [10]. Par ailleurs, la bande située à $\tilde{\nu} = 1585 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatiques, indiquant la présence de cycles benzéniques dans le cation organique [10].

Une liaison $\text{C}=\text{C}$ environs de $\tilde{\nu} \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ [11]. De plus, la bande à $\tilde{\nu} = 2868 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation de la liaison C-H aliphatique (sp^3) [12].

En outre, la présence d'une bande à $\tilde{\nu} = 505 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu(\text{C-Br})$, confirmant la présence de l'anion bromure [11]. Enfin, la bande observée à $\tilde{\nu} = 1115 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation de la liaison C-P , indiquant la présence du groupement phosphonium dans le composé [11].

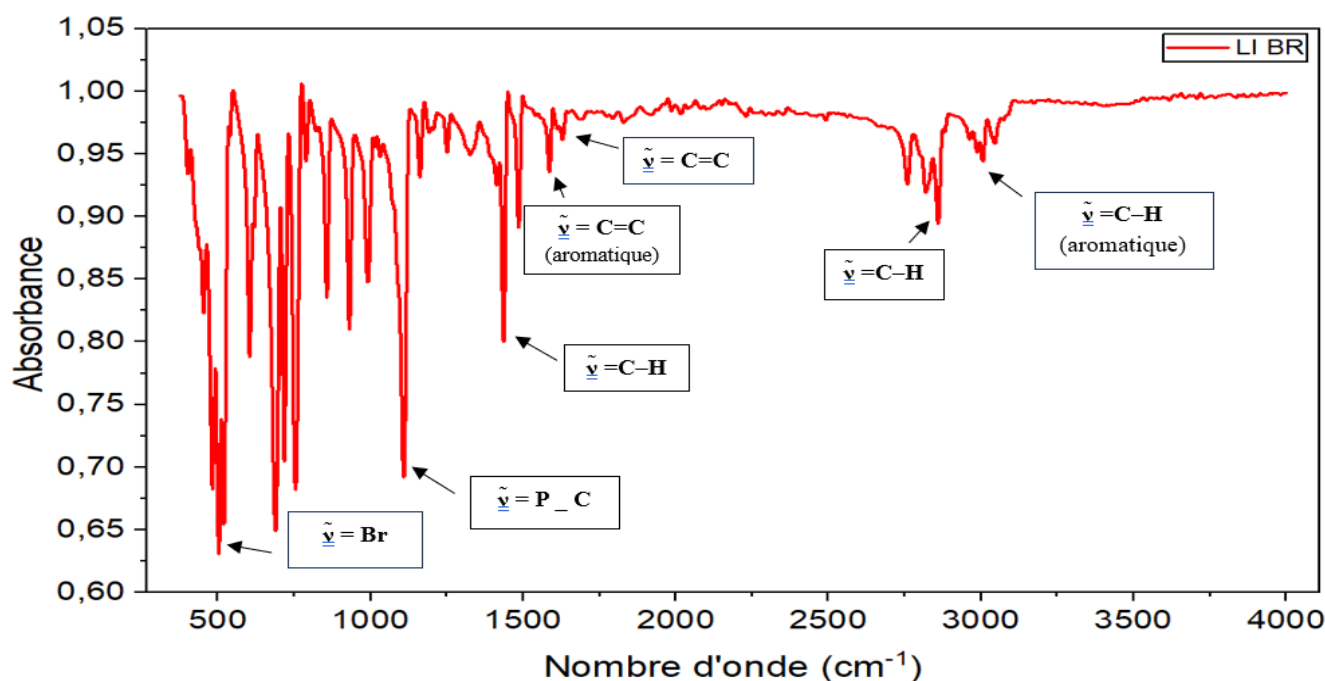


Figure II–19 : Visualisation du spectre infrarouge Br.

B. Spectre FTIR du LIBF₄ :

Une bande observée à $\tilde{\nu} = 3061 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ aromatiques, confirmant la présence des cycles phényles [10]. Une bande observée à $\tilde{\nu} = 2904 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ aliphatiques (sp^3) [12]. La bande observée à $\tilde{\nu} = 1632 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ du groupement allyle [11]. La bande observée à $\tilde{\nu} = 1485 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations du noyau aromatique, notamment des élongations $\nu(\text{C}=\text{C})$ des cycles phényles [10]. La bande observée à 1054 cm^{-1} est attribuée à des liaisons B-F [13]. La bande à $\tilde{\nu} = 505 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation (δ) des liaisons B-F [14].

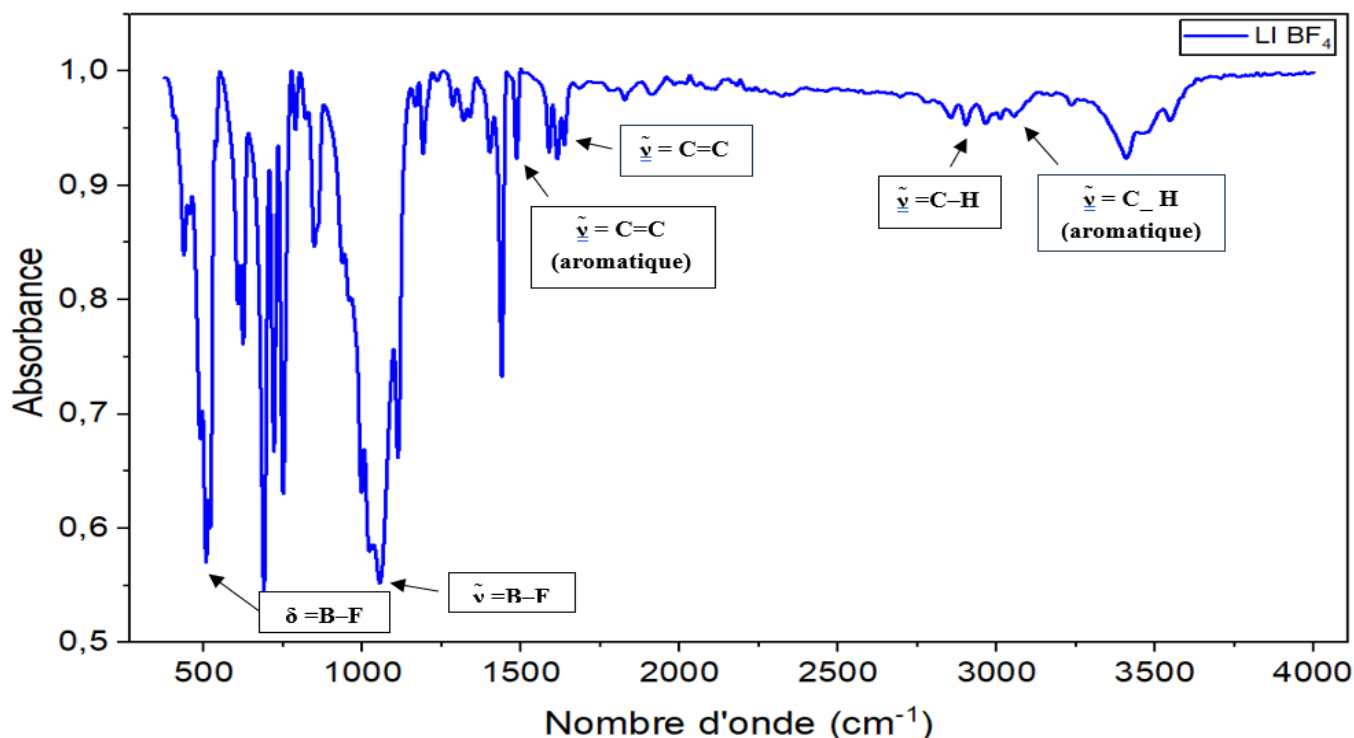


Figure II-20 : Visualisation du spectre infrarouge BF₄.

C. Spectre FTIR du NTF₂ :

Le spectre d'absorption infrarouge de ILNTF₂ (Figure II-21) met en évidence plusieurs bandes caractéristiques liées aux vibrations des différents groupements fonctionnels. Une bande située à $\tilde{\nu} = 3064 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'élongation $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ des cycles aromatiques du groupement triphénylphosphonium[10], tandis que celle observée à $\tilde{\nu} = 2961 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ des chaînes aliphatiques[12]. La bande à $\tilde{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$ est associée aux vibrations d'élongation $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ du groupement allyle[12]. Par ailleurs, la bande à $\tilde{\nu} = 1438 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux déformations $\delta(\text{C-H})$ des groupements aliphatiques[10]. Concernant l'anion NTF₂⁻, la bande observée à $\tilde{\nu} = 1344 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations d'élongation symétrique $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ des groupements sulfonyles (SO₂), tandis que la bande à $\tilde{\nu} = 1177 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-F[15], confirmant la présence des groupements trifluorométhyles dans la structure de l'anion [15].

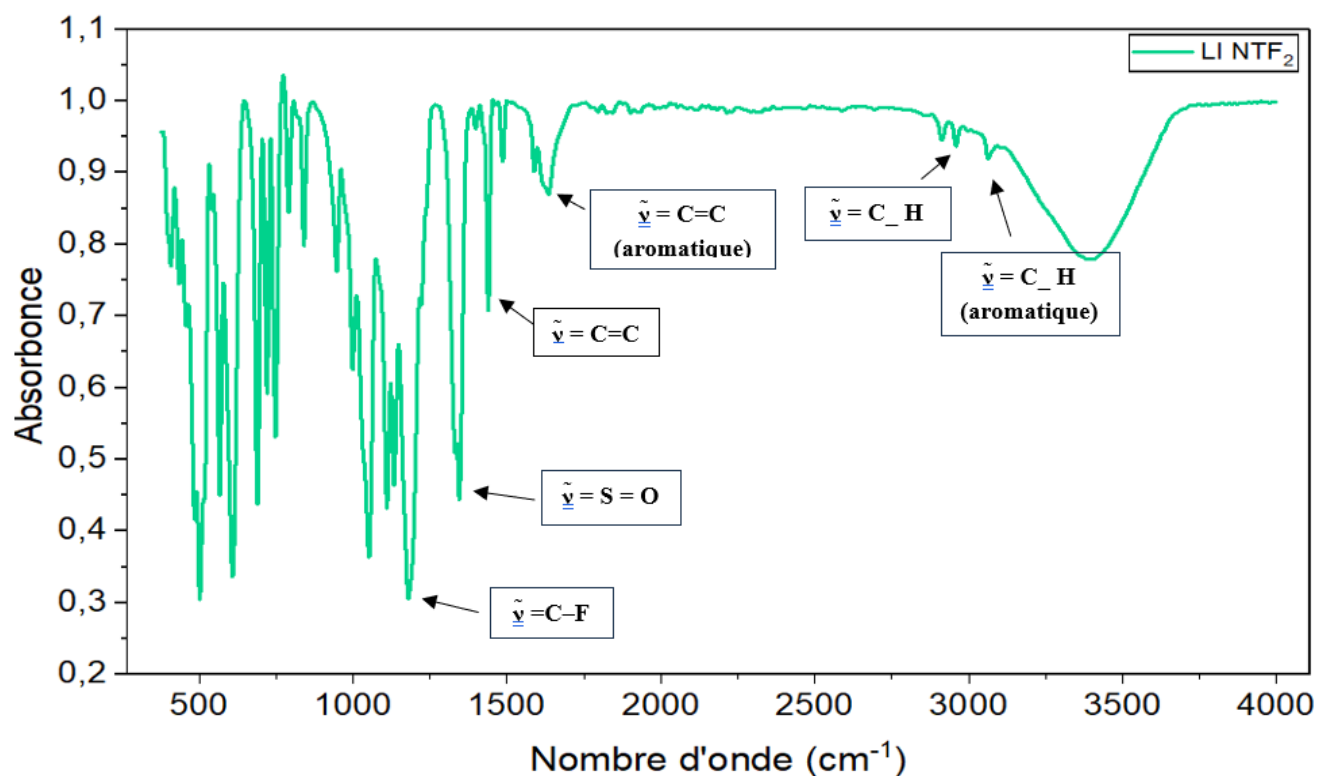


Figure II–21 : Visualisation du spectre infrarouge NTF₂.

II.3. L'analyse thermique :

Afin d'identifier les transitions thermiques, les réactions chimiques et les changements physiques, les méthodes thermo analytiques mesurent une propriété physique d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Ces méthodes comprennent la calorimétrie (mesure du flux d'énergie de chaleur), la thermogravimétrie (mesure de la masse), l'analyse thermique (mesure de la différence de température) et les techniques de mesure dimensionnelle comme l'analyse thermomécanique (TMA)[16].

II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'ATG permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, dans une atmosphère contrôlée, ce qui permet de détecter la déshydratation, la décomposition et les résidus. Elle sert à évaluer la stabilité thermique, la composition et la vitesse des transformations thermiques [17]. Analyse ATG est utilisé aussi pour les réactions solide-gaz (oxydation, réduction) et les expériences de catalyse ou d'adsorption/désorption. L'analyse des courbes thermogravimétriques est également utilisée pour la corrosion à haute température [18].

II.3. 1.1. Mode opératoire :

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

L'analyse (ATG) des liquides ioniques a été réalisée à l'aide d'un appareil TA Instruments TGA Q600, pour évaluer leur stabilité thermique et leur comportement de décomposition dépendant de la température. Une masse de cinq à dix milligrammes de l'échantillon a été pesée avec précision puis placée dans un creuset en aluminium. L'échantillon a ensuite été placé dans l'analyseur thermogravimétrique et chauffé dans une atmosphère inerte d'azote pour éviter toute oxydation. Le programme thermique consiste à chauffer de la température ambiante à 800 °C à une vitesse de 10 °C par minute. Les courbes ATG obtenues ont été utilisées pour déterminer les températures caractéristiques, telles que la température à laquelle la décomposition commence (Tonset) et la température maximale à laquelle la dégradation se produit (Tmax), ainsi que pour évaluer la stabilité thermique globale des liquides ioniques étudiés.

II.3. 1.2. Résultats et discussion :

Parmi les techniques de caractérisation thermique disponibles, l'analyse thermogravimétrique (ATG) demeure l'outil de référence pour évaluer la fenêtre de stabilité opérationnelle des liquides ioniques (LI) un paramètre qui conditionne directement leur déploiement comme solvants de procédé, électrolytes ou inhibiteurs de corrosion en conditions sévères [19]. Comme le souligne le tutoriel récent de Musiala et al. [20], la méthodologie ATG appliquée aux LI requiert une attention particulière aux conditions expérimentales (vitesse de chauffage, atmosphère, masse de l'échantillon), qui influencent sensiblement les températures de dégradation rapportées. Les trois thermogrammes présentés en **Figure II-22** comparent des liquides ioniques qui partagent, selon toute vraisemblance, le même cation organique mais dont l'anion diffère : bromure (Br^-), tétrafluoroborate (BF_4^-) et bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NTf_2^-). Cette démarche comparative, fondée sur une série anionique à cation constant, offre un cadre particulièrement élégant pour décorrélérer l'influence spécifique de l'anion sur la thermolyse, en accord avec l'approche systématique adoptée par Cao et Mu dans leur étude de 66 LI différents [21].

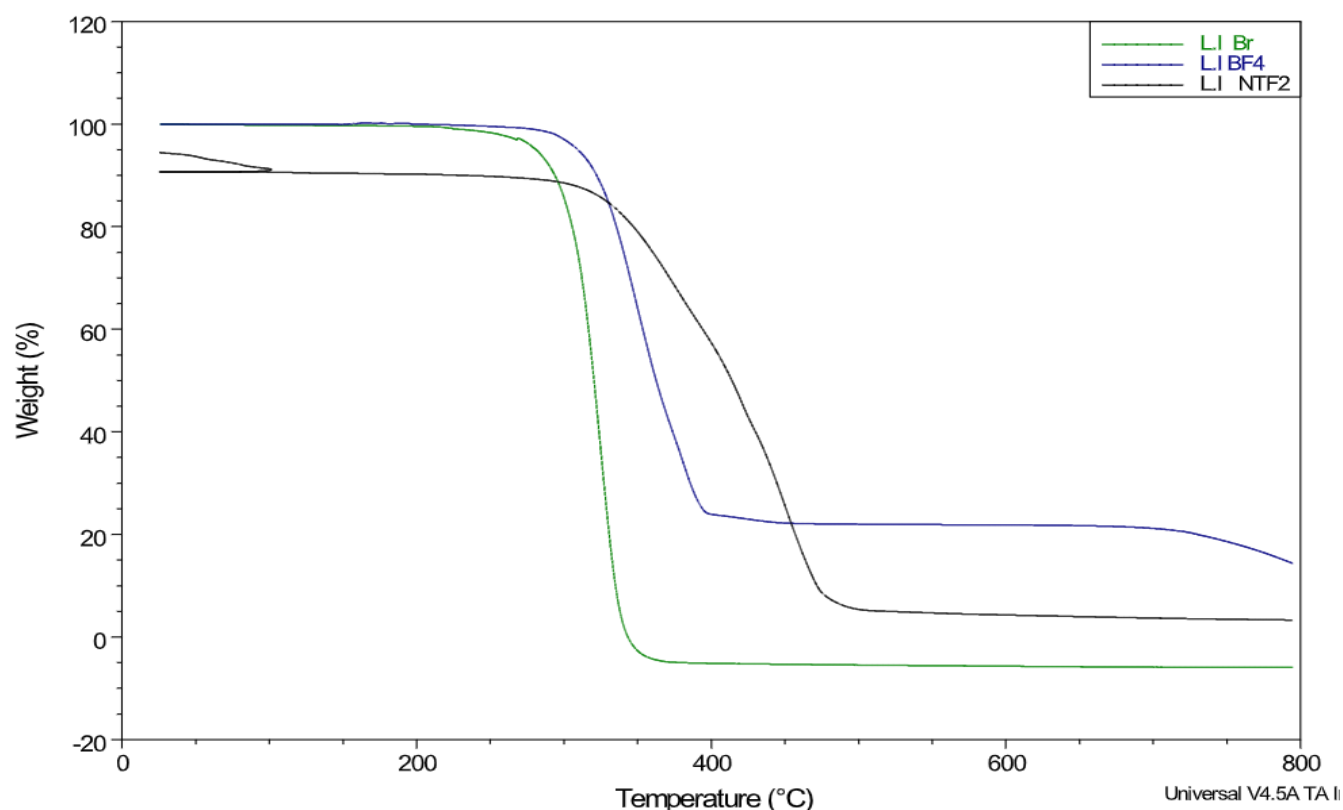


Figure II- 22: Courbes ATG comparatives des trois liquides ioniques étudiés : LI-Br, LIBF₄ et LI-NTf₂.

Un premier examen des courbes ATG révèle que le LI-Br se singularise par une masse initiale oscillant entre 90 et 95 %, sensiblement inférieure au plateau de 100 % attendu. Loin d'être un artefact, ce déficit traduit la rétention d'eau physiquement adsorbée, phénomène bien identifié pour les liquides ioniques à anion halogénure. L'étude récente de Sosnowska et al. [22], portant sur quatorze LI représentatifs, a confirmé que les anions halogénures et le bromure en particulier absorbent jusqu'à 141 % de leur masse en eau après 142 heures d'exposition atmosphérique, en raison de leur densité de charge élevée et de leur aptitude à former des liaisons hydrogène fortes avec les molécules d'eau. Ce caractère hygroscopique persiste, dans notre expérience, même après un séchage sous vide prolongé.

La désorption de cette eau liée se manifeste par une perte de masse graduelle dès 100–150 °C. Au-delà, la dégradation principale s'étale entre 280 et 450 °C sans présenter de front de décomposition net. Ce profil diffus évoque un mécanisme multi-étape, possiblement initié par une désalkylation de type SN2 du cation imidazolium par l'anion bromure agissant comme nucléophile, conformément au schéma mécanistique proposé par Kroon et al. et Chen et al. [23,24]. La traînée observée au-delà de 450 °C, où la courbe continue de décroître lentement jusqu'à un résidu de 3–5 % à 800 °C, témoigne de la formation transitoire de résidus carbonés dont la volatilisation progressive nécessite des températures considérables. La température de début de décomposition (Tonset), évaluée à environ 280 °C, classe sans ambiguïté le LI-Br comme le moins stable thermiquement de la série.

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

La trace thermogravimétrique du LI-BF₄ offre un contraste saisissant. Le plateau initial, remarquablement plat aux alentours de 100 %, se maintient de la température ambiante jusqu'à environ 300 °C, attestant d'une hygroscopicité nettement plus modérée que celle du LI-Br. Ceci est cohérent avec la classification établie par Sosnowska et al. [22], qui situent le BF₄⁻ bien en dessous des halogénures sur l'échelle d'absorption d'eau (chlorure >> bromure > tétrafluoroborate).

La dégradation, une fois amorcée aux environs de 300 °C, procède avec une brutalité remarquable : la quasi-intégralité de la masse disparaît dans un intervalle thermique étroit d'à peine cent degrés (300–400 °C). Ce profil mono-étape, caractéristique d'un processus de décomposition concerté, suggère que la rupture cation/anion et la fragmentation du squelette organique se produisent de manière quasi simultanée pour l'ensemble des liquides ioniques à anion BF₄⁻, qu'ils attribuent à un mécanisme concerté de thermolyse où la libération de BF₄ gazeux constitue la force motrice de la dégradation. La raideur de la courbe de perte de masse traduit une cinétique rapide, typique d'un processus thermiquement activé présentant une énergie d'activation bien définie.

Un détail mérite attention : le résidu final s'établit légèrement en dessous de zéro, affichant des valeurs négatives apparentes. Ce phénomène, bien connu des thermiciens, ne reflète pas une perte de masse excédant la masse initiale mais résulte d'un artefact instrumental lié à l'effet de poussée d'Archimède (buoyancy) ou à une dérive de la ligne de base à haute température [20]. En substance, la décomposition est totale : les produits de thermolyse sont exclusivement volatils (principalement BF₄ et HF), ne laissant aucun résidu solide significatif. La Tonset, située aux alentours de 300 °C, confère au LI-BF₄ une stabilité thermique intermédiaire au sein de la série étudiée.

De la série examinée, c'est le LI-NTf₂ qui affiche la tenue thermique la plus robuste : le plateau de masse, voisin de 100 %, se prolonge sans fléchissement jusqu'à 320–330 °C environ. Ce résultat s'inscrit dans la continuité des observations rapportées par Efimova et al. [25] et, plus récemment, par Salgado et al. [26], qui ont établi par cinétique isoconversionnelle que les LI à anion NTf₂⁻ présentent systématiquement les énergies d'activation de dégradation les plus élevées de la famille imidazolium. La rationalisation de cette stabilité supérieure réside dans la structure même de l'anion : la délocalisation prononcée de la charge négative sur les groupements SO₂CF₃ atténue les interactions coulombiennes cation–anion et, surtout, réduit considérablement la nucléophilie de l'anion, empêchant de facto l'attaque SN₂ qui initie la dégradation des LI halogénés [23,27].

L'examen détaillé du thermogramme révèle un profil de décomposition nettement bi-étapes. La première, abrupte, se déploie entre 330 et 420 °C environ et occasionne une chute de masse d'environ 75–77 %. Cette perte majeure correspond à la dégradation conjointe du cation organique et à la fragmentation partielle de

Chapitre II : Synthèses et caractérisation

l'anion NTf_2^- , libérant des espèces gazeuses — vraisemblablement SO_2 , CF_3 et divers fragments azotés, comme identifié par TG-FTIR dans des travaux analogues [24,28]. Un plateau intermédiaire se stabilise ensuite autour de 22–23 % de masse résiduelle entre 420 et 650 °C. Cette persistance d'un résidu thermiquement résistant sur une plage de plus de 200 °C suggère la formation de phases inorganiques stables possiblement des fluorures, des sulfates ou des composés carbonitrurés issus de la minéralisation de l'anion, hypothèse cohérente avec les analyses de résidus rapportées par Maton et al. [29].

La seconde étape de perte de masse, plus modérée (~5–8 %), s'amorce au-delà de 650 °C pour se poursuivre graduellement jusqu'à 800 °C. Cette dégradation tardive pourrait impliquer la volatilisation de fluorures réfractaires ou la décomposition de phases sulfo-fluorurées métastables. Le résidu final, établi entre 14 et 16 %, confirme la formation d'espèces non volatiles spécifiques à l'anion NTf_2^- un trait distinctif qui le différencie clairement du LI-BF_4 , dont la décomposition est totale. La Tonset du LI-NTf_2 , évaluée à 320–330 °C, représente la valeur la plus élevée de la série.

Pris dans leur ensemble, ces résultats établissent un ordre de stabilité thermique sans équivoque : **$\text{LI-Br} < \text{LI-BF}_4 < \text{LI-NTf}_2$** , une hiérarchie qui recoupe fidèlement les tendances consolidées par l'étude comparative de Cao et Mu [21] sur 66 liquides ioniques, ainsi que la revue de Amde et al. [19] couvrant l'ensemble des familles cationiques et anioniques. Trois facteurs fondamentaux sous-tendent cette classification.

Le premier, et sans doute le plus déterminant, tient à la nucléophilie de l'anion. L'ion bromure, fortement nucléophile, catalyse la décomposition en initiant une attaque SN_2 sur les chaînes alkyles du cation imidazolium, un mécanisme établi tant par la cinétique expérimentale que par les calculs de chimie quantique [23,24]. Le tétrafluoroborate, dont la nucléophilie est atténuée par la délocalisation partielle de la charge sur quatre atomes de fluor, retarde cette attaque, tandis que le NTf_2^- , archétype de l'anion faiblement coordonnant, la rend négligeable. Le second facteur réside dans la force de la paire ionique : la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble de l'architecture moléculaire du NTf_2^- affaiblit, paradoxalement, l'interaction coulombienne directe, réduisant ainsi les voies de décomposition par recombinaison [27]. Enfin, la complexité chimique de l'anion gouverne le profil de dégradation : la décomposition du NTf_2^- génère des intermédiaires inorganiques stables (fluorures, sulfates) dont la volatilisation nécessite des températures supérieures à 650 °C, rendant compte du résidu de ~15 % observé à 800 °C. À l'inverse, le LI-BF_4 se convertit quasi intégralement en produits gazeux (BF_3 , HF), tandis que le LI-Br abandonne un faible résidu carboné.

Références:

- [1] J. Chem. Educ. 2025, 102, 6, 2389–2397.
- [2] Schroeder, D. (2013, June 6). [Photograph]. Science Photo Library; National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy.
- [3] Filab. (S.d.). Analyse RMN. Disponible sur : <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/filab-laboratoire-analyse-rmn> .
- [4] Claridge, T. D. W. (2016). High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry (3rd ed.). Elsevier.
- [5] Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data* (4th ed.). Springer.
- [6] Kudelski, A. (2008). Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1), 1–8.
- [7] Fédération Sciences Chimiques Marseille. (n.d.). *Spectroscopies chiroptiques*. <https://fr-chimie.univ-amu.fr/spectropole/dichroisme-circulaire/>
- [8] Caniou, J. (2013). Passive infrared detection: Theory and applications.
- [9] Jha, A. R. (2000). Infrared technology: Applications to electrooptics, photonic devices, and sensors. CRC Press.
- [10] Belhocine, M., Bourzami, R., Dergal, F., Ouksel, L., Ammari, A., Benladghem, Z., Haouzi, A., & Bouktab, S. (2023). Physical, chemical and antibacterial properties of 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium chloride ionic liquid: Experimental and *ab initio* analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1271, 133955. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133955>
- [11] Chemistry LibreTexts, Infrared Spectroscopy Absorption Table .
- [12] Brycki, B., Małecka, I., Kozirog, A., & Otlewska, A. (2017). Synthesis, structure and antimicrobial properties of novel benzalkonium chloride analogues with pyridine rings. *Molecules*, 22(1), 130. <https://doi.org/10.3390/molecules22010130>
- [13] Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts (3rd ed.). Wiley.
- [14] Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry (6th ed.). Wiley.

- [15] Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry. Wiley.
- [16] Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., & Delgado, A. H. (2002). Thermoanalytical techniques (pp. 1–34). In Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry (Vol. 1). <https://doi.org/10.1016/B978-081551487-9.50003-7>
- [17] De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric Analysis (TGA). In: Fundamentals of Biofuels Engineering. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7.
- [18] Grosjean, F., Kittel, J., Ropital, F., Serris, E., & Peres, V. (2011). Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température. Spectra Analyse, 279, 35–44.
- [19] Amde, M., Liu, J.-F., & Pang, L. (2015). Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: A review. Environmental Science & Technology, 49(21), 12611–12627.
- [20] Musiała, M., Zorębski, E., & Dzida, M. (2023). Tutorial for thermal analysis of ionic liquids. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 148, 9347–9381.
- [21] Cao, Y., & Mu, T. (2014). Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 8651–8664.
- [22] Sosnowska, A., Grzonkowska, E., Jabłońska, M., & Puzyn, T. (2024). New insights into the hygroscopic character of ionic liquids: Study of fourteen representatives of five cation and four anion families. Journal of Molecular Liquids, 399, 124369.
- [23] Kroon, M. C., Buijs, W., Peters, C. J., & Witkamp, G.-J. (2006). Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing. Green Chemistry, 8, 241–245.
- [24] Chen, Y., Cao, Y., & Mu, T. (2025). The inhibition mechanism of thermal decomposition of binary ionic liquid mixtures by TG-FTIR and DFT methods. Journal of Molecular Liquids, 415, 126376.
- [25] Efimova, A., Pfützner, L., & Schmidt, P. (2015). Thermal stability of ionic liquids with [NTf₂] anion: Isothermal and dynamic kinetic study. Thermochimica Acta, 604, 129–136.
- [26] Salgado, J., Villanueva, M., Parajó, J. J., & Fernández, J. (2019). Long-term thermal stability of five imidazolium NTf₂ ionic liquids. Journal of Chemical Thermodynamics, 135, 401–409.
- [27] Niedermeyer, H., Hallett, J. P., Villar-Garcia, I. J., Hunt, P. A., & Welton, T. (2012). Mixtures of ionic liquids. Chemical Society Reviews, 41, 7780–7802.

[28] Li, W., Zhang, X., & Zhang, S. (2023). Thermal stabilities and decomposition mechanisms under oxygen and nitrogen atmospheres for imidazolium ionic liquids with different cations. *Journal of Molecular Liquids*, 392, 123438.

[29]Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42, 5963–5977.



Chapitre III :

Etude par DFT sur liquide ionique.

III. 1. Introduction :

Avec le développement continu des méthodes théoriques de calcul et l'augmentation des ressources computationnelles, la chimie informatique est devenue un outil incontournable de la recherche scientifique, aussi bien dans le domaine académique qu'industriel [1]. La modélisation moléculaire constitue l'une des principales applications de ce domaine. Elle repose sur la représentation tridimensionnelle des molécules, suivie de l'utilisation de méthodes théoriques adaptées pour l'étude de leurs propriétés et de leur comportement chimique [2].

Depuis le milieu du XX^e siècle, l'intégration de l'informatique en chimie a permis l'analyse et la simulation de systèmes moléculaires de plus en plus complexes avec une précision accrue. Cette évolution a contribué à faire de la modélisation moléculaire un outil essentiel pour la compréhension des phénomènes chimiques, notamment dans l'étude des surfaces d'énergie potentielle des molécules organiques [3].

L'intérêt majeur de cette approche réside dans sa capacité à représenter les molécules en trois dimensions, facilitant ainsi l'analyse des interactions chimiques et la compréhension du comportement des matériaux dans différents environnements. Ces apports ont largement contribué aux progrès réalisés dans plusieurs domaines, notamment la conception de nouveaux médicaments et le développement des sciences des matériaux avec une meilleure efficacité et précision [4].

III. 2. La modélisation moléculaire :

La modélisation moléculaire est un ensemble de méthodes théoriques et informatiques permettant de représenter, visualiser et prédire la structure, les propriétés et le comportement des molécules. Elle joue un rôle essentiel en chimie théorique, en chimie physique et en science des matériaux, notamment dans l'étude des liquides ioniques [5].

La modélisation moléculaire repose sur l'établissement d'analogies structurales afin de prédire les propriétés et les fonctionnalités des systèmes chimiques. Elle vise principalement à déterminer la structure géométrique des molécules ainsi qu'à anticiper leur comportement réactif. Les différentes approches utilisées en modélisation moléculaire se classent généralement en trois grandes catégories [6] :

- 1_ les méthodes quantiques.
- 2 _la mécanique moléculaire.
- 3 _la dynamique moléculaire.

Le passage du modèle initial au modèle final nécessite plusieurs étapes d'optimisation basées sur des méthodes de mécanique moléculaire et/ou de dynamique moléculaire. Ces approches constituent un second volet essentiel de la modélisation moléculaire. Elles s'appuient sur des logiciels spécialisés permettant d'effectuer des calculs d'énergie, des optimisations géométriques ainsi que des simulations des mouvements moléculaires. Parmi les outils les plus utilisés figurent **SYBYL** et **MACROMODEL**, souvent associés à des programmes de calcul tels que **AMBER** et **CHARMM**. Ces calculs peuvent être réalisés sur des stations de travail locales ou au sein de centres de calcul spécialisé[7].

III. 3. GaussView :

GaussView est une interface graphique complète conçue pour simplifier l'utilisation du logiciel Gaussian et faciliter la visualisation des résultats obtenus. Il permet de construire rapidement et efficacement des systèmes moléculaires grâce à des outils de modélisation intégrés. Ce logiciel offre également la possibilité de préparer, configurer et lancer des calculs Gaussian, ainsi que d'analyser et de visualiser les différents résultats générés[7].

L'objectif principal de GaussView est de fournir une interface conviviale qui facilite la construction des molécules, la préparation des fichiers d'entrée (. gjf/.com), la soumission et le suivi des calculs, ainsi que l'analyse graphique des résultats obtenus à partir des fichiers de sortie (.log/.chk)[8].

III .4. Le logiciel Gaussian :

Gaussian09 (2009) est la version finale du programme de structure électronique du système Gaussian. Ce dernier est un programme de chimie numérique développé en 1970 par John Pople et ses collaborateurs. Chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres chercheurs peuvent l'utiliser pour étudier les molécules et les réactions dans diverses situations, y compris des résultats difficiles, voire impossibles à observer expérimentalement pour les espèces et les composés, comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition[9].

III .5. Méthodologie de calcul :

Nous avons employé le logiciel Gaussian pour réaliser les calculs requis, alors que nous avons eu recours à GaussView pour visualiser et analyser les résultats. En ce qui concerne la méthode, la fonction et la base sélectionnées, elles étaient les suivantes :

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

La méthode de calcul de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour caractériser de manière précise les composants électroniques ainsi que les liquides structuraux. Cette approche fait partie des outils adaptés aux systèmes moléculaires complexes, permettant d'obtenir des résultats précis grâce aux calculs informatiques.

On a eu recours à la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, pour mener des études sur les liquides ioniques, grâce à sa précision appréciable et son coût de calcul raisonnable. Cette méthode permet d'identifier les géométries optimales et les caractéristiques électroniques (HOMO/LUMO), facilitant ainsi la compréhension de la stabilité et de la réactivité du système.

Pour augmenter la précision des calculs quantiques, nous avons employé la base 6-311G(d,p) dans ce travail. C'est une base de type triple-zêta qui offre une représentation plus précise des électrons de valence. L'intégration des fonctions de polarisation (d pour les atomes lourds et p pour l'hydrogène) offrent une meilleure représentation de la déformation du nuage électronique pendant les interactions chimiques. De ce fait, cette base représente un équilibre appréciable entre l'exactitude des résultats (géométrie, énergie, orbitales HOMO/LUMO) et le coût calcul, ce qui la rend approprié pour l'analyse des liquides ioniques[10].

III .6. Optimisation de la géométrie :

Tous les informaticiens utilisent l'approche de l'optimisation géométrique. Il s'agit d'une méthode qui consiste à partir d'approximations géométriques grossières et à les rendre aussi précises que possible. Elle implique une série d'itérations effectuées sur la molécule jusqu'à ce que l'énergie de la molécule atteigne un minimum[11].

Pour démarrer la procédure, il faut d'abord déterminer une géométrie initiale, puis effectuer une série de calculs. Deux types de calculs peuvent être réalisés [12] :

- L'approximation de Hartree-Fock.
- La fonction hybride DFT-B3LYP.

III .6.1. la géométrie de liquide ionique BF_4^- :

L'objectif de l'optimisation géométrique du liquide ionique à base de BF_4^- était d'identifier la structure la plus stable, correspondant à l'énergie minimale sur la surface d'énergie potentielle. Des calculs théoriques

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

ont permis d'obtenir des paramètres structuraux optimaux, tels que la distribution spatiale des atomes, les angles de valence et les longueurs de liaison.

L'anion BF_4^- possède une géométrie tétraédrique centrée sur l'atome de bore, définie par quatre liaisons B–F équivalentes. L'interaction entre le cation organique et l'anion affecte la stabilité globale du liquide ionique ainsi que ses caractéristiques structurales et électroniques. (**Figure III -1**)

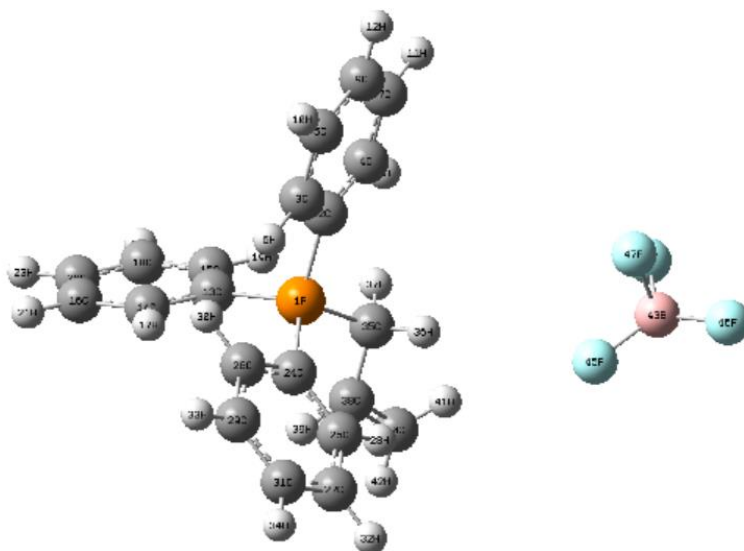
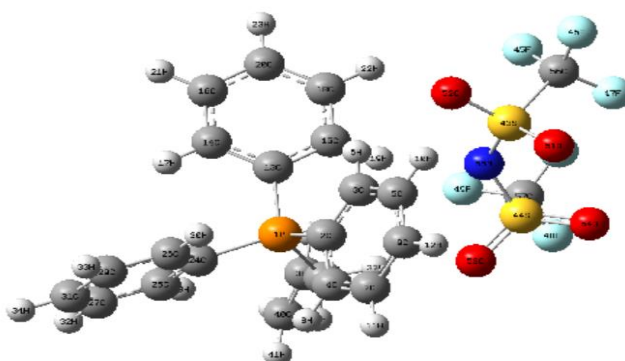


Figure III -1 : la géométrie de liquide ionique BF_4^- .

III .6.2. la géométrie de liquide ionique NTf_2^- :

L'anion NTf_2^- est caractérisé par une structure flexible composée de deux structures trifluorométhanesulfonylées composées de deux groupes trifluorométhanesulfonyl liés à un atome d'azote central. Groupes liés à un atome d'azote central. La flexibilité influe sur les interactions cation-anion et contribue aux caractéristiques physico-chimiques uniques du liquide ionique, telles que sa faible viscosité et sa haute stabilité thermique.



III .6. 3 .la géométrie de liquide ionique Br :

La géométrie optimisée du liquide ionique étudié révèle qu'il est composé d'un anion appelé bromure (Br^-) et d'un cation central appelé phosphonium, qui possède un atome de phosphore lié à quatre chaînes organiques. Le liquide ionique étudié révèle qu'il est composé d'un anion appelé bromure (Br^-) et d'un cation central appelé phosphonium, qui possède un atome de phosphore lié à quatre chaînes organiques. La structure globale se compose d'est composée de 47 atomes de carbone, d'un grand nombre d'atomes d'hydrogène, d'un atome de phosphore et d'un atome de brome .47 atomes de carbone, un grand nombre d'atomes d'hydrogène, un atome de phosphore et un atome de brome. L'anion bromure est stabilisé par des interactions électrostatiques avec le cation, l'organisation spatiale révèle une géométrie tétraédrique autour de l'atome de phosphore, caractéristique des sels de phosphonium.(**Figure III -3**)

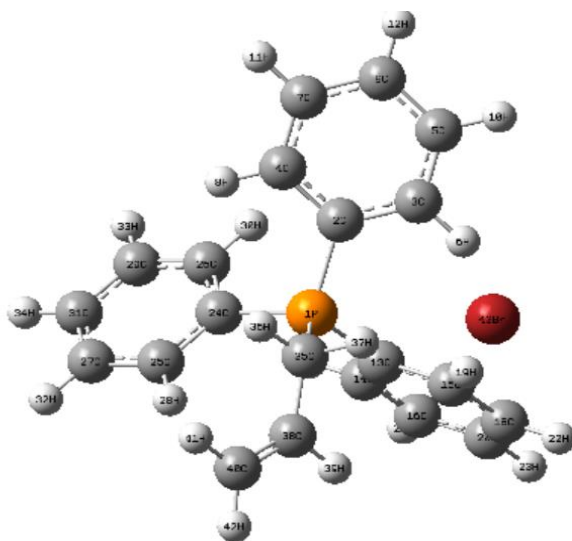


Figure III -3 : la géométrie de liquide ionique Br.

III .7. Orbitales moléculaire HOMO/LUMO :

L'expression Orbitales Frontalières (FMO) se réfère à deux types distincts d'orbitales définies. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, ou orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, ou orbitale moléculaire inoccupée la plus basse).. Il est courant de

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

faire référence au terme SOMO (qui se concentre uniquement sur les orbitales moléculaires, puisque seules les molécules peuvent occuper ces orbitales) pour expliquer la structure électronique des espèces radicalaires[13].

Orbitales HOMO et LUMO. Formation de liaisons chimiques et la spectroscopie. Notamment, lorsqu'une orbite HOMO d'une molécule entre en interaction avec une orbite LUMO d'une autre molécule réactive, une liaison chimique se forme, conduisant à la création d'une nouvelle configuration stable. Dans le domaine de la spectroscopie, les caractéristiques et les écarts d'énergie des orbitales HOMO/LUMO peuvent offrir des renseignements sur la stabilité moléculaire et la réactivité, ainsi que sur leur étude et leur caractérisation structurale [14].

On peut déduire les propriétés du donneur et de l'accepteur d'électrons à partir de la valeur énergétique de l'orbitale moléculaire (HOMO, LUMO)[15](Figure III -4) .

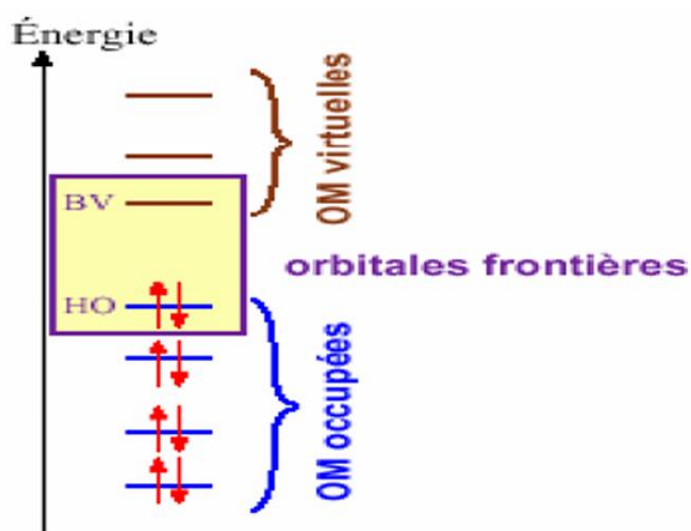


Figure III -4 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières[16].

III .7.1. Signification des Couleurs dans les Représentations Orbitales :

Dans les schémas des orbitales moléculaires, tels que ceux présentés, les teintes (habituellement rouge et vert) servent à signaler le signe de la fonction d'onde (ou phase) de l'orbitale. Ces dernières n'indiquent pas la charge électrique ou la nature de l'atome, mais plutôt la phase mathématique associée à l'orbitale. Les zones de couleur identique partagent la même phase, alors que les zones de coloris distincts présentent des phases contraires. Les liaisons se produisent quand des lobes de phase identique se superposent, tandis que

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

les anti-liaisons se produisent lorsque des lobes de phases contraires se superposent. Cette différence est essentielle pour saisir la nature des liaisons chimiques et le comportement moléculaire.

III .7.2. Étude théorique des orbitales moléculaires frontières (HOMO–LUMO) des liquides ioniques :

Le cation, dont la structure comprend un centre phosphonium et trois cycles benzéniques, a une importance cruciale dans la répartition des orbitales frontières. Les cycles benzéniques, qui sont riches en électrons π , constituent des endroits de prédilection pour la délocalisation électronique. En tant qu'hétéroatome, le phosphore peut aussi avoir un impact sur la répartition de la densité électronique (Tableau III–1).

- **Pour le liquide ionique avec l'anion BF_4^- :**

- L'HOMO se trouve principalement sur le cation, en particulier sur les cycles benzéniques. Ceci signifie que le cation joue le rôle principal en tant que donneur d'électrons, tandis que l'anion BF_4^- a une faible contribution à l'HOMO. Cette faible participation est attribuée à la nature peu polarisable et faiblement coordonnée du BF_4^- .
- Le LUMO se déplace vers le cation (cycles benzéniques) et, dans une moindre mesure, vers l'anion BF_4^- . Le cation demeure le principal lieu d'acceptation des électrons, bien qu'une interaction minime avec l'anion soit constatée.

- **Pour le liquide ionique avec l'anion NTF_2^- :**

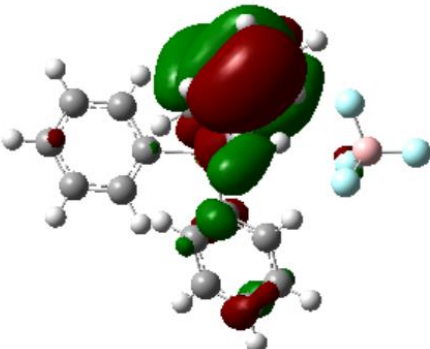
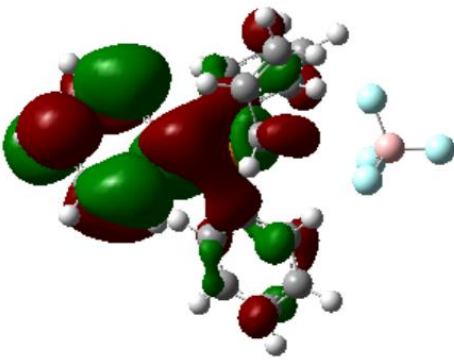
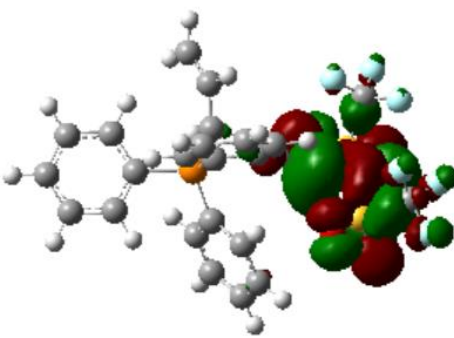
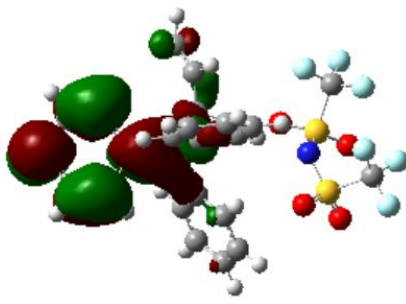
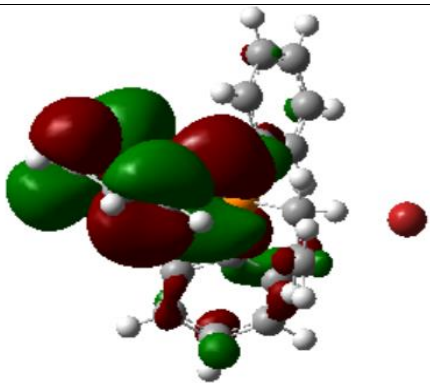
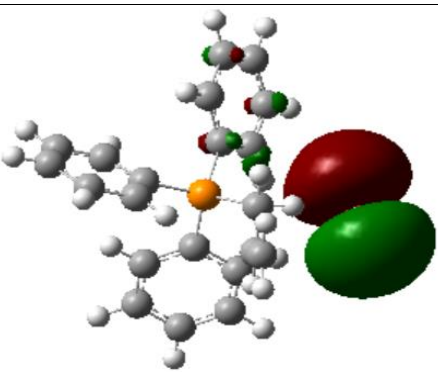
- L'HOMO est également principalement localisée sur le cation, similaire au cas du BF_4^- . Les cycles benzéniques du cation sont les principaux contributeurs à l'HOMO.
- Le LUMO est délocalisée sur le cation et sur l'anion NTf_2^- . La participation de l'anion NTf_2^- au LUMO semble plus prononcée que celle du BF_4^- , suggérant une capacité légèrement supérieure de cet anion à interagir avec les électrons entrants.

- **Pour le liquide ionique avec l'anion Br^- :**

- L'orbitale HOMO est largement délocalisée sur le cation, en particulier sur les cycles benzéniques et à proximité de l'atome de phosphore, ainsi que sur l'anion Br^- . Cette étendue de délocalisation indique que les électrons de plus haute énergie sont répartis entre le cation et l'anion.
- Le LUMO se trouve principalement sur le cation, plus précisément sur les cycles benzéniques. Cela indique que le cation, doté de systèmes π conjugués, représente le site privilégié pour l'acceptation des électrons, jouant ainsi le rôle d'accepteur d'électrons.

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

Tableau III-1 : Visualisation des orbitales HOMO et LUMO des composés BF₄, NTF₂ et Br.

Liquide ionique	Homo	Lumo	Energie de gap
BF ₄	 E (homo)= -7.4578 ev.	 E (Lumo)= -2,0536ev.	Δe = 5,404 ev
NTF ₂	 E (homo)= -7,0635ev.	 E (Lumo)= -2,2033ev.	Δe = 4,860 ev
Br	 E (homo)= -4,577 ev.	 E(homo) = -7.4578 ev.	Δe = 2,57 ev

III .7.4. Énergie de Gap (Δe) et Conséquences sur la Réactivité et les Propriétés NLO :

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

Les énergies de Les bandes sont des indicateurs cruciaux de la stabilité électronique et de la réactivité. Gap plus petit est souvent lié à une réactivité accumulée et à des caractéristiques optiques non linéaires (NLO) susceptibles d'être renforcées, car il favorise les transitions électroniques [16].

L'ordre croissant des énergies de gap est : **Br⁻ (2,57 eV) < NTF₂⁻ (4,860 eV) < BF₄⁻ (5,404 eV).**

- ❖ **Anion Br⁻ ($\Delta e = 2,57$ eV) :** Le plus faible gap est observé avec l'anion Br⁻. Cette faible énergie de gap est directement associée à la participation importante de l'anion Br⁻ à l'HOMO. Le brome étant un halogène relativement polarisable et un bon donneur d'électrons, cela contribue à augmenter l'énergie de l'HOMO et à diminuer la valeur du gap.
- ❖ **Anion NTF₂⁻ ($\Delta e = 4,860$ eV) :** La stabilité des liquides ioniques est favorisée par le volume et la nature faiblement coordonnée du NTF₂⁻, tandis que sa structure permet un certain degré de délocalisation électronique, ce qui entraîne une différence plus petite que celle du BF₄⁻.
- ❖ **Anion BF₄⁻ ($\Delta e = 5,404$ eV) :** Le tétrafluoroborate (BF₄⁻) possède le plus grand écart d'énergie. Cela s'explique par sa faible polarisabilité et par le fait qu'il est un donneur d'électrons moins performant que le bromure (Br⁻).

III .7.5.Données Extraites et Analyse Préliminaire :

Le tableau ci-dessous (Tableau III–2) résume les données visuelles et numériques tirées des images fournies :

Liquide Ionique	Localisation de l'HOMO	Localisation du LUMO	Énergie de Gap (Δe)
Br	Cation et Anion Br	Cation	2,57 ev
BF ₄	Cation	Cation et Anion BF ₄	5,404 ev
NTF ₂	Cation	Cation et Anion NTF ₂	4,860 ev

Tableau III–2 : Comparaison des localisations des orbitales HOMO–LUMO et des énergies de gap pour les liquides ioniques étudiés.

III .7. 6. Potentiel électrostatique moléculaire :

Le MEP est également utilisé comme variable prédictive dans les modèles QSAR/QSPR et comme indicateurs QSAR/QSPR et comme indicateur de la réactivité électronique, des effets de substitution et des interactions non covalentes de la réactivité électronique, des effets de substitution et des interactions non

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

covalentes. Les résultats montrent une forte corrélation linéaire entre les variations du potentiel électrostatique et les paramètres des substituants, faisant du MEP un prédicteur quantitatif des effets électroniques dans les réactions organiques [17](Tableau III –3) .

Liquide ionique	Potentiel électrostatique moléculaire
-----------------	---------------------------------------

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

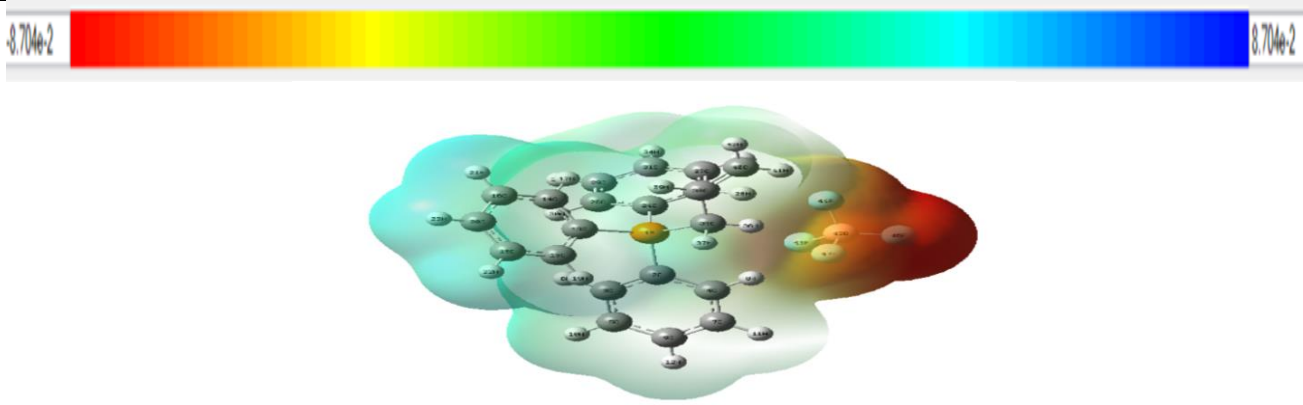
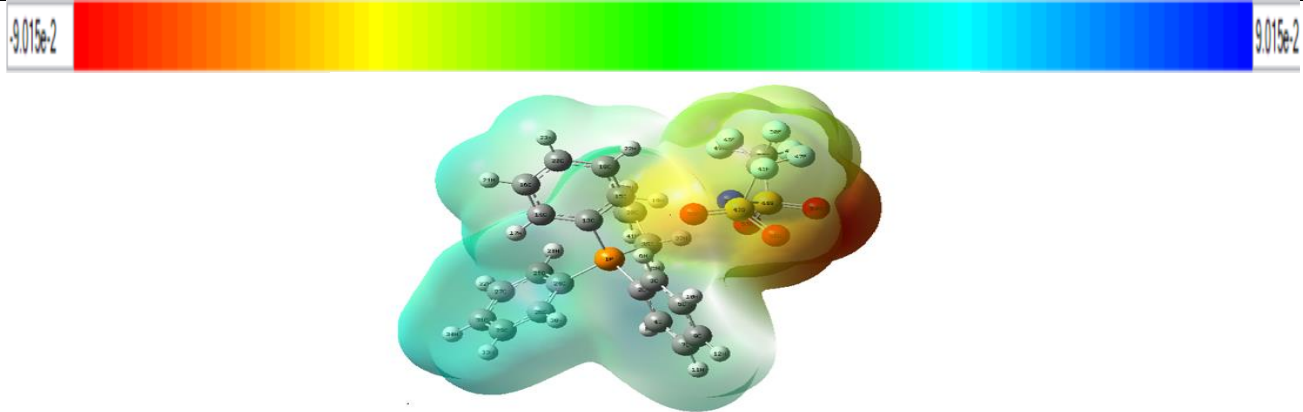
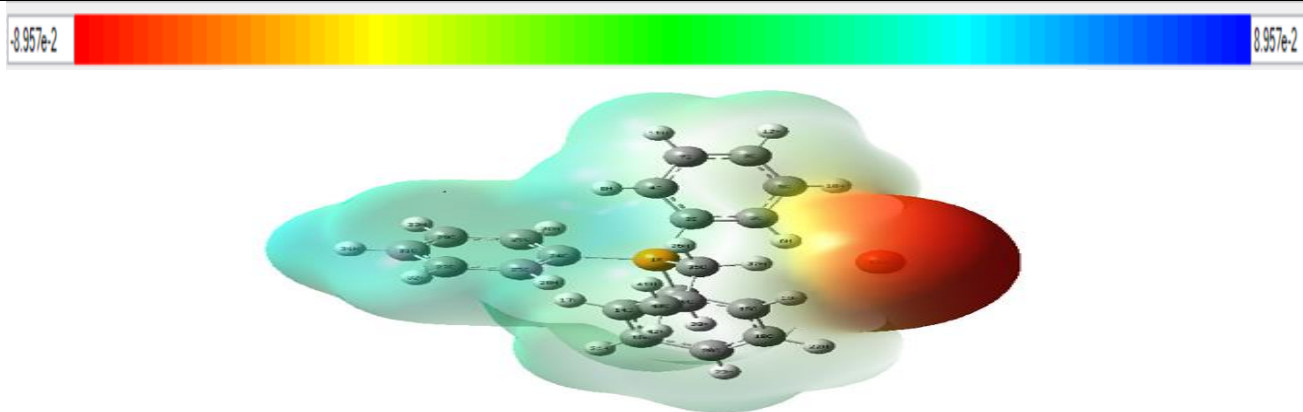
BF ₄	
NTF ₂	
Br	

Tableau III –3 : Distribution du potentiel électrostatique moléculaire pour les liquides ioniques BF₄, NTF₂ et Br.

III .7. 6. a. Interprétation des Cartes Potentiel électrostatique moléculaire :

1. Liquide Ionique avec Anion Tétrafluoroborate (BF₄⁻) :

- **Anion :** BF₄⁻
- **Échelle de potentiel :** -8.704e-2 à 8.704e-2 (unités atomiques, u.a.)

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

La carte MEP pour le liquide ionique contenant l'anion BF_4^- montre une distribution de charge relativement localisée autour des atomes de fluor de l'anion. Les régions rouges/oranges, indiquant un potentiel négatif, sont concentrées sur les atomes de fluor, ce qui est attendu en raison de leur forte électronégativité. Le cation présente des régions bleues/vertes, indiquant des zones de potentiel positif, particulièrement autour des atomes d'hydrogène qui peuvent agir comme donneurs de liaisons hydrogène. La valeur maximale et minimale du potentiel est modérée, suggérant une interaction électrostatique significative mais pas excessivement forte.

2. Liquide Ionique avec Anion Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-) :

- **Anion :** NTf_2^- (Bistriflimide)
- **Échelle de potentiel :** $-9.015\text{e-}2$ à $9.015\text{e-}2$ (u.a.)

L'anion NTf_2^- est connu pour sa grande taille et la délocalisation de sa charge négative sur plusieurs atomes d'oxygène et d'azote. La carte MEP devrait refléter cette délocalisation par des régions rouges/oranges moins intenses et plus étendues par rapport à un anion plus compact. Les zones de potentiel négatif sont réparties sur les groupes sulfonyl et l'atome d'azote central. Cette délocalisation de charge rend l'anion NTf_2^- moins basique et moins nucléophile, ce qui est souvent corrélé à une plus grande stabilité électrochimique et une viscosité plus faible pour les liquides ioniques qui le contiennent. Les valeurs extrêmes du potentiel sont légèrement plus élevées en magnitude que pour BF_4^- , mais la charge est plus diffuse.

3. Liquide Ionique avec Anion bromure d'allyltriphénylphosphonium (Br^-) :

- **Anion :** Br^-
- **Échelle de potentiel :** $-8.957\text{e-}2$ à $8.957\text{e-}2$ (u.a.)

L'anion bromure (Br^-) est un anion halogénure simple et sphérique. Sa carte MEP est caractérisée par une forte concentration de potentiel négatif (rouge vif) directement autour de l'atome de brome. Cela indique une charge négative très localisée et une forte densité électronique. Cette localisation de charge implique que Br^- est un anion plus basique et plus nucléophile que BF_4^- ou NTf_2^- . Les interactions électrostatiques avec le cation seront probablement plus fortes et plus directionnelles en raison de cette charge concentrée. La magnitude des potentiels extrêmes est comparable à celle de NTf_2^- , mais la distribution est très différente.

III.7.6. b. Comparaison des Trois Liquides Ioniques :

Le tableau suivant (**Tableau III –4**) résume les principales différences observées dans les cartes MEP des trois anions :

Caractéristique	BF_4^-	NTF_2^-	Br^-
Taille de l'anion	Moyenne	Grande	Petite
Localisation de charge	Localisée sur les fluors	Délocalisée sur O et N	Très localisée sur Br
Intensité du potentiel négatif	Modérée	Faible à modérée (mais étendue)	Forte (très concentrée)
Basicité/Nucléophilie	Modérée	Faible	Forte
Interactions avec le cation	Liaisons hydrogène modérées	Liaisons hydrogène faibles/diffuses	Liaisons hydrogène fortes/directionnelles

Tableau III –4 : Comparaison des caractéristiques physicochimiques des anions BF_4^- , NTF_2^- et Br^- .

III.7.6. c. Effet de l'Échange d'Anion :

- **Force des Interactions Ioniques** : Un anion à charge localisée (ex. Br^-) forme des interactions ioniques fortes avec le cation, ce qui entraîne une augmentation du point de fusion et de la viscosité, ainsi qu'une diminution de la conductivité ionique. En revanche, un anion à charge délocalisée (ex. NTF_2^-) interagit plus faiblement, conduisant à des points de fusion et des viscosités plus faibles, et à une meilleure conductivité.
- **Viscosité** : Les anions volumineux et à charge délocalisée (NTF_2^-) ont tendance à former des liquides ioniques moins visqueux car les interactions ioniques sont plus faibles et les ions peuvent se déplacer plus librement. Les anions plus petits et à charge localisée (Br^-) entraînent généralement une viscosité plus élevée.
- **Conductivité Ionique** : Une faible viscosité et des interactions ioniques faibles (NTF_2^-) favorisent une conductivité ionique élevée, ce qui est crucial pour les applications électrochimiques

Chapitre III : Etude par DFT sur liquide ionique

(batteries, supercondensateurs). Les anions comme Br^- , avec des interactions plus fortes, conduisent à une conductivité plus faible.

- **Fenêtre Electrochimique :** Les anions à charge délocalisée (NTF_2^-) sont souvent plus stables électrochimiquement, offrant une fenêtre de stabilité plus large. Cela est dû à leur moindre basicité et à la difficulté d'oxyder ou de réduire des sites spécifiques. Les anions halogénures (Br^-) peuvent être plus facilement oxydés, limitant la fenêtre électrochimique.

L'analyse des cartes MEP des trois liquides ioniques révèle des différences significatives dans la distribution de la charge électronique des anions. Ces variations, allant de la charge très localisée de Br^- à la charge délocalisée de NTF_2^- , ont des conséquences directes sur les propriétés macroscopiques des liquides ioniques. La compréhension de ces interactions au niveau moléculaire est essentielle pour la conception rationnelle de liquides ioniques avec des propriétés ajustées pour des applications spécifiques, telles que les électrolytes, les solvants verts ou les catalyseurs. L'échange d'anion est donc une stratégie clé pour moduler les propriétés des liquides ioniques et optimiser leurs performances dans divers domaines technologiques.

III.8. Infrarouge des Liquide Ionique :

III.8. a. Infrarouge Br :

La **Figure III –5** montre le spectre infrarouge théorique de IL- BF_4 . Les bandes caractéristiques sont bien attribuées dans le spectre.

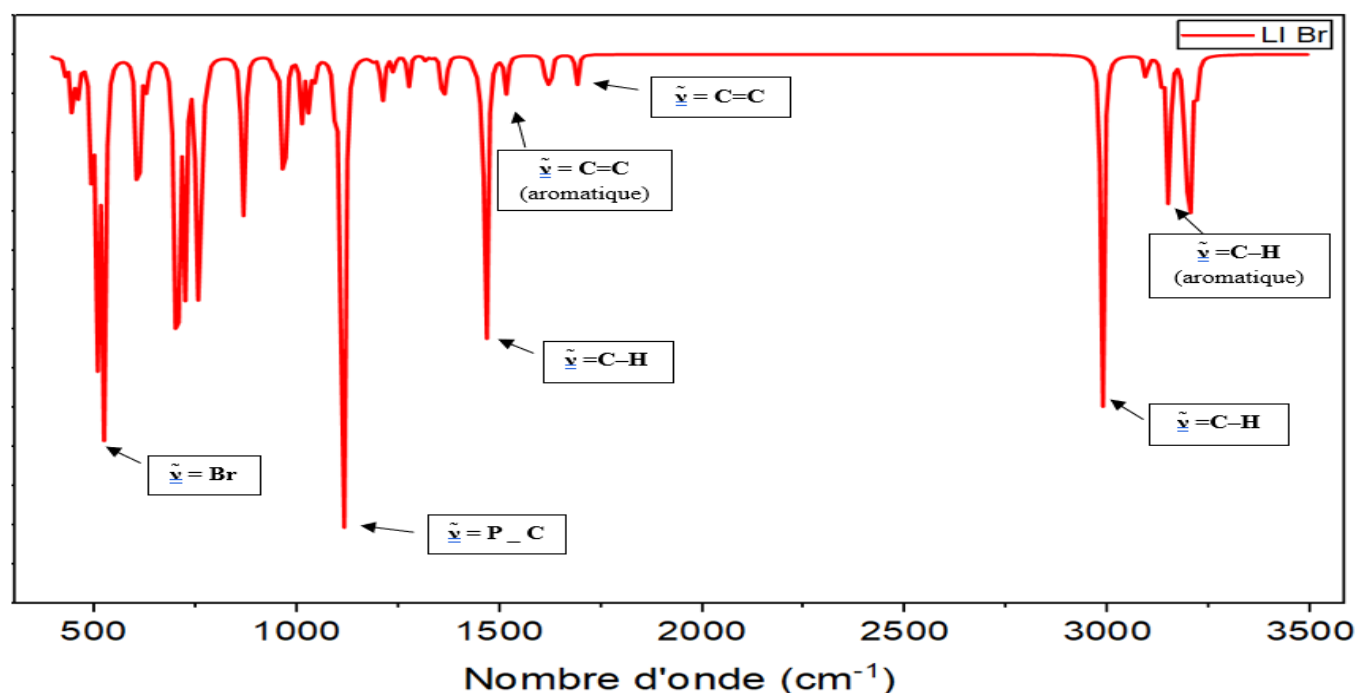


Figure III–5 : Visualisation du spectre infrarouge LI Br.

III.8. b. Infrarouge BF_4^- :

La **Figure III–6** représente le spectre infrarouge théorique de IL- BF_4^- . Les bandes caractéristiques sont bien attribuées dans le spectre.

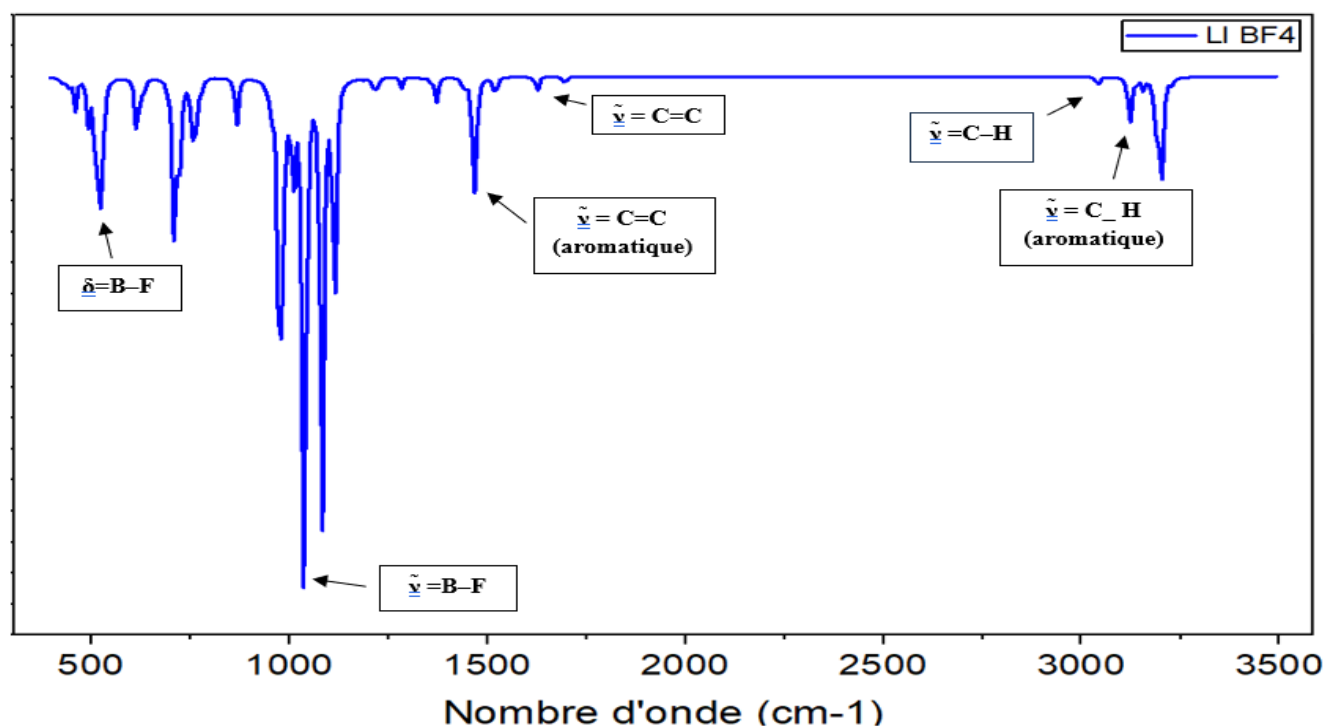


Figure III–6 : Visualisation du spectre infrarouge LI BF_4^- .

III.8. c. Infrarouge LINTF_2^- :

La **Figure III – 7** représente le spectre infrarouge théorique de IL-NTf_2^- . Les bandes caractéristiques sont bien attribuées dans le spectre.

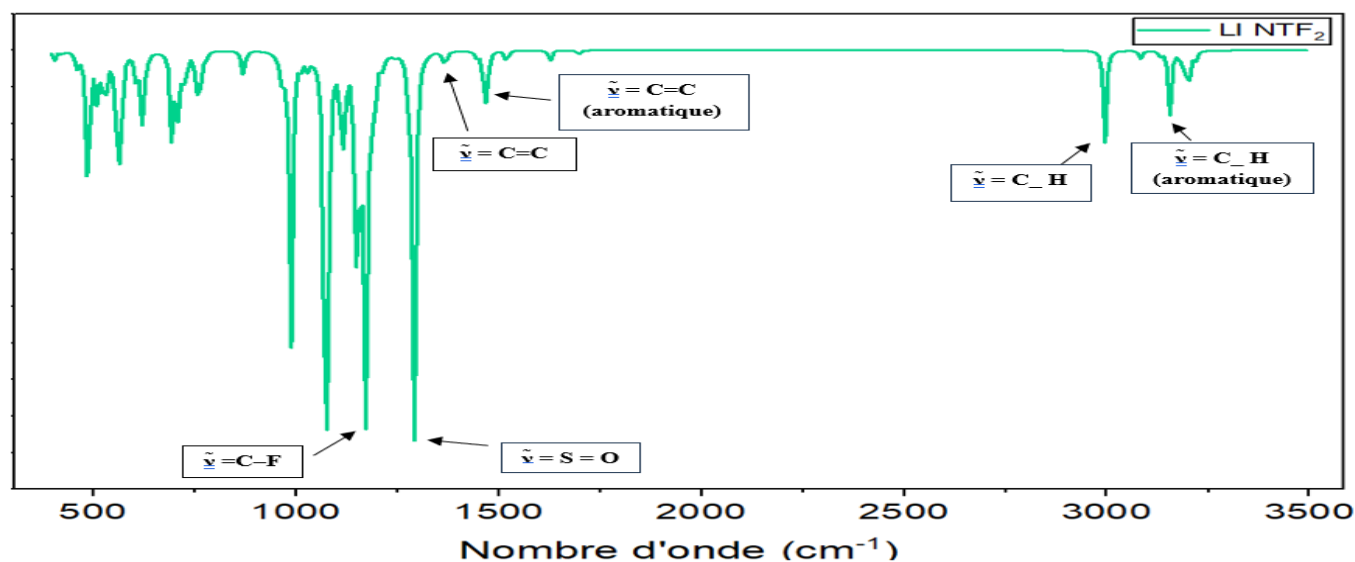


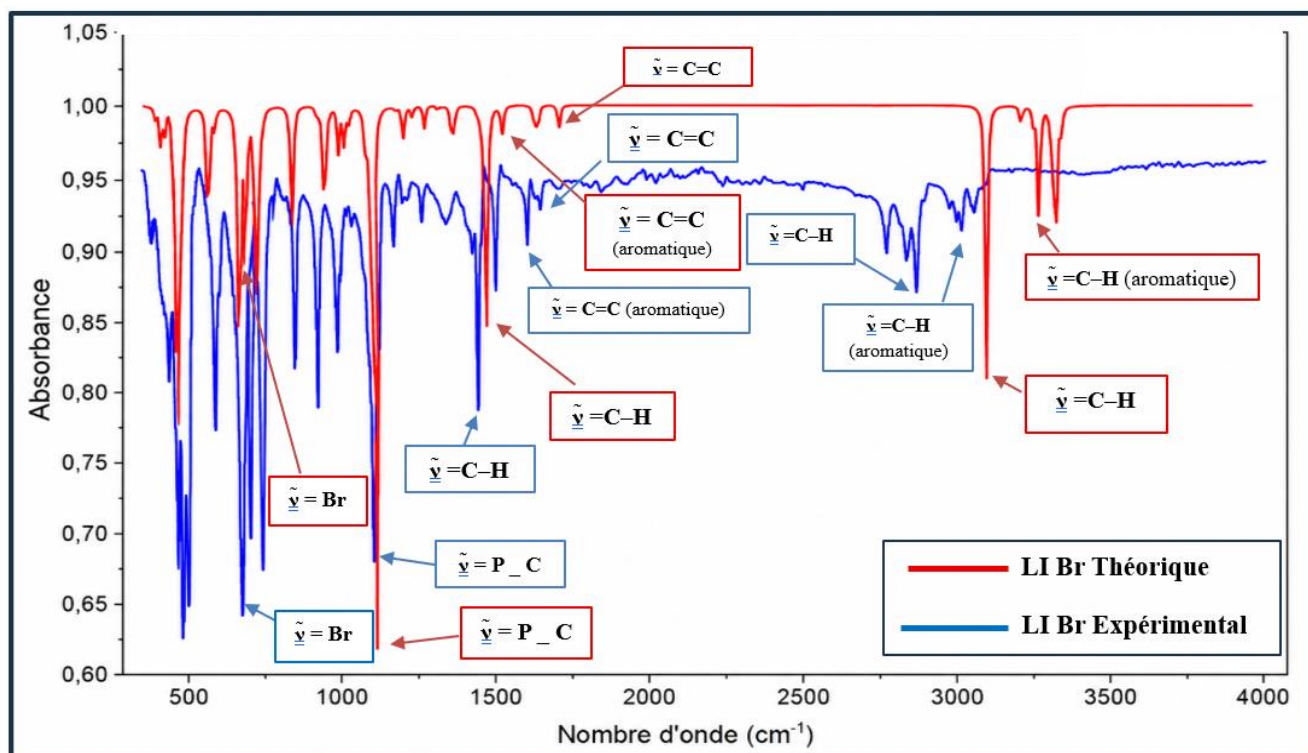
Figure III –7 : Visualisation du spectre infrarouge LI NTF₂.

III.9. Comparaison entre les spectres FTIR théoriques et expérimentaux :

La comparaison des spectres FTIR théoriques et expérimentaux des différents liquides ioniques met en évidence une concordance satisfaisante des principales bandes d'absorption observées (figures.6-8).. Les légers décalages enregistrés entre les valeurs théoriques et expérimentales peuvent s'expliquer par les interactions intermoléculaires, l'influence de l'environnement chimique ainsi que par les conditions expérimentales utilisées lors des analyses.

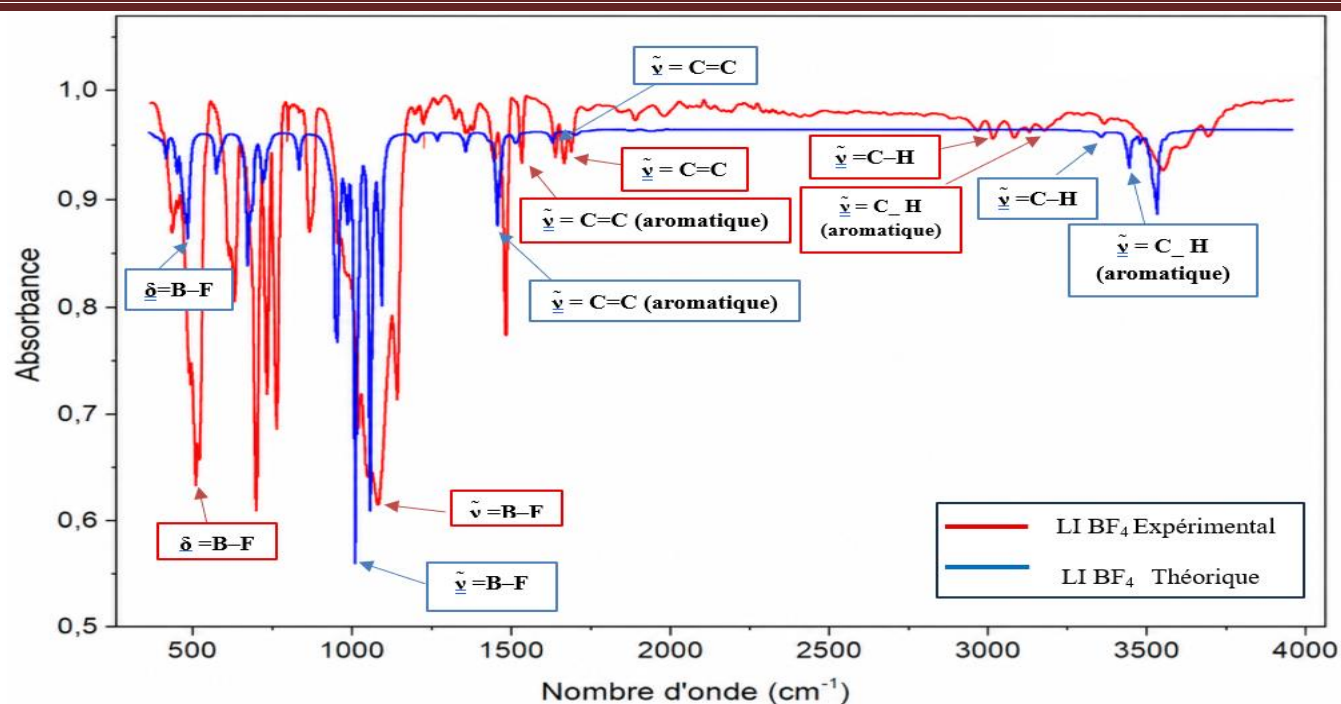
Les résultats obtenus confirment la présence des groupements fonctionnels caractéristiques des liquides ioniques étudiés, notamment les fonctions aromatiques, alcéniques et phosphonium, ainsi que les groupements spécifiques associés aux anions BF₄⁻, Br⁻ et NTF₂⁻. Ces données permettent de valider les structures proposées et attestent de la réussite des synthèses effectuées.

➤ LI Br :

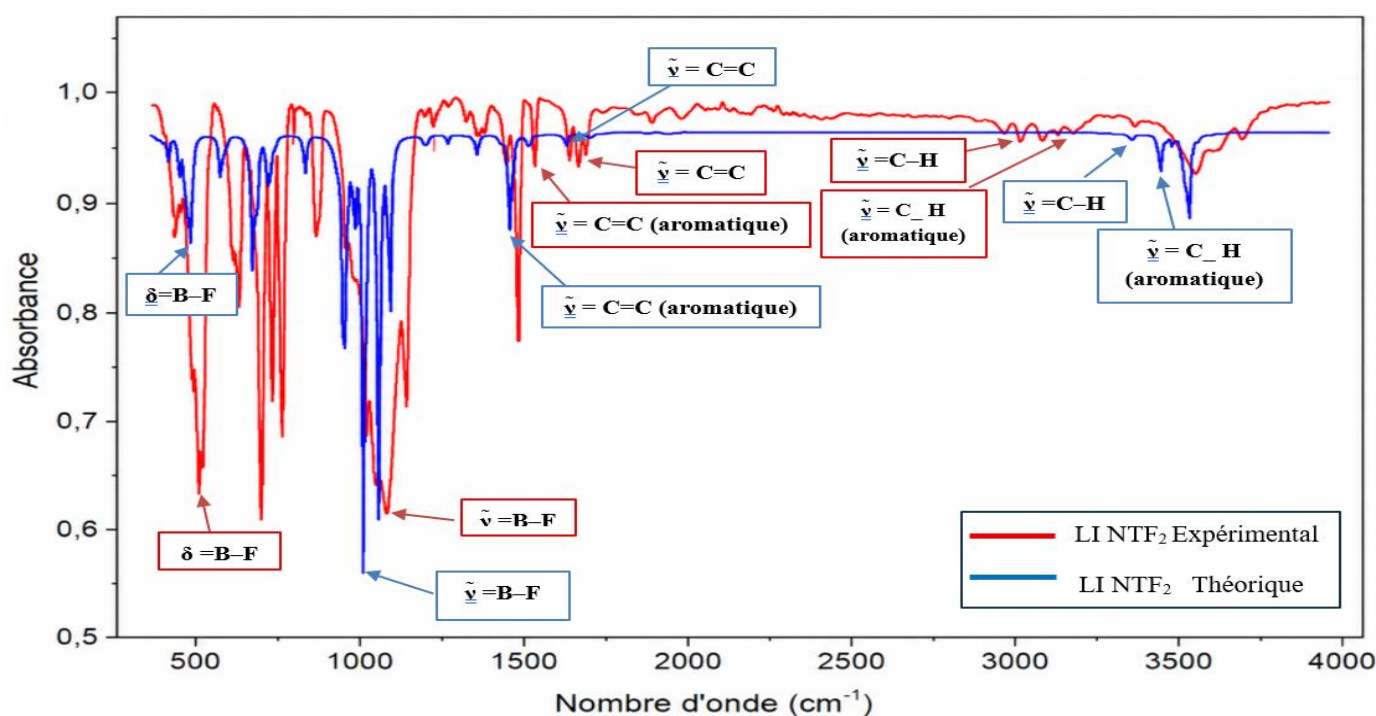


➤ **Figure III – 8 :** Comparaison des spectres infrarouges théorique et expérimental du composé LI Br.

➤ LI BF₄ :



➤ LI NTF₂:



III.10. Comparaison entre RMN théorique et expérimentale de trois liquides ioniques :

III.10. a.LI -Br :

- RMN C¹³

Atome de carbone	δ (Théo) ppm	δ (Exp) ppm	Attribution
15-C, 14-C	140.986	159.9	Carbone aromatique (C-Ph proche du P ⁺)
20-C, 9-C, 26-C, 3-C, 31-C, 25-C, 4-C, 18-C, 5-C, 7-C, 29-C, 16-C, 38-C, 27-C, 40-C, 2-C, 24-C, 13-C	124.3-140.8976	119.4-135.7	Carbones aromatiques des cycles benzéniques
35-C	37.4019	39.88	Carbone aliphatiques (-CH ₂ - éloignés de la double liaison)

- RMN H¹

Atome d'hydrogène	δ (Théo) ppm	δ (Exp) ppm	Attribution
8-H	8.1863	7.96	Proton aromatique (C-H phényl proche du P ⁺)
32-H, 33-H, 21-H, 10-H, 17-H, 6-H, 30-H	7.79820	7.73	Protons aromatiques (C-H phényl)
39-H	6.0602	5.80	Proton vinylique (-CH=) de l'allyle
37-H, 42-H, 41-H	5.7440	5.70	Protons allyliques (-CH ₂ - proche de la double liaison)
36-H	3.52430	3.52	Protons méthyléniques (-CH ₂ - éloigné de la double liaison)

III.10. b. LI -BF₄ :

• **RMN C¹³**

Atome de carbone	δ (Théo) ppm	δ (Exp) ppm	Attribution
24-C 2,C 13-C	124.3364139.7816	124.9 -135.5	Carbone aromatique (C–Ph proche du P ⁺)
25-C ,31-C, 9-C, 4 -C,26-C, 3-C, 16-C,5-C , 18-C, 27-C	124, 33 - 139.1773	134.5	Carbone aromatique
38-C ,40-C	130.7131 - 131.5255	125.6-130.4	Liaison alcénique (C=C)
35-C	31.1577	27.2	Carbone méthylénique (–CH ₂ – proche de la double liaison)

• **RMN H¹**

Atome d'hydrogène	δ (Théo) ppm	δ (Exp) ppm	Attribution
28-H,12-H, 19-H, 8-H,34-H, 23-H, 21-H, 6-H, 11-H, 33-H, 17-H 30-H, 22-H	7.8696 - 7.7375	7.69 -7.73	Protons aromatiques (noyaux phényles)
41-H - 42-H	5.5857- 6.4013	5.45-5.80	Protons méthyléniques (=CH ₂)
39-H	5.4715	5.45	Proton du carbone la fonction allyle (CH)
36-H -37-H	3.0152- 5.3572	2.54 -5.37	Protons allyliques (–CH ₂ – proche de la double liaison)

III.10. c. LI- NTF₂ :

• **RMN C¹³**

Atome de carbone	δ (Théo) ppm	δ (Exp) ppm	Attribution
25-C, 27-C, 31-C, 29-C, ,26-C, 24-C ,4-C ,2-C ,9-C ,5-C ,3-C ,13-C ,15-C ,18-C ,20-C ,16 -C, 7-C	141.573-127.066	141.2	Carbone aromatique
36-C, 37-C	3.53- 5.58	3.45 - 5.38	Protons allyliques (=CH ₂ – de la double liaison)
38-C	135.663	135.4	Protons allyliques (-CH ₂ – proche de la double liaison)
40-C	127.066	125.5	Proton vinylique (=CH–)
35-C	39.3622	31.0	Carbone aromatique (C– Ph proche du P ⁺)
56-C, 57-C	129.43	130.2	Atome de carbone lié au soufre et au fluor

• **RMN H¹**

Atome d'hydrogène	δ (Théo) ppm	δ (Exp) ppm	Attribution
6-H ,11-H ,12-H ,10-H ,32-H ,33-H ,34-H, 28-H ,19-H, 22-H ,21-H, 23-H	5.58 - 7.98	5.51 - 7.96	Protons aromatiques (noyaux phényles)
36-H, 37H	3.53 -5.58	3.52 -5.51	Protons allyliques (–CH ₂ – proche de la double liaison)
42-H,41-H	5.57,5.91	5.51-5.77	Protons méthyléniques (=CH ₂)

II.14. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons souligné le rôle essentiel de la modélisation moléculaire en tant qu'outil performant pour l'étude des propriétés structurales et électroniques des liquides ioniques étudiés. À l'aide du logiciel Gaussian et de son interface GaussView, nous avons présenté la méthodologie utilisée pour réaliser les calculs quantiques, permettant ainsi l'optimisation des géométries moléculaires des trois composés ainsi que l'analyse des paramètres géométriques, notamment les longueurs de liaison et les angles de liaison.

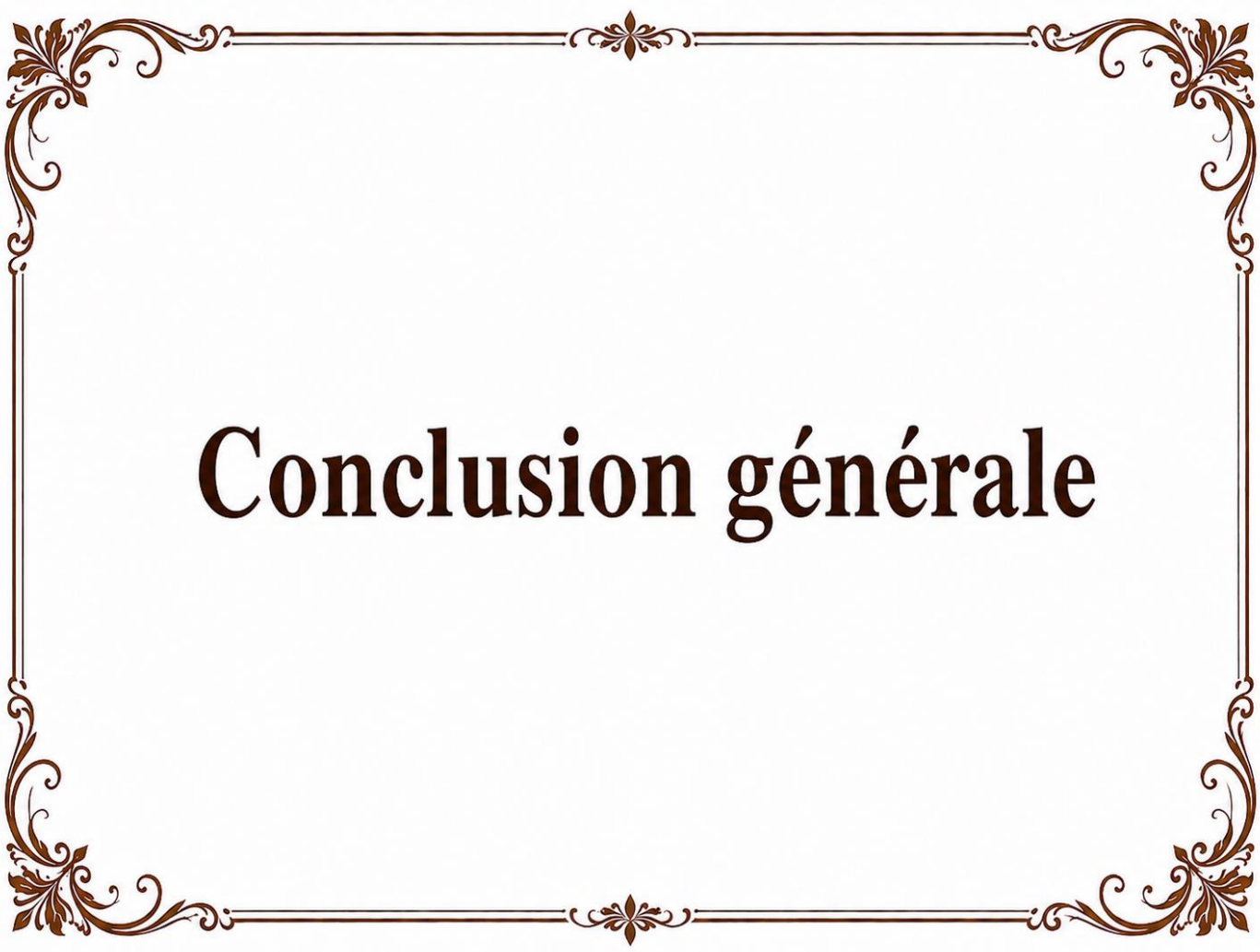
Les calculs réalisés ont également permis d'établir les cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), mettant en évidence la distribution des charges partielles positives et négatives et fournissant ainsi une meilleure compréhension des sites susceptibles de présenter une réactivité chimique. Par ailleurs, les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ont été déterminées afin d'évaluer le gap énergétique, permettant ainsi d'interpréter la stabilité ainsi que la réactivité chimique de chaque liquide ionique.

Les résultats obtenus ont mis en évidence l'influence des différents anions sur les propriétés structurales et électroniques des composés étudiés, tout en confirmant l'intérêt de la modélisation moléculaire comme outil efficace pour la prédiction des propriétés chimiques et physico-chimiques de ces systèmes complexes.

Références :

- [1] S. Belaidi (2002). *Thèse de doctorat*. Université de Batna.
- [2] T. Clark. (1985). *Handbook of Computational Chemistry*. Wiley, London.
- [3] C. Audouze (2003). *Vers une parallélisation par bandes en chimie quantique*. Laboratoire de Mathématique, UMR CNRS 8628, Université Paris-Sud, 1–8.
- [4] J. Debord (2004). Introduction à la modélisation moléculaire, pp. 37–41.
- [5] Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: Principles and applications* (2nd ed.). Pearson Education.
- [6] J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, 2004, pp.37-41.
- [7] R. Djemil, Travaux pratiques Modélisation Moléculaire, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2021, P. 13.
- [8] Contient la description détaillée des options de visualisation et des modules de spectroscopie.
- [9] MIDOUNE Assia, « Etude physico-chimique des conducteurs moléculaires à base d'accepteur de TCNQ », Mémoire, Université mohamed khider biskra, 14 Avril 2015.
- [10] T. Clark. (1985). *Handbook of Computational Chemistry*. Wiley, London.
- [11] LAHOUL Asma, « Influence-de-la-température-sur-les-caractéristiques d'une cellule solaire à base d'InGaN » mémoire de master, Université. Tlemcen, 19 juin 2016.
- [12] Madame Taib Nabila, « Contribution théorique des bastadines: Molécule d'intérêt biologique », Mémoire, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, 02 mai 2016.
- [13] « frontière orbitale ». <https://boowiki.info/art/chimie-quantique/frontiereorbitale.html> (consulté le juin 18, 2021).
- [14] Benabdelkader, C. La détermination des propriétés physico-chimiques, la polarisabilité, et l'analyse HOMO–LUMO de la Triphénylamine utilisés dans les cellules solaires (Master's thesis) (2023).
- [15] Camille BERTRAND, « Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique » Thèse, L'université DE BORDEAUX, 18 décembre 2018.
- [16] ATTOUI YAHIA Hasina « Contribution De La Modélisation Moléculaire A L'étude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Du Complexe D'inclusion Benzocaine/ β . Cyclodextrine Par Les Méthodes Quanto-Chimiques », Thèse, Université badji mokhtar-annaba, 2018.

[17] Guichaoua Dominique, « Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand `` iminopyridine azobenzène ’ ’ », THESE DE DOCTORAT DE, L'UNIVERSITE D'ANGERS, 7 Juin 2018.



Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans le cadre de ce mémoire, nous sommes intéressés à l'étude des liquides ioniques à travers une approche intégrant à la fois les volets théorique et expérimental. Dans un premier temps, une synthèse bibliographique a été consacrée à ces composés, mettant en évidence leur définition, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que la diversité de leurs applications, illustrant ainsi l'importance grandissante qu'ils occupent dans différents domaines scientifiques.

Dans la partie expérimentale, nous avons présenté les matériaux ainsi que les différentes méthodes utilisées au cours de cette étude, notamment les analyses spectroscopiques, les analyses thermiques et. Ces approches expérimentales nous ont permis de mieux comprendre le comportement structural et thermique des composés étudiés, à savoir trois liquides ioniques basés sur le cation allyltriphénylphosphonium associés à différents anions.

Une analyse détaillée des résultats expérimentaux a ensuite été menée afin de mettre en évidence l'influence de la nature de l'anion sur les propriétés physico-chimiques et biologiques de ces liquides ioniques. Les résultats obtenus ont notamment permis d'évaluer leur stabilité thermique, leurs caractéristiques spectroscopiques ainsi que leur activité antibactérienne.

Afin de compléter cette étude expérimentale, une analyse théorique a été conduite à l'aide de la méthode DFT. Celle-ci nous a permis d'optimiser les structures moléculaires, d'évaluer les niveaux d'énergie HOMO-LUMO et de cartographier le potentiel électrostatique (MEP), renforçant ainsi notre compréhension de la réactivité et de la distribution électronique au sein de ces systèmes.

À travers ce travail, nous espérons avoir apporté une contribution à l'enrichissement des connaissances relatives aux liquides ioniques et avoir ouvert de nouvelles perspectives pour des recherches futures plus approfondies dans ce domaine en plein essor.

Résumé :

L'influence des anions Br, NTF₂ et BF₄ sur les caractéristiques physiques, chimiques des liquides ioniques (LI) à base de phosphonium est étudiée dans ce travail. Les structures moléculaires ont été comparées à celles optimisées par DFT après avoir été étudiées expérimentalement par spectroscopie FTIR et RMN. Différents modes de vibration ont ainsi été identifiés et attribués. Les propriétés thermiques des liquides ioniques ont été examinées par ATG. Les composés ont présenté une bonne stabilité thermique. De plus, différents paramètres ont été calculés afin d'obtenir des informations sur la stabilité et la réactivité des composés.

Abstract:

The influence of Br, NTF₂, and BF₄ anions on the physical and chemical characteristics of phosphonium-based ionic liquids (ILs) is investigated in this work. Molecular structures were compared to those optimized by DFT after being experimentally studied using FTIR and NMR spectroscopy. Different vibrational modes were thus identified and assigned. The thermal properties of the ionic liquids were examined by TGA. The compounds exhibited good thermal stability. Furthermore, various parameters were calculated to obtain information on the stability and reactivity of the compounds.

Keywords: ionic liquid, anion, NMR, TGA, DFT.

المخلص:

تتناول هذه الدراسة تأثير انيونات البروم (Br) وثنائي فلوريد الصوديوم (NTF₂) ورباعي فلوريد البورون (BF₄) على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسوائل الايونية القائمة على الفوسفونيوم وقد قورنت البنى الجزيئية بتلك المحسنة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بعد دراستها تجريبيا باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء يتحويل فورييه (FTIR) والرنين النووي المغناطيسي (NMR).

وتم تحديد أنماط اهتزازية مختلفة وتعيينها. كما تم فحص الخصائص الحرارية للسوائل الايونية باستخدام التحليل الحراري الوزني (ATG). حيث أظهرت المركبات استقرارا حراريا جيدا علاوة على ذلك تم حساب معايير مختلفة للحصول على معلومات حول استقرار المركبات وتفاعليتها.

الكلمات المفتاحية: سائل أيوني، أنيون، رنين نووي مغناطيسي، تحليل حراري وزني، نظرية الكثافة الوظيفية.