



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 en  
Filière : **Chimie**  
Spécialité : **Chimie moléculaire**

Présentée par : **Mahboub Fatima Zohra Amira**

*Thème*

---

**Etude des propriétés physico-chimie d'un nouveau  
liquide ionique polymérisable.**

---

Soutenu le, **31/05/2023**

**Devant le Jury :**

Bidaoui Mourad	Président	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Belhocine Mohamed	Encadreur	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Kaas Sidahmed	Examineur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt

**Année universitaire : 2022-2023**





# Dédicace


*Je suis ici aujourd'hui, et je suis fière et fier de ma position dans mes efforts et dans ma joie dans tous ce qui j'ai accompli, grâce à Dieu tout puissant.*



***Je dédie ce travail à :***

*Mon père « Aissa » rabi yerhmou qui restera toujours présent dans mon cœur.*

*Sans oublier mon papa « Berradjaa »*



*Mes mères pour leur tendresse, leurs encouragements et leurs prières tout au long de ma vie*

*À Mes chères sœurs*

*À mes chères tantes et leurs enfants*

*À ma belle famille « Ouali » qui m'ont fourni du courage, du soutien, et tous leurs efforts et moyens pour que je termine mes études.*

*À Tous mes amis et camarades pour leur aide précieuse*

*A tous ceux qui me sont chers.*





# Remerciements

Tous mes remerciements s'adressent tout d'abord au tout puissant **ALLAH** de m'avoir offert tout ce que je possède et de toujours guider mes pas vers le chemin du savoir.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur **Mr. Belhocine Mohamed** qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail et pour ses aides précieuses qui ont éclairé mon chemin vers le succès et la réussite du travail. Qu'il veuille bien trouver l'expression de ma reconnaissance pour son dévouement, sa patience et sa grande gentillesse.

Je tiens à le remercier **Mr. Kaas Sid Ahmed** d'avoir pris en charge avec efficacité et ténacité le suivi de ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour le soutien scientifique qui m'avait accordé, mais surtout pour sa disponibilité toutes les fois que le besoin se faisait sentir.



## Congratulations!



*Je tiens également à remercier le membre du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance. Je vous prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'ils trouvent ici mon profond respect.*

*Je remercie **monsieur Bouchetta Abbas** et le **chef département monsieur Boucharef Mohamed** pour leur immense soutien, leur conseils et leur encouragements qui m'ont aidé à surmonter tous les obstacles. Ainsi que tous les professeurs du Département des Sciences de la Matière pour leur contribution à ma formation tout au long du parcours académique.*

*Je remercie, tous les ingénieurs du laboratoire de TISSEMSILT particulièrement « **M.Touati** » « **N.Bentahar** » « **Laffer MOHAMED** » pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant ce travail. Je vous dois une grande reconnaissance pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présents dans nos relations au cours de cette année.*



*Congratulations!*



*Sans oublier les membres du centre  
de recherche scientifique et technique en  
Analyses Physico-chimiques (C.R.A.P.C) Bousmail,  
laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique  
(L.C.S.C.O), Université de Tlemcen et laboratoire de synthèse et  
d'Activité Biologique : antifongique, antibiotique, Physico-  
Chimique, Département de Biologie, Université de Tlemcen*

*Je remercie tous les membres de la bibliothèque  
particulièrement monsieur RAMDHANE BOUROUAIS pour  
son soutien et les différentes aides que j'ai eu de sa part pendant  
ces cinq années d'études.*

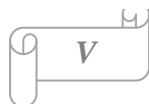
*Je vous dois une grande considération pour votre franche  
collaboration et votre esprit de convivialité.*

*J'  
adresse nos remerciements chaleureusement à tous qui m'ont  
enseignés au cours des études primaires jusqu'aux années du  
cursus universitaire pour l'obtention du diplôme de Master. Et bien  
sûr, merci à tous les travailleurs de **L'Universitaire TISSEMSILT**.*

*Enfin, Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de  
loin et que j'ai involontairement oublié.*



*Congratulations!*



# Sommaire

Listes des figures .....	XI
Listes des tableaux.....	XIV
Listes des abréviations.....	XV
Introduction générale.....	2
<i><u>Chapitre I : Etude bibliographique sur les liquides ioniques.</u></i>	
I.1.Introduction.....	8
I.2.Historique.....	9
I.3.Définition .....	10
I.4.Structure.....	12
I.5.La Synthèse de liquide ionique .....	14
I.5.1.Réaction de quaternisation.....	15
I.5.2.Réaction d'échange d'anion.....	15
I.5.2.a .Traitement avec un acide de Lewis .....	16
I.5.2.b.Métathèse anionique.....	16
I.6 .Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques .....	17
I.6.1.Le point de fusion.....	18
I.6.2.Densité .....	18
I.6.3.Viscosité .....	18
I.6.4.Stabilité thermique .....	19
I.6.5.Solubilité .....	20
I.6.5.a.Solubilité dans l'eau .....	20
I.6.5.b. Solubilité dans les solvants organique.....	22
I.6.6.Conductivité.....	23
I.6.7.Polarité.....	24
I.6.8.Toxicité et biodégradabilité .....	24
I.6.9.Volatilité .....	25
I.7. Propriétés de certains cations de liquides ioniques principaux .....	25

I.7.1. Imidazolium .....	25
I.7.2. 1methyl imidazolium .....	25
I.8.Purification et pureté des liquides ioniques .....	26
I.9. Application des liquides ioniques .....	26
I.9.1.Application en chimie pharmaceutiques .....	27
I.9.2. Application en chimie organique et en catalyse .....	28
I.9.3.Application en électrochimie .....	28
I.9.4.Application en chimie analytique .....	28
I.9.4.a. Extraction .....	28
I.10. Conclusion .....	30
Références.....	31

## *Chapitre II : Matériels et méthodes.*

II.1.Introduction .....	36
II.2.Spectroscopie infrarouge .....	36
II.2.1. Le rayonnement infrarouge .....	37
II.2.2 :Principe de IR .....	38
II.2.2.a.La spectroscopie infrarouge en mode transmission .....	39
II.2.2.b.La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) .....	41
II.2.2. b.1.Avantages de cette technique .....	42
II.2.3. Bandes caractéristiques des composés organiques .....	42
II.2.3.a .vibration d'élongation (stretching) .....	43
II.2.3.b.Vibration de déformation (bending) .....	43
II.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire(RMN) .....	44
II.3.1. Principe de RMN .....	44
II.3.2. Point de vue magnétique.....	45
II.3.3. Application de RMN .....	47
II.3.4. Mode d'opérateur .....	47

II.4. Analyse thermique.....	48
II.4.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	48
II.4.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	49
II.4.2.a. Principe de la mesure .....	50
II.4.2.b. Explication de la courbe de DSC .....	51
II.4.3. Mode d'opérateur .....	53
II.5. Activité antibactérienne .....	54
II.5.1.Principe de l'activité antibactérienne .....	55
II.5.1.a.Escherichia coli .....	55
II.5.1.a.1.Habitat de L'Escherichia coli .....	56
II.5.1.b.Klebsiella pneumoniae .....	56
II.5.1.b.1Habitat de Klebsiella pneumoniae .....	57
II.5.1.c.Pseudomonas aeruginosa .....	57
II.5.1.d.Bacillus subtilis .....	58
II.5.1.e.Micrococcus luteus .....	59
II.5.2 .Mode d'opérateur .....	60
II.6.Conclusion .....	61
Références .....	62

### *Chapitre III : Résultats et discussion.*

III.1.Introduction .....	67
III.2.Produits utilisés .....	67
III.3. Réaction de quaternarisation .....	69
III.3.a.Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBMIM-Cl]). .....	69
III.4.Réaction d'échange d'anions .....	71
III.4.a.Synthèse de bis (trifluorométhyl sulfonyl) imide de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium ( [VBMIM-NTF <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] ) .....	71

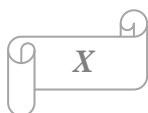


III.4.b.Synthèse de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium hexafluorophosphate([VBMIM-PF <sub>6</sub> ]).....	74
III.4. Résultats et discussion .....	77
III.4.1. Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ..	77
III.4.1.a. 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium chloride [VBMIM-Cl] .....	77
III.4.1.b. 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium hexafluoro-phosphate.....	79
[VBMIM-PF <sub>6</sub> ] .....	79
III.4.1.c. 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide [VBMIM-NTF <sub>2</sub> ].....	81
III.4.2. Caractérisation par analyse thermique gravimétrique (ATG) .....	83
III.4.3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	83
III.5. Activité antimicrobienne .....	84
III.6. Conclusion.....	87
Références .....	88

### *Chapitre IV : Etude théorique sur les Liquides ioniques.*

IV.1.Introduction .....	92
IV.2.Définition de la modélisation moléculaire .....	92
IV.3.GaussView .....	92
IV.4.Le logiciel Gaussian .....	93
IV.5.Présentation des étapes générales d'un calcul avec Gaussian .....	93
IV.6.Choix de la fonctionnelle .....	94
IV.7.Les Bases.....	94
IV.7.a.La base STO-3G .....	94
IV.7.b.La base 3-21G .....	94
IV.7.c.La base 6-311G.....	94
IV.7.d.La base 6-31G .....	94
IV.8 .Méthode de calcul.....	95
IV.9 .La géométrie de liquide ionique .....	95
IV.10. Les résultats de RMN des l'études théoriques .....	101

IV.10.a.Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ .....	101
IV.10.b. Spectroscopie IR .....	103
Références .....	108
Conclusion générale .....	110
Résumé.....	111



## Listes des figures

### Chapitre I : Etude bibliographique sur les liquides ioniques.

<b>Figure I .1:</b> Propriétés possibles de liquides ioniques.....	8
<b>Figure I. 2:</b> Nitrate d'éthylammonium. ....	9
<b>Figure I .3:</b> Croissance mondiale de nombres des Publication. ....	10
<b>Figure I .4:</b> Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.....	11
<b>Figure I .5:</b> Schéma d'Anions des liquides ioniques.....	11
<b>Figure I. 6:</b> Les liquides ioniques ont une structure proche de celle d'une phase solide (en bas). Quand la chaîne cationique est assez longue, certains, tel $[C_{14}H_{20}mim][PF_6^-]$ , présentent une phase cristal liquide .....	12
<b>Figure I .7:</b> Représentation schématique des générations des liquides ioniques. ....	13
<b>Figure I .8:</b> Schéma de différentes voies de synthèse de sels 1,3dialkylimidazolium. ....	14
<b>Figure I .9:</b> Applications des liquides ioniques. ....	27

### Chapitre II : Matériels et méthodes.

<b>Figure II. 1:</b> la spectroscopie infrarouge.....	37
<b>Figure II. 2:</b> Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	37
<b>Figure II. 3:</b> Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.....	40
<b>Figure II. 4:</b> Spectroscopie ATR-FTIR. ....	41
<b>Figure II. 5:</b> Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).....	42
<b>Figure II. 6:</b> Orientation aléatoire.....	45
<b>Figure II. 1:</b> Alignement des spins selon $B_0$ .....	45
<b>Figure II. 2:</b> Précession des spins avec $B_1$ .....	45
<b>Figure II. 9:</b> Oscillateur.....	46
<b>Figure II. 3:</b> Application de $B_1$ basculement de $M$ .....	46
<b>Figure II. 4:</b> Retour à l'équilibre relaxation.....	46
<b>Figure II. 12:</b> schéma représenter Le signal qui transformé de Fourier.....	46
<b>Figure II. 13:</b> Appareil RMN.....	47
<b>Figure II. 14:</b> Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre,(B) cellule porte échantillon du calorimètre. ....	49
<b>Figure II. 15:</b> Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC).....	51
<b>Figure II. 16:</b> Flux de chaleur en fonction de la température.....	51
<b>Figure II. 17:</b> Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une ....	52

<b>Figure II. 18:</b> Thermogramme d'une transition vitreuse. ....	53
<b>Figure II. 19:</b> Photographie de l'appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC.....	54
<b>Figure II. 20:</b> image microscopique d'E.coli.....	56
<b>Figure II. 21:</b> image microscopique de Klebsiella pneumoniae. ....	57
<b>Figure II. 22:</b> image microscopique de Pseudomonas aeruginosa. ....	58
<b>Figure II. 23:</b> image microscopique de Bacillus subtilis. ....	58
<b>Figure II. 24:</b> image microscopique de Micrococcus luteus.....	59

### Chapitre III : Résultats et discussion.

<b>Figure III. 1:</b> les produits utilisés dans ce travail. ....	69
<b>Figure III. 2:</b> Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium.....	69
<b>Figure III. 3:</b> Montage de la synthèse [VBMIM-Cl]. ....	70
<b>Figure III. 4:</b> Purification de [VBMIM-Cl]. ....	70
<b>Figure III. 5:</b> Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium [VBMIM-Cl].....	71
<b>Figure III. 6:</b> Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium.....	71
<b>Figure III. 7 :</b> Montage de la synthèse [VBMIM-NTF <sub>2</sub> ]......	72
<b>Figure III. 8:</b> Lavage et purification de ([VBMIM-NTF <sub>2</sub> ]).....	73
<b>Figure III. 9:</b> 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium bis (trifluorométhyl sulfonyl) imide ([VBMIM-NTF <sub>2</sub> ]). ....	73
<b>Figure III.10:</b> Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBMIM-PF <sub>6</sub> ]). ....	74
<b>Figure III. 11:</b> Montage de la synthèse [VBMIM-PF <sub>6</sub> ]. ....	75
<b>Figure III. 12:</b> Lavage et purification de [VBMIM-PF <sub>6</sub> ].....	76
<b>Figure III. 13:</b> 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium hexafluorophosphate .....	76
<b>Figure III. 14:</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C de [VBMIM-Cl]. ....	78
<b>Figure III. 16:</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C de [VBMIM- NTF <sub>2</sub> ]. ....	82
<b>Figure III. 17:</b> Thermogramme ATG de VBmim-PF <sub>6</sub> (noir), VBmim-NTF <sub>2</sub> (rouge) et VBmim-Cl (bleu). ....	83
<b>Figure III. 18:</b> Thermogramme DSC de VBmim-PF <sub>6</sub> (rouge), VBmim-NTF <sub>2</sub> (noir) et VBmim-Cl (bleu). ....	84

### Chapitre IV : Etude théorique sur les Liquides ioniques.

<b>Figure IV. 1:</b> Structure moléculaire de [VBmim-Cl] optimisée en gaussien visualisée en GaussView. ....	95
--	----

<b>Figure IV. 2:</b> Structure moléculaire de [VBmim- NTF <sub>2</sub> ] optimisée en gaussien visualisée en GaussView. ....	97
<b>Figure IV. 3:</b> Structure moléculaire de [VBmim- PF <sub>6</sub> ] optimisée en gaussien visualisée en GaussView. ....	99
<b>Figure IV. 4:</b> Spectres FTIR/ATR de [VBmim-Cl] dans la gamme spectrale 3500-500 cm <sup>-1</sup> . ....	106
<b>Figure IV. 5:</b> Spectres FTIR/ATR de [VBmim-NTF <sub>2</sub> ] dans la gamme spectrale 3500-500 cm <sup>-1</sup> . ....	106
<b>Figure IV. 6:</b> Spectres FTIR/ATR de [VBmim-PF <sub>6</sub> ] dans la gamme spectrale 3500-500 cm <sup>-1</sup> . ....	107

## **Listes des tableaux**

### **Chapitre I : Etude bibliographie sur les liquides ioniques.**

<b>Tableau I. 1:</b> Exemples de liquides ioniques préparés par métathèse anionique.....	17
<b>Tableau I. 2:</b> viscosité de quelques liquides ioniques. ....	19
<b>Tableau I. 3:</b> Solubilité du binaire liquide ionique/eau à 25 °C.....	21
<b>Tableau I. 4:</b> Solubilité des solvants organiques dans les Ils.....	22
<b>Tableau I. 5:</b> L'effet de la nature de l'anion et du cation sur la conductivité des liquides ioniques. ....	24
<b>Tableau I. 6:</b> Propriétés du liquide ionique imidazolium.....	25
<b>Tableau I. 7 :</b> Propriétés du liquide ionique 1methylimidazolium. ....	25

### **Chapitre II : Matériels et méthodes.**

<b>Tableau II. 1:</b> Différents types de vibration. ....	43
---	----

### **Chapitre III : Résultats et discussion.**

<b>Tableau III. 1:</b> les produits utilisés au cours de ce travaille. ....	68
<b>Tableau III. 2:</b> Activité antimicrobienne exprimée en CMI ( $\mu\text{g/mL}$ ) de V-Cl, V-PF <sub>6</sub> et V-NTF <sub>2</sub> . ....	85

### **Chapitre IV : Etude théorique sur les Liquides ioniques.**

<b>Tableau IV. 1:</b> z matrix de [VBMIM-Cl].....	96
<b>Tableau IV. 2:</b> z matrix de [VBMIM-NTF <sub>2</sub> ]. ....	97
<b>Tableau IV. 3:</b> z matrix de [VBMIM-PF <sub>6</sub> ]. ....	100
<b>Tableau IV. 4:</b> les résultats de RMN. ....	102
<b>Tableau IV. 5:</b> les résultats de RMN 13C.....	102
<b>Tableau IV. 6:</b> les résultats d'IR. ....	104

## Listes des abréviations

<b>LI</b> : Liquides ioniques	<b>A</b> : Absorbance
<b>PF<sub>6</sub><sup>-</sup></b> : Hexafluorophosphate	<b>T</b> : transmittance(%)
<b>Cl<sup>-</sup></b> : chlorure	<b>I<sub>0</sub></b> : intensité de la lumière initiale
<b>NTF<sub>2</sub><sup>-</sup></b> : Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide	<b>I</b> : intensité de la lumière
<b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b> :Tétrafluoroborate	<b>L</b> : épaisseur de la cuve (1cm)
<b>CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup></b> : Trifluoromethanesulfonate <sup>1)</sup>	<b>C</b> : concentration de la solution (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> : Nitrate	<b>λ<sub>max</sub></b> : longueur d'onde maximale (nm)
<b>TFO<sup>-</sup></b> : Triflate (trifluorométhanesulfonate)	<b>ε</b> : coefficient molaire d'absorption
<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> : Méthane sulfate	<b>ATD</b> : analyse thermique différentielle
<b>EMIM<sup>+</sup></b> : N-Ethyl-3-méthylimidazolium	<b>ATR</b> : Attenuated total reflection
<b>BMIM</b> : N-Butyl-3-methyl imidazolium	<b>Tg</b> : température de transition vitreuse
<b>THF</b> : Tetrahydrofurane	<b>IR</b> : Infrarouge
<b>ATCC</b> : American Typ culture collection	<b>Tf</b> : température de fusion
<b>RMN</b> : Résonance magnétique nucléaire	<b>Td</b> : température de dégradation
<b>LPME</b> : Microextraction en phase liquid	
<b>HPLC</b> : Chromatographie en phase liquide à haute pression	<b>DFT</b> : théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>SPME</b> : Microextraction en phase solide	
<b>ATG</b> : Analyse thermogravimétrique	
<b>DSC</b> : calorimétrie différentielle à balayage	
<b>IRTF</b> : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
<b>Tdt</b> : température de dégradation totale	
<b>Mol</b> : mole	
<b>mmol</b> : Millimole	
<b>°C</b> : Degré Celsius	

**K:** Kelvin

**g :** Gramme

**ml:** Millilitre

**MHz:** Mégahertz

**Hz:** Hertz

**T :** Température

$\omega$  : Fréquence angulaire

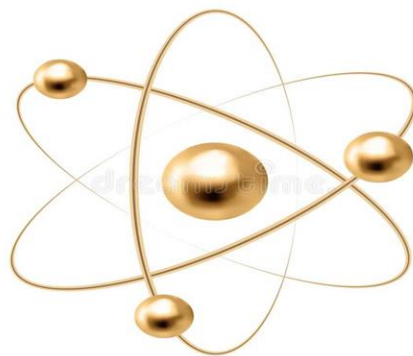
**T<sub>eb</sub> :** Température d'ébullition

**M :** Masse molaire

**d :** Densité



# *Introduction Générale*



## Introduction générale

Les liquides ioniques (LIs) sont des matériaux très attrayants en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, telles que la non-volatilité, l'ininflammabilité, une pression de vapeur très faible, une conductivité élevée, une bonne affinité avec les matériaux organiques/inorganiques et une grande stabilité thermique et ils ont des points de fusion bas ( $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [1-5]. Les LIs sont constitués d'un cation organique associé à un anion organique ou inorganique [6,7]. Ces LIs sont utilisés dans de nombreux domaines d'application tels que la catalyse [8], les processus de séparation/extraction [7, 9,10], les dispositifs électrochimiques, y compris les piles à combustible et les cellules solaires [7, 11,12], les nanoparticules et les nanocomposites [1,5], et en tant qu'agents antibactériens [13]. Des nombreuses études ont montrés que les propriétés des LIs sont fortement influencées par la nature des cations et/ou des anions [6,14]. Donc, notre travaille s'inscrit dans ce contexte.

D'autre part, parmi les LIs, le liquide ionique tel que 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium chloride [VBmim<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>] qui présente une bonne stabilité thermique et une bonne conductivité ionique, une faible pression de vapeur, une meilleure stabilité chimique, une meilleure flexibilité, une meilleure durabilité grâce à la présence du groupe vinylbenzyle [15- 17]. Ces propriétés physiques et chimiques permettent son utilisation dans de nombreuses applications, telles que: agent de dopage dans la séparation membranaire [15], dans le domaine électronique [18], dans la préparation de métaux de transition, de carbènes N-hétérocycliques et de polymères organométalliques [19]. Cependant, à notre connaissance, l'étude théorique et expérimentale de l'effet de l'anion sur les propriétés physico-chimie de [VBmim<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>] n'a pas encore été étudiée. Dans la présente étude, nous rapportons la synthèse du liquide ionique de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium [VBmim<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>] avec différents anions : 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium bis (trifluorométhyl sulfonyl) imide [VBmim<sup>+</sup>, NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] et 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium hexafluorophosphate [VBmim<sup>+</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. Nous avons caractérisés nos échantillons avec différentes techniques spectroscopiques telles que RMN, ATG, DSC et FTIR-ATR afin de confirmer leurs structures moléculaires et de déterminer leurs propriétés physico-chimie. En outre, une étude théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été faite. La DFT est une technique puissante pour étudier la stabilité et le comportement de la structure moléculaire des LIs [20-22]. Les calculs DFT fournissent une interprétation supplémentaire des données spectroscopiques vibrationnelles permettant l'identification de divers modes vibrationnels de la molécule et

d'autres propriétés telles que les orbitales moléculaires frontières, la cartographie du potentiel électrostatique, la réactivité chimique et les propriétés optiques non linéaires (NLO) [23-25]. A la fin, les trois liquides ioniques ont été testés pour une application potentielle en tant qu'agent antimicrobien en déterminant son efficacité contre neuf (09) différentes souches de référence de bactéries (06 gram-négatives et 03 gram-positives).

A la fin ce travail a été réalisé en collaboration entre l'université de Tissemsilt et le centre de recherche scientifique et technique en Analyses Physico-chimiques (C.R.A.P.C) Bousmail , laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (L.C.S.C.O), Université de Tlemcen et laboratoire de synthèse et d'Activité Biologique : antifongique, antibiotique, Physico-Chimique , Département de Biologie, Université de Tlemcen.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante:

Nous présentons dans le premier chapitre une étude bibliographique détaillée sur les liquides ionique est consacré à leurs définition, leurs historique, leurs modes de synthèse, leurs différentes propriétés physico-chimique ainsi que leurs champs d'applications.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques utilisées dans ce travail, à savoir la RMN, la spectroscopie infrarouge et les différentes techniques d'analyse thermique telles que l'analyse thermique thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). A la fin, nous définissons l'activité antibactérienne.

Le troisième chapitre représente les protocoles expérimentaux suivis pour réaliser ce travail ainsi que les produits utilisés et les résultats obtenus avec discussions.

Enfin, le quatrième chapitre est dédié à l'étude théorique. Nous optimisons les structures des liquides ioniques en appliquant la méthode DFT. Les calculs ont été fait à l'aide des logiciels (GaussView et Gaussian). Les résultats théoriques obtenus (les spectres RMN et infrarouges) seront comparés avec les résultats expérimentaux.

A la fin pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale qui a mis en évidence les divers résultats obtenus au cours de cette étude, tout en offrant des perspectives pour approfondir ce sujet de recherche.

## Les références bibliographiques:

- [1]Ch. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Transition metal nanoparticles in ionic liquids: synthesis and stabilization, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 826–849.
- [2]M. Zhao, L. Wei, Y. Zheng, M. Liu, J. Wang, Y. Qiu, Structural effect of imidazolium type ionic liquid adsorption to montmorillonite, *Sci. Total. Environ.* 666 (2019) 858–864.
- [3]G. Lv, Zh. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, L. Liao, Interlayer configuration of ionic liquids in a Ca-montmorillonite as evidenced by FTIR, TG-DTG, and XRD analyses, *Mater. Chem. Phys.* 162 (2015) 417–425.
- [4]B. Haddad, A. Paolone, D. Villemin, M. Taqiyeddine, S.Bresson H.Belarbi, M.Rahmouni, N.R. Dhumal, H.J. Kim, J. Kiefer, Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenyl phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, *J. Mol. Struct.* 1146 (2017) 203–2012.
- [5]S. Livi, L.Ch. Lins, J. Peter, H. Benes, J. Kredatusova, R.K. Donato, S. Pruvost, Ionic liquids as surfactants for layered double hydroxide fillers: effect on the final properties of Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate), *Nanomater* 7 (2017) 297.
- [6]M. Kadari, E. Belarbi, T. Moumene, S. Bresson, B. Haddad, O. Abbas, B. Khe-lifa, Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies, *J. Mol. Struct.* 1143 (2017) 91–99.
- [7]P. Dreyse, A. Alarcón, A. Galdámez, I. González, D. Cortés-Arriagada, F. Castillo, A. Mella, Influence of the anion nature and alkyl substituents in the behavior of ionic liquids derived from phenylpyridines, *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 382–391.
- [8]T. Zaoui, M. Debdab, B. Haddad, E. Belarbi, Y. Chaker, M. Rahmouni, S. Bresson, V. Baeten, Synthesis, vibrational and thermal properties of new functionalized 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium dihydrogenophosphate ionic liquid, *J. Mol. Struct.* 1236 (2021) 130264.
- [9]B. Haddad, D. Villemin, E. Belarbi, N. Bar, M. Rahmouni, New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric measurements, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 781–787.
- [10]S.G. Kalghatgi, B.M. Bhanage, Green syntheses of levulinate esters using ionic liquid 1-Methyl imidazolium hydrogen sulphate [MIM][HSO<sub>4</sub>] in solvent free system, *J. Mol. Liq.* 281 (2019) 70–80.

- [11]Th.K. Kottummal, S. Pilathottathil, M. Sh. Thayyil, P.M. Perumal, K.K. Nagarajan Sreekala, G.Guruswamy, S.V.Chaluvalappil, N.N.M. Poovingal, Dielectric relaxation and electrochemical studies on trihexyl tetradecyl phosphonium chloride [P14,6,6,6][Cl] ionic liquid, *J. Mol. Liq.* 252 (2018) 488–494.
- [12]O. Palumbo, A. Cimini, F. Trequatrini, J.B. Brubach, P. Roy, A. Paolone, The infrared spectra of protic ionic liquids: performances of different computational models to predict hydrogen bonds and conformer evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 7497–7506.
- [13]K.N. Ibsen, H. Ma, A. Banerjee, E.E. Tanner, S. Nangia, S. Mitragotri, Mechanism of antibacterial activity of choline-based ionic liquids (CAGE), *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4 (2018) 2370–2379.
- [14]M. Draï, A. Mostefai, A. Paolone, B. Haddad, E. Belarbi, D. Villemin, S. Bresson, O. Abbas, Y. Chaker, M. Rahmouni, Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1,2-dimethyl, 3-propyl imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, *J. Chem. Sci.* 129 (2017) 707–719.
- [15]E. Rynkowska, K. Dzieszkowski, A. Lancien, K. Fatyeyeva, A. Szymczyk, J. Kujawa, S. Koter, S. Marais, A. Wolan, W. Kujawski, Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL), *J. Membr. Sci.* 544 (2017) 243–251.
- [16]M.L. Jue, R.P. Lively, Targeted gas separations through polymer membrane functionalization, *React. Funct. Polym.* 86 (2015) 88–110.
- [17]M. Diaz, A. Ortiz, M. Vilas, E. Tojo, I. Ortiz, Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 3970–3977.
- [18]A. Zajac, A. Szpecht, D. Zielinski, K. Rola, J. Hoppe, K. Komorowska, M. Smiglak, Synthesis and characterization of potentially polymerizable amine-derived ionic liquids bearing 4-vinylbenzyl group, *J. Mol. Liq.* 283 (2019) 427–439.
- [19]D.O. González-Abrego, F.J. Zuno-Cruz, M. Carpio-Granillo, N. Andrade-López, J. Cruz-Borbolla, C. Martínez-Macias, D. Mendoza-Espinoza, M.J. Rosales-Hoz, M.A. Leyva, J.R. Torres-Lubián, J.A. López-Jiménez, V. Jancik, G. Sánchez-Cabrera, Synthetic, spectroscopic and structural behavior of unsaturated functionalized N-Heterocyclic carbene complexes of group 11, *Polyhedron* 137 (2017) 97–111.
- [20]B. Haddad, A. Paolone, M. Draï, M. Boumediene, D. Villemin, E.-h. Belarbi,

M. Rahmouni, S. Bresson, O. Abbas, Para-xylyl linked bis-imidazolium ionic liquids: a study of the conformers of the cation and of the anion-cation hydrogen bonding, *J. Mol. Struct.* 1175 (2019) 175–184.

[21]D. Hadji, B. Haddad, S.A. Brandán, S.K. Panja, A. Paolone, M. Draï, D. Villemin, S. Bresson, M. Rahmouni, Synthesis, NMR, Raman, thermal and nonlinear optical properties of dicationic ionic liquids from experimental and theoretical studies, *J. Mol. Struct.* 1220 (2020) 128713.

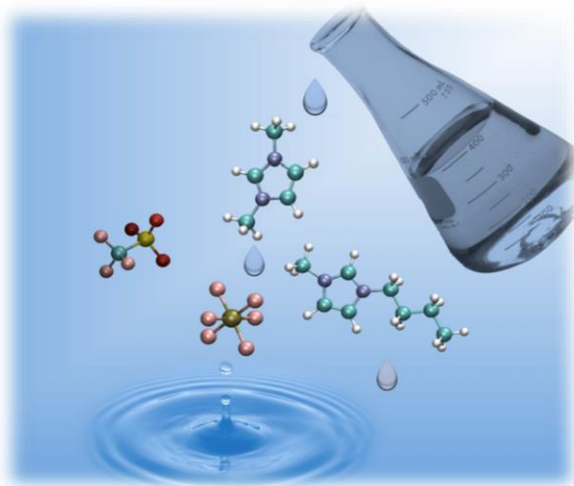
[22]J. Kausteklis, V. Aleksa, M.A. Iramain, S.A. Brandán, DFT and vibrational spectroscopy study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid, *J. Mol. Struct.* 1175 (2019) 663–676.

[23]G. Demirtas, N. Dege, H. Içbudak, Ö. Yurdakul, O. Büyükgüngör, Experimental and DFT Studies on Poly [di- $\mu$ 3-acesulfamato-O, O: Or ; Or : O, O-di- $\mu$ -acesulfamato-O, O; N-di- $\mu$ -aqua-dicalcium (II)] Complex, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22 (2012) 671–679.

[24]N. Boukabcha, A. Djafri, Y. Megrouss, Ö. Tamer, D. Avcı, M. Tuna, N. Dege, A. Chouaih, Y. Atalay, A. Djafri, F. Hamzaoui, Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of (Z)-N'-(2, 4- dinitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide, *J. Mol. Struct.* 1194 (2019) 112–123.

[25]D. Avcı, S. Altürk, F. Sönmez, Ö. Tamer, A. Bas, og̃lu, Y. Atalay, B. Zengin Kurt, D. Öztürk, N. Dege, A new dinuclear copper (II) complex of 2,5-Furandicarboxylic acid with 4(5)-Methylimidazole as a high potential  $\alpha$ -glucosidase inhibitor: synthesis, Crystal structure, Cytotoxicity study, and TD/DFT calculations, *Appl. Organomet. Chem.* 33 (2019) e4725.

*Chapitre I*  
*Etude*  
*bibliographique sur*  
*les liquides ioniques*

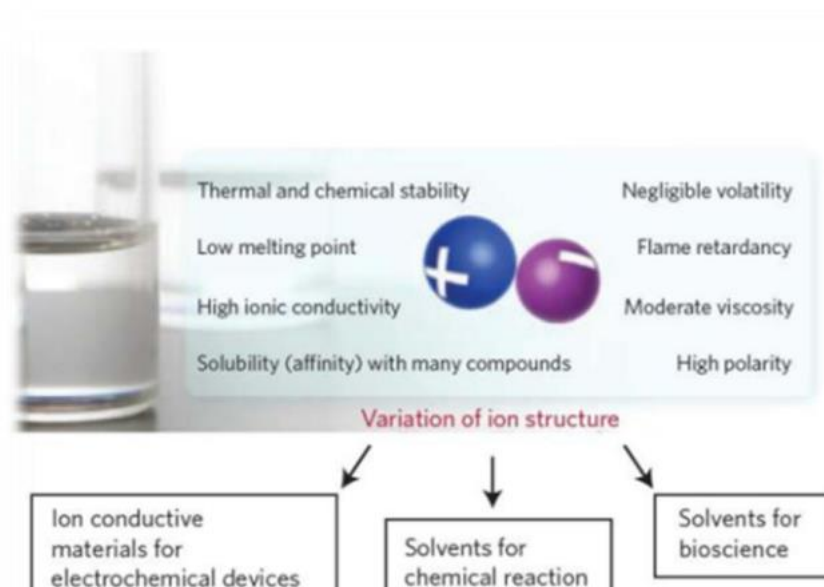


## I.1. Introduction :

Liquides ioniques (LIs) en général sont des sels ; liquide à température ambiante de point de fusion inférieure à 100 °C [1].

Les différentes recherches scientifiques qu'ils ont été menées sur les liquides ioniques ont montré que ces LIs sont des matériaux très attractifs en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, telles que la conductivité, une très large gamme d'activité électrique et une stabilité chimique importante, la viscosité raisonnable et leur faible tension de vapeur, [2]. Cependant, LIs ont des très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques. Toutes ces propriétés en font un milieu extrêmement important pour la chimie verte [3] voir (Figure I.1).

D'autre part, les liquides ioniques ont des nombreuses utilisations dans divers domaines tels que le domaine de l'électrochimie, la synthèse organique et catalyse, en chimie analytique et en chimie pharmaceutique.



**Figure I.1:** Propriétés possibles de liquides ioniques.



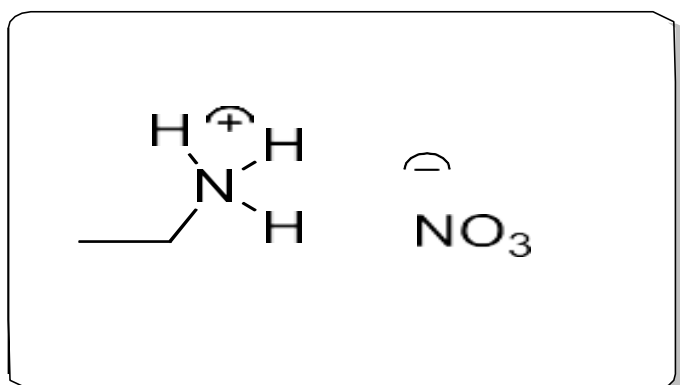
## I.2. Historique:

Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, le chimiste Walden a découvert le premier liquide ionique le nitrate d'éthylammonium (**Figure I. 2**) lors de la recherche de nouveaux explosifs en 1914 pendant la première guerre mondiale [4]. En 1951, Hurley et al ont développé la première synthèse de LI basée sur l'anion chloroaluminate dans le domaine de l'électrochimie, permettant l'électrofilage à basse température de l'aluminium [5]. Puis, des études ont été menées dans les années 60 dans le cadre de nouveaux milieux destinés à l'amélioration des batteries thermiques basées sur des mélanges de fluorures alcalins.

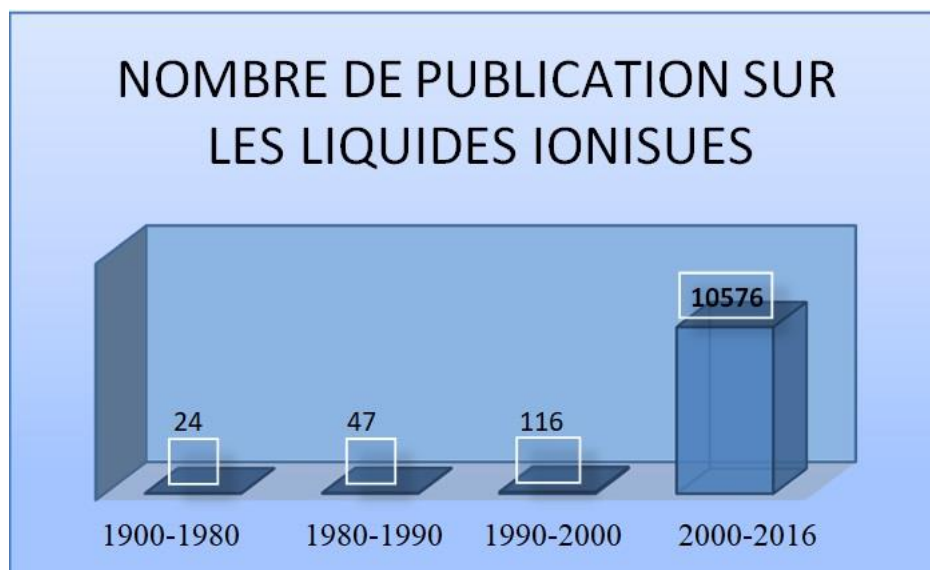
En 1978, le premier liquide ionique de type chloroaluminate pyridinium a été synthétisé [6]. En 1982, Wilkes et al a synthétisé le premier liquide ionique de type chloroaluminate imidazolium. Ensuite, de nombreuses études sont alors menées sur les liquides ioniques chloroaluminate, pourtant instables à l'air et à l'eau [7]. En 1992, Wilkes et al ont synthétisés le premier liquide ionique stable à l'air et à l'eau, le tétrafluoroborate de 1-éthyle-3-méthylimidazolium [EtMeIm][BF<sub>4</sub>]. La gamme des LIs ont été élargie en faisant varier la nature de l'anion: hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), éthanoate (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), nitrate (NO<sub>3</sub>), dicyanamide (N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>), bis (trifluoromethyl) sulfonylimide (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>), etc.... [8].

Les LIs ont suscité un réel engouement de la part de nombreux chercheurs dans divers spécialité telles que : la synthèse organique, l'électrochimie, la catalyse, l'analyse, l'ingénierie, les procédés pour les matériaux et la biologie [9] et plus récemment dans les sciences séparatives : électrophorèse capillaire, chromatographie en phase, phases gaz et liquide, extraction liquide-liquide [10].

À partir de 1998-2000, une explosion d'intérêt pour les liquides ioniques a commencé, entraînant une augmentation exponentielle des publications de recherche au cours de la première décennie du nouveau millénaire [11] (**Figure I.3**).



**Figure I. 2:** Nitrate d'éthylammonium.

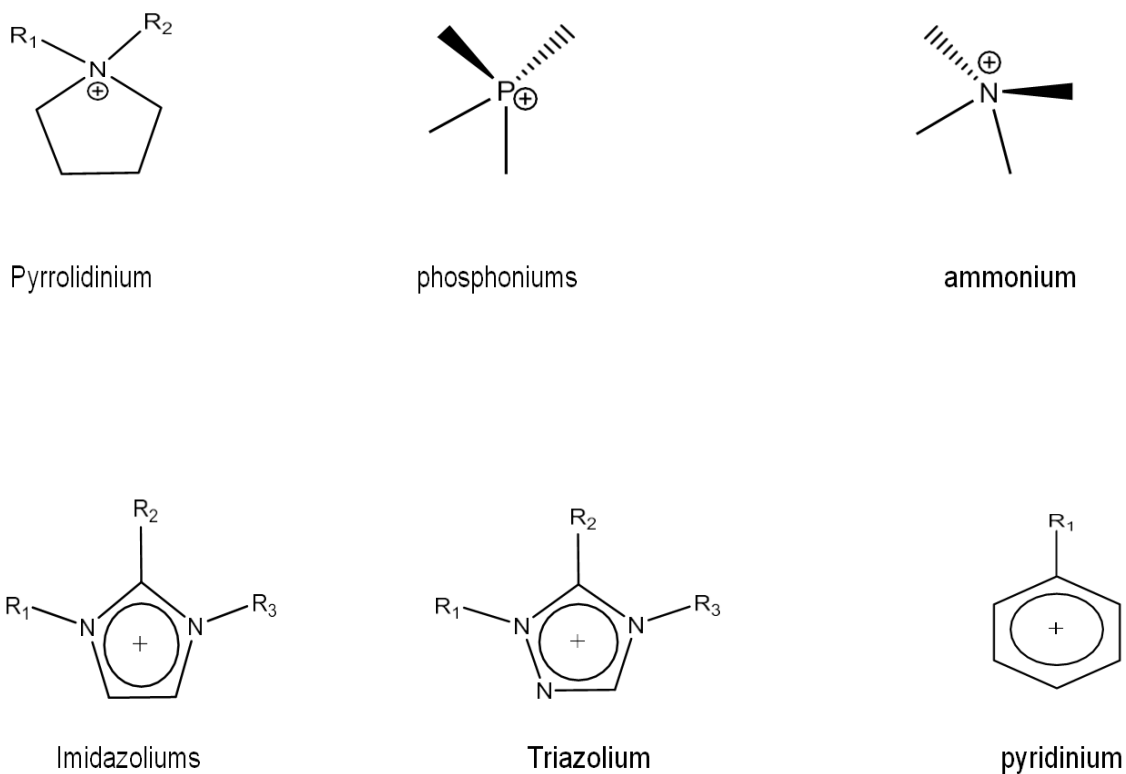


**Figure I.3:** Croissance mondiale de nombres des Publication.

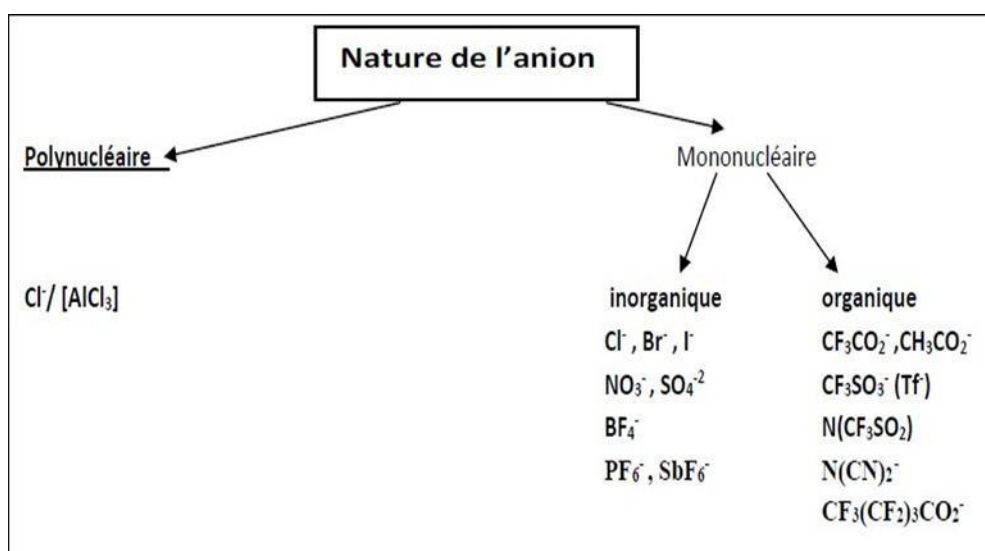
### I.3.Définition :

Les liquides ioniques, définis ici comme des sels avec des températures de fusion inférieures à 100 °C, ont évolué à partir des sels fondus traditionnels à haute température [12].

Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique (**Figure I.4**), associé à un anion organique ou inorganique (**Figure I.5**) [13].



**Figure I.4:** Schéma représentatif des cations des liquides ioniques.



**Figure I.5:** Schéma d'Anions des liquides ioniques.

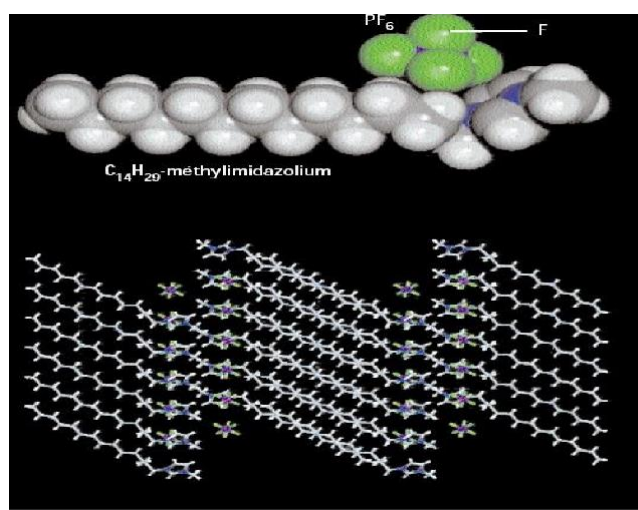
### I.4. Structure :

Les liquides ioniques sont formés en combinant des cations organiques et des anions organique ou inorganique, avec des changements structurels aux niveaux anionique et cationique. La structure des liquides ioniques est souvent surprenante car l'organisation des molécules est supérieure à celle de l'eau, l'un des liquides les plus structurés, parmi les cations: les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium tandis que les Alkylpyrrolidiniums, alkylnpyridiniums; alkylnphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés [14]. Les plus étudiés sont les sels d'imidazolium diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. Parmi les anions : les halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), trifluorométhylsulfonate ( $\text{TfO}^-$ ) ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $\text{NTF}_2^-$ ), et les anions fluorés divers tels que :  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  [15].

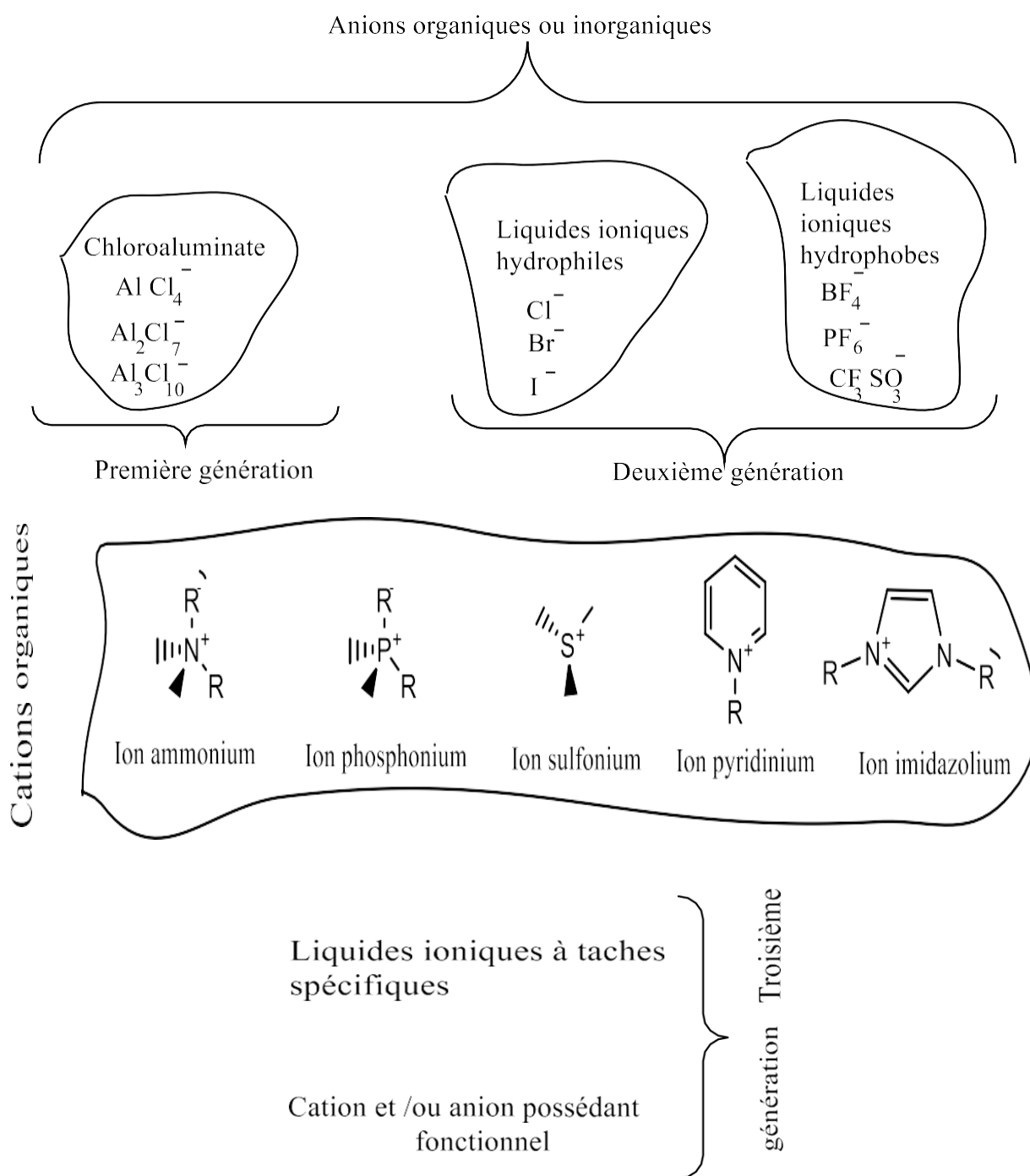
Les anions les plus utilisés en chimie organique ou en organométallique sont ( $\text{BF}_4^-$ ) et ( $\text{PF}_6^-$ ) car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de nombreux sels liquides.

Les liquides ioniques sont divisés en trois catégories selon leur nature : les liquides ioniques de première génération qui est formé par les anions polynucléaires [16], puis LIs de deuxième génération qui constitué par les anions mononucléaires inorganiques [16] et finalement les liquides ioniques à tâche spécifique ou de troisième génération [16] comme montre la (Figure I.6 et Figure I.7).

**Liquide ionique = cation (organique) + anion (inorganique ou organique)**



**Figure I. 6:** Les liquides ioniques ont une structure proche de celle d'une phase solide (en bas). Quand la chaîne cationique est assez longue, certains, tel  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ , présentent une phase cristal liquide.

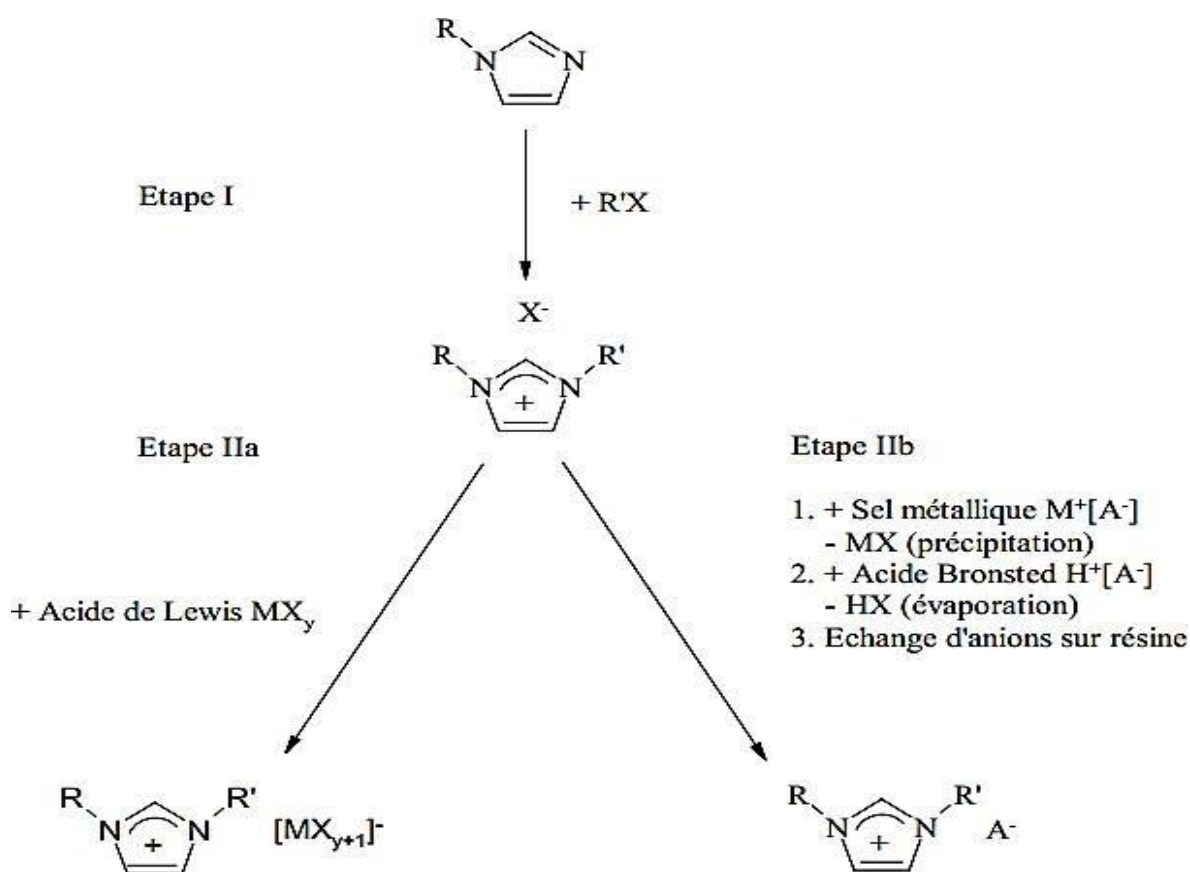


**Figure I.7:** Représentation schématique des générations des liquides ioniques.

### I.5. La Synthèse de liquide ionique:

Au début des années 2000, des revues scientifiques rapportaient la synthèse et l'utilisation de nouveaux liquides ioniques dont les applications variaient selon la structure. Pour fabriquer les liquides ioniques il y a différentes méthodes, et pour plus préciser il faut choisir la bonne méthode.

En générale La synthèse des liquides ioniques est réalisée en deux étapes (**Figure I.8**): La première est une réaction de quaternarisation afin d'obtenir le cation souhaité. La seconde correspond à une réaction d'échange d'anions.



**Figure I.8:** Schéma de différentes voies de synthèse de sels 1,3-dialkylimidazolium.

### I.5.1.Réaction de quaternisation:

La formation de cation pour les liquides ioniques peut être entraînée par protonation avec des acides libres ou par quaternisation d'amines ou de phosphines, le plus souvent par des alcanes halogénés. Dans le cas de la protonation avec l'acide libre, Evans et al [17], ont synthétisé le sel de nitrate d'éthylammonium en ajoutant de l'acide nitrique 3M à une solution aqueuse d'éthylamine. Ce procédé, en un mot, peut être utilisé pour préparer tous les sels de ce type. D'autre part, les produits de résidus d'amines utilisés dans la synthèse de sels d'amines de poids moléculaire plus élevé présentent un risque important de contamination. Revenu Premièrement, les avantages de l'alkylation sont qu'une large gamme d'haloalcanes sont disponibles dans le commerce et peu coûteux, et que les réactions sont douces et se produisent généralement à des températures raisonnables [18].

De plus, les sels d'halogénure peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions, y compris les sels de 1,3-dialkylimidazolium, qui peuvent être étendus aux sels de pyridine, de 1-méthylpyrrolidine et de phosphonium, etc. La température et la durée de la réaction sont des paramètres dépendant principalement du type d'haloalcane mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle. Les alcanes chlorés sont les moins réactifs, tandis que les iodoalcanes sont les plus réactifs. De plus, la réactivité des haloalcanes diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Des techniques alternatives pour la quaternisation des amines et des phosphines avec des haloalcanes ont récemment été rapportées dans la littérature. Cela implique l'utilisation de rayonnement micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en peu de temps (quelques minutes au lieu d'heures). Malheureusement, cette technique n'est applicable qu'à de très petites quantités de réactifs. A noter que la quaternisation des amines et des phosphines ne sont pas les seules technologies applicables aux liquides ioniques à base d'anions halogénures [19].

Cette voie de synthèse peut en effet être utilisée pour d'autres types d'anions comme le tosylate et le triflate. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être synthétisée en une seule étape et exempte d'impuretés d'ions halogénures. Le principal inconvénient de cette méthode est que les réactifs alkyl toluène sulfonate ou triflate sont extrêmement sensibles à l'eau, il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère inerte [20].

### I.5.2.Réaction d'échange d'anion:

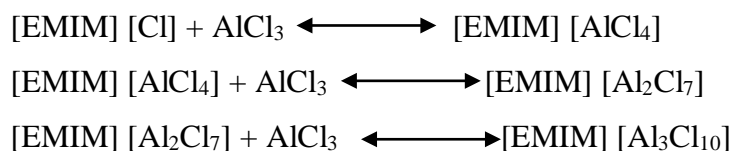
La réaction d'échange d'anion peut être divisée en deux catégories :

- Le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis.

- La formation d'anion par métathèse anionique.

### I.5.2.a .Traitement avec un acide de Lewis :

La synthèse de liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acides de Lewis (le plus souvent  $\text{AlCl}_3$ ) était une méthode précurseur dans ce domaine de la chimie. Une percée majeure a été faite en 1951 par Hurley et al, qui a réalisé la formation du sel liquide Basé sur la combinaison de 1-butyropyridinium et d' $\text{AlCl}_3$  dans un rapport molaire de 1:2 à température ambiante. Plus récemment, Robinson al et Wilkes et al. Technologie développée à base de liquide de chloroaluminate ionique synthétisé 1- Alkyl pyridines et 1,3-dialkylimidazoles [21]. Les principaux paramètres de cette voie de synthèse sont les proportions relatives de sels d'halogénures et d'acides de Lewis. En fait, l'excès d'acide de Lewis peut être impliqué dans la formation d'autres espèces anioniques, comme le montre la formule suivante :



Ce schéma réactionnel implique l'anion chloroaluminate, mais d'autres acides de Lewis tels que  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2$  permettent la synthèse de LIs par la même méthode.

### I.5.2.b.Métathèse anionique :

En 1992, la première synthèse de liquides ioniques stables à l'air et à l'humidité à base de cation 1,3 dialkylméthylimidazolium a été rapportée par Wilkes et al [22].

La préparation implique la métathèse de  $[\text{EMIM}^+][\text{I}^-]$  avec une série de sels d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Ag}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ ) dans du méthanol ou des mélanges eau/méthanol. La très faible solubilité de l'iodure d'argent dans ces solvants permet son isolement par simple filtration, et l'élimination du solvant permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette approche reste la méthode la plus efficace pour la synthèse de liquides ioniques hydrosolubles, mais elle est apparemment limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent et la grande quantité de sous- produits solides.

Le but de ces réactions d'échange d'anions est de former des liquides ioniques souhaités qui ne sont pas contaminés par des cations et des anions indésirables. Notez que la réaction d'échange d'anions peut être effectuée à travers de la résine échangeur d'anions. Wasserscheid et al [23] ont suggéré que cette méthode est la mieux adaptée à la synthèse de liquides ioniques de très haute pureté. Tous les résultats obtenus jusqu'à présent sur la synthèse de sels



fondus indiquent généralement que la première étape de réaction implique une réaction de quaternisation. Les sels d'halogénure sont obtenus en ajoutant des halogénures d'alkyle à des dérivés d'imidazole. Ces derniers obtiennent alors des sels ioniques par une réaction de métathèse par échange mutuel d'anions.

A ce jour, il existe de nombreux exemples de métathèse anionique avec divers anions (**Tableau I.1**) [23].

**Tableau I. 1:** Exemples de liquides ioniques préparés par métathèse anionique.

Sel	Source d'anion
[cation] [PF <sub>6</sub> ]	HPF <sub>6</sub>
[cation] [BF <sub>4</sub> ]	HBF <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> , NaBF <sub>4</sub>
[cation][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Li[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]
[cation][(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> [(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]
[cation][CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	Ag[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
[cation][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	Ag[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
[cation][CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	K[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
[cation][NO <sub>3</sub> ]	AgNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub>
[cation][N(CN) <sub>2</sub> ]	Ag[N(CN) <sub>2</sub> ]
[cation][CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ]	Ag[CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ]
[cation][AuCl <sub>4</sub> ]	HAuCl <sub>4</sub>

### I.6 .Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physicochimiques intéressantes et uniques qui en font une classe de solvants convoitée pour de nombreuses applications. LIs peuvent varier selon la structure et la nature de leurs cations et anions correspondants.

De plus, leurs propriétés physico-chimiques, telles que le point de fusion, la viscosité, la densité et la conductivité électrique, dépendent largement de la nature de la paire d'ions et de la pureté du liquide ionique. Ce choix dépend donc directement de leur utilisation en synthèse et en catalyse.

### I.6.1. Le point de fusion :

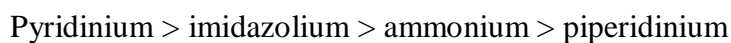
Les liquides ioniques sont des sels fondus ayant un point de fusion inférieure à 100 °c. La température de fusion est influencée par la distribution de charge des ions, la formation possible de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de van der Waals [24].

Par exemple, Ngo et al ont étudié l'effet de la symétrie des cations 1,3-dialkylimidazolium sur les valeurs de point de fusion des liquides ioniques. Ils ont observé une diminution du point de fusion lorsqu'il y a une forte asymétrie dans les substituants du cation imidazolium. Le point de fusion dépend également de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation. Concernant l'effet des anions sur le point de fusion, il a été montré que dans le cas de liquides ioniques composés de l'imidazole cationique et des anions TfO<sup>-</sup> ou NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, des valeurs de point de fusion basses étaient mesurées. Cette observation peut être attribuée à la grande délocalisation des charges anioniques et à la faible interaction des liaisons hydrogène [25].

### I.6.2. Densité :

La densité (notée  $\rho$ ) C'est l'une des propriétés physiques les plus importantes en génie des procédés.

La majorité des LIs ont une densité comprise entre 1 et 1,6 g.cm<sup>-3</sup> qui sont plus denses que l'eau [26], Dans le cas des liquides ioniques de type alkyylimidazolium, La densité diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'ajout d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne également une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec la masse molaire de l'anion [27]. Ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium, généralement, la densité diminue dans l'ordre suivant :



### I.6.3. Viscosité :

Les liquides ioniques sont généralement visqueux et leurs viscosités peuvent atteindre dix fois celles des solvants organiques ordinaires. La viscosité du liquide ionique à base 1,3-dialkylimidazole à température ambiante est de 40 à 1000 mPa.s [28]. La viscosité des liquides ioniques est principalement déterminée par leur capacité à former des liaisons hydrogène et la force des interactions de van der Waals [29].

Par conséquent, ils peuvent également varier avec la composition moléculaire de l'anion. Une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de la viscosité due à des interactions de van der Waals plus fortes [30]. Par étant donné un cation, la viscosité diminue avec la délocalisation de l'anion i.e.  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NTf}_2^-$  [31]. Le **Tableau I. 2** donne quelques exemples de la viscosité des liquides ioniques.

**Tableau I. 2:** viscosité de quelques liquides ioniques.

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

#### I.6.4. Stabilité thermique :

Beaucoup de ces sels ont des anions nucléophiles faibles qui présentent une excellente stabilité thermique, ce qui leur permet d'être utilisés pour des applications atmosphériques ou atmosphériques à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C. Pour des températures supérieures à 400°C, une pression de vapeur significative ou une décomposition thermique a été observée par calorimétrie différentielle à balayage. La nature de l'anion a un impact important sur la stabilité thermique des liquides ioniques. La température de décomposition semble diminuer lorsque les propriétés hygroscopiques des anions augmentent ( $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- \approx \text{BF}_4^- > \text{ions halogénures}$ ). La précision de ces mesures peut être considérablement affectée par la présence d'impuretés, par exemple, agissant comme catalyseurs pour les réactions de décomposition [32].

### I.6.5.Solubilité :

Le LI a un pouvoir solvatant élevé, ce qui leur permet de dissoudre une grande variété de composés organiques, inorganiques et organométalliques, et c'est un liquide sur une large plage de températures. Ces deux dernières propriétés les rendent facilement envisageables comme solvants de réaction.

La plupart des liquides ioniques sont totalement ou partiellement miscibles avec les solvants organiques polaires (méthanol, acétonitrile, tétrahydrofuranne, chlorure de méthylène, acétone, etc.). Les systèmes biphasiques sont généralement formés à partir de solvants organiques de faible polarité (hexane, toluène, éthers alkyliques...).

#### I.6.5.a.Solubilité dans l'eau:

Les liquides ioniques à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques, mais ils peuvent être complètement miscibles (liquides ioniques hydrophiles) ou partiellement miscibles (liquides ioniques hydrophobes) avec l'eau. Ce comportement dépend principalement de la nature de l'anion qui forme une liaison hydrogène avec l'eau. Seddon et al ont proposé de prédire la miscibilité des liquides ioniques et de l'eau. Les sels de 1,3 dialkylimidazolium avec des anions halogénure, acétate, nitrate et trifluoroacétate sont généralement totalement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyl) imide sont généralement non miscibles à l'eau, tandis que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluorométhylsulfonate sont solubles dans l'eau, jusqu'à ce que la non miscible dépende de la longueur de la chaîne alkyle du cation.

Un ensemble de données utiles sur la solubilité des liquides ioniques dans l'eau a été fourni par Ranke et al. Le **Tableau I.3** résume les données représentatives de la miscibilité des liquides ioniques avec l'eau à température ambiante [33].

**Tableau I. 3:** Solubilité du binaire liquide ionique/eau à 25 °C.

Liquide ionique	Solubilité de LI dans l'eau		Solubilité de l'eau dans le LI	
	Fraction molaire	Pourcentage massique(%)	Fraction molaire	Pourcentage massique (%)
1-Ethyl-3-méthylimidazolium Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide Tetracyanoborate		1,81 4,2		1,94 11,7
1-Butyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate Tricyanomethane Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide Tris(trifluorométhylsulfonyle)méthide	1,21×10 <sup>-3</sup> 6,22×10 <sup>-3</sup> 3,07×10 <sup>-4</sup>	2,0 0,72 0,11	0,272 0,857 0,257	2,3 1,48 0,53
1-Butyl-2,3-diméthylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	8,17×10 <sup>-4</sup>	1,60 0,61		
1-Hexyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	4,34×10 <sup>-4</sup> 9,58×10 <sup>-5</sup>	0,24	0,229 0,208	1,05
1-Octyl-3-méthylimidazolium Hexafluorophosphate Tetrafluoroborate Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	1,27×10 <sup>-4</sup> 1,17×10 <sup>-3</sup> 3,36×10 <sup>-5</sup>	0,7 1,8 0,09	0,205 0,63 0,187	1,3 10,8 0,87
1-Méthyl-3-propylpyridinium Bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	3,75×10 <sup>-4</sup>		0,236	

**I.6.5.b. Solubilité dans les solvants organique:**

Des études sur la solubilité des liquides ioniques dans différents solvants ont montré qu'en général, les solvants organiques polaires sont plus miscibles avec les liquides ioniques que les solvants non polaires. Par conséquent, LI est miscible avec le dichlorométhane, l'acétonitrile, le THF, les cétones et les alcools à chaîne courte [34]. Les hydrocarbures insaturés étant les substrats modèles de choix, de nombreuses études se sont penchées sur leur comportement dans les LIs ; ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les LIs que les alcanes [35].

**Tableau I. 4:** Solubilité des solvants organiques dans les LIs.

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

La solubilité des solvants organiques dépend largement des propriétés des liquides ioniques [36]. En revanche, la solubilité des hydrocarbures insaturés dans RMIMX (R= C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> et X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) augmente lorsque la chaîne alkyle R est plus longue (lorsque n augmente) et/ou lorsque l'anion est plus gros (X : BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) [37]. A noter également que certains auteurs ont montré que les mélanges ternaires présentent une forte diminution de la solubilité des aromatiques en présence d'alcanes dans l'IL. Notez que les liquides ioniques ont une très faible solubilité dans les alcanes mais une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. Domanska et al [38] suggèrent que la solubilité des LIs dans les solvants organiques est un facteur important à considérer, mais peu de travaux ont évalué ce paramètre. Des études d'équilibre liquide-liquide ont évalué la solubilité du BmimPF<sub>6</sub> dans certains hydrocarbures.

### I.6.6. Conductivité:

La conductivité du solvant est un critère essentiel pour les applications électrochimiques. La conductivité des liquides ioniques est d'environ  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont comparables à celles obtenues avec des électrolytes non aqueux, comme le système tétrabutylammonium diméthylsulfoxyde-perchlorate ( $\text{DMSO}^- [\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ ;  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ), qui a une conductivité de  $27 \text{ mS.cm}^{-1}$ . En général, la conductivité des liquides ioniques est supérieure à celle des solutions électrolytiques non aqueuses et inférieure à celle des solutions électrolytiques aqueuses concentrées. Ainsi, la conductivité d'une solution aqueuse contenant  $2,81 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiClO}_4$  est de  $151,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ , tandis que la conductivité d'une solution non aqueuse de carbonate de propylène contenant  $0,66 \text{ mol.L}^{-1}$  est de  $5,4 \text{ mS.cm}^{-1}$  chlorures de lithium. Caja et al ont également démontrés que la conductivité des liquides ioniques utilisée comme électrolyte pour les batteries au lithium peut être cinq fois supérieure à celle des électrolytes à base de solvants organiques et de sels. La conductivité ionique (notée  $\sigma$ ) est déterminée par la méthode de l'impédance et est exprimée dans la littérature en  $\text{S.m}^{-1}$  (ou  $\text{mS.cm}^{-1}$ ). La conductivité molaire (exprimée en  $\Lambda_{\text{imp}}$ ) est exprimée dans la littérature en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  (ou  $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ ). Contrairement aux solutions d'électrolytes, la conductivité des liquides ioniques est intrinsèque et ne dépend pas de l'ajout d'électrolytes de support. La conductivité des liquides ioniques dépend du cation et les anions, c'est-à-dire dépend de leurs mobilités et le nombre de porteurs de charge. Ces propriétés de transport sont liées à la taille, la forme et la masse moléculaire des ions ainsi qu'à leur degré d'association et à la viscosité du liquide ionique. Tokuda et al ont déterminés le coefficient de diffusion de Plusieurs cations ( $\text{D}^+$ ) et anions ( $\text{D}^-$ ) par RMN-  $^1\text{H}$  et RMN-  $^{19}\text{F}$  et les conductivités molaires résultantes ont été calculées. Les résultats obtenus montrent que toutes les espèces diffusantes ne contribuent pas à la conduction, mettant en évidence la présence d'associations cation-anion sous forme de paires d'ions neutres [39]. voir le **Tableau I.5**.

**Tableau I. 5:** L'effet de la nature de l'anion et du cation sur la conductivité des liquides ioniques.

Sels de 1-butyl-3-méthyl imidazolium	
Anion LI	Conductivité (S/m)
$\text{BF}_4^-$	0,17
$\text{PF}_6^-$	0,14
$\text{Cl}^-$	/
Bis-(trifluorométhylsulfonyl) amidures	
Cation LI	Conductivité (S/m)
1-méthyl-3-méthylimidazolium	0,84
1-éthyl-3-méthylimidazolium	0,88
1-éthyl-3-éthyl imidazolium	0,85
1-isobutyl-3-méthyl imidazolium	0,26

### I.6.7.Polarité:

Les propriétés de solvation des liquides ioniques ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse. En général, ces sels ioniques peuvent être considérés comme des phases polaires et leurs propriétés de solvation sont déterminées par la labilité des sels agissant comme donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène, et le degré de localisation de charge des anions. Cependant, l'augmentation de la longueur de chaîne des alkyles cationiques et anioniques augmente la lipophilie du liquide ionique. La fluoration de ces sels peut également réduire les effets de la liaison hydrogène [40].

### I.6.8.Toxicité et biodégradabilité :

La toxicité du LI est actuellement mal comprise, mais des études récentes ont été menées pour évaluer sa toxicité. Thuy Pham et al énumèrent toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques. Certaines conclusions se dégagent. La toxicité du LI, composé de cations alkylimidazolium, augmente avec l'augmentation de la dose et la longueur de la chaîne alkyle. L'introduction de chaînes polaires réduit la toxicité et améliore la biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. Les anions ont moins d'effet sur la toxicité, mais LI composé de l'anion  $\text{NTf}_2^-$  exerce des effets toxicologiques sur l'environnement [41].

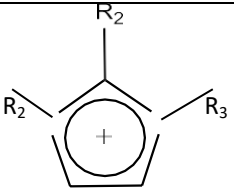


**I.6.9. Volatilité :**

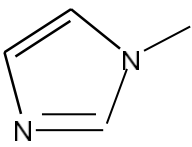
Les liquides ioniques sont des solvants à pression de vapeur saturante négligeable mais Non nulle à température ambiante. Cela facilite le recyclage en distillant d'autres produits directement à partir du mélange. Dans certains cas particuliers, il est possible de séparer des liquides ioniques par distillation fractionnée à très basses pressions et à très hautes températures.

Ces cas sont très rares et la plupart des liquides ioniques se décomposent lorsqu'ils sont chauffés avant la distillation [42].

**I.7. Propriétés de certains cations de liquides ioniques principaux :****I.7.1. Imidazolium:****Tableau I. 6:** Propriétés du liquide ionique imidazolium.

Structure	Formule	Densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 imidazolium	$C_3H_4N_2$	1,23 g/cm <sup>3</sup>	492,8 °F (256 °C)	68,077 g/mol

**I.7.2. 1methyl imidazolium:****Tableau I. 7 :** Propriétés du liquide ionique 1methylimidazolium.

structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 1-methyl imidazolium	$C_4H_6N_2$	1.03 g/ cm <sup>3</sup>	388,4 °F (198 °C)	82,1 g/mol

### I.8. Purification et pureté des liquides ioniques :

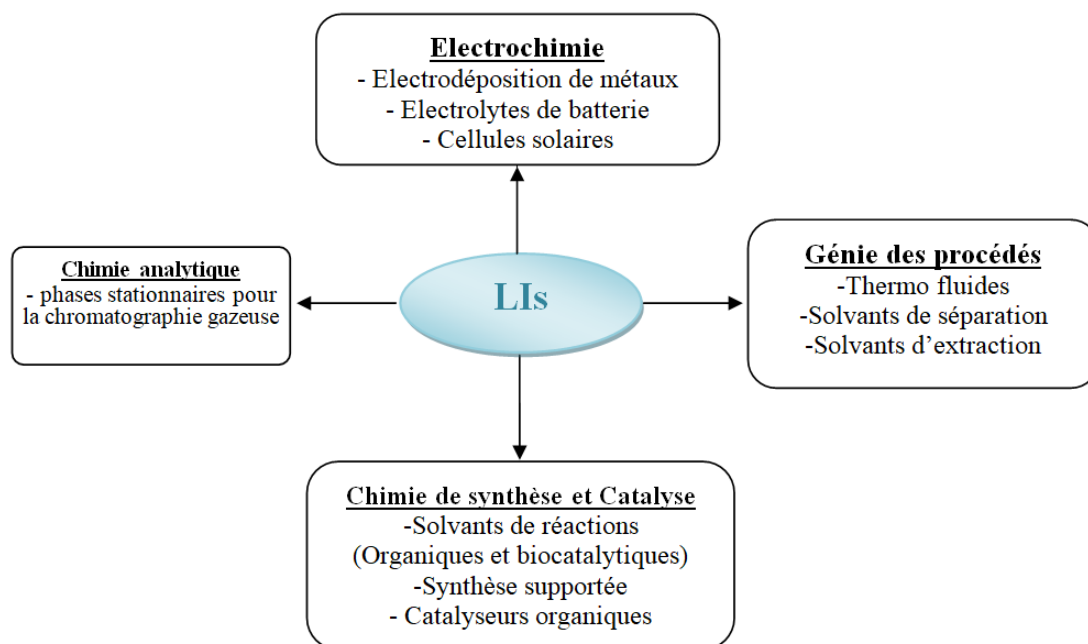
La pureté de LI est un paramètre important pour la plupart des applications, car la présence d'impuretés peut grandement affecter les propriétés physico-chimiques de LI. Le schéma réactionnel de synthèse des liquides ioniques montre que plusieurs types d'impuretés peuvent être présentes, notamment les réactifs organiques de départ (alkylimidazoles), l'eau et les ions halogénures. Théoriquement, les impuretés volatiles peuvent être facilement éliminées des liquides ioniques non volatils par évaporation, mais ce processus peut être lent. Les facteurs affectant le temps nécessaire pour éliminer tous les volatils sont leur quantité, leur point d'ébullition, leur interaction avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique. En particulier, les alkyimidazoles ont des points d'ébullition élevés même à des températures élevées et sous pression réduite, ce qui rend difficile l'élimination des composés. (Ex. point d'ébullition du méthylimidazole = 198°C ; Forte interaction avec les liquides ioniques).

La purification par distillation ne peut être envisagée qu'à des températures élevées et sous un vide très poussé. La quantité d'eau présente dans LI peut être mesurée par dosage Karl Fischer, spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV ou spectrométrie de masse. Des traces d'halogénures sont généralement détectées en testant. Ces impuretés peuvent également être quantifiées par analyse élémentaire, chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire. La présence du réactif de départ alkyimidazoles peut être détectée avec un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) [43].

### I.9. Application des liquides ioniques :

Au cours des dix dernières années, les liquides ioniques ont connu un large développement dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes énergétiques. Ces nouveaux intermédiaires ont également connu un essor et un grand intérêt pour leurs applications en catalyse et en synthèse organique. Récemment, la plupart des chercheurs ont fait la lumière dans le domaine des procédés analytiques, plus précisément dans les sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, l'électrophorèse capillaire, la chromatographie en phase liquide et gazeuse. Cet enthousiasme est dû à la stabilité thermique des liquides ioniques et à leur inertie électrochimique dans la plage de tension, mais il n'y a pas de pression de vapeur.

Les principaux domaines des liquides ioniques sont résumés dans **la Figure I.9** suivante:



**Figure I .9:** Applications des liquides ioniques.

### I.9.1. Application en chimie pharmaceutiques :

En plus de produire des molécules, les LIs change la perspective de la conception des principes actifs pharmaceutiques et dans le domaine de la galénique (la science de la formulation des médicaments).

En 2007, Hough et Al ont souligné que les ions utilisés dans les liquides ioniques à l'époque étaient très similaires aux médicaments ou à leurs précurseurs (par exemple les hétérocycles azotés). Les médicaments, en revanche, sont toujours synthétisés sous forme de cristaux. Cependant, leurs polymorphismes sont souvent moins solubles et peuvent conduire à l'échec de certains principes dans les études de phase II. Sur la base de ces deux observations, les scientifiques ont émis l'hypothèse :

Les liquides ioniques peuvent être synthétisés à partir de principes actifs. Leur état physique et leur solubilité peuvent améliorer l'absorption des principes actifs par l'organisme. Lors des tests finaux, ils sont arrivés à la conclusion que l'approche "liquide ionique" devrait être intégrée dans les produits pharmaceutiques [44].

### I.9.2. Application en chimie organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse sont incontestablement deux axes de croissance pour l'utilisation des liquides ioniques. Les liquides ioniques ont de nombreuses applications dans ces domaines. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'améliorer les rendements et la cinétique de réaction. D'un point de vue pratique et économique, une grande variété de liquides ioniques peut améliorer les réactions en fonction des propriétés spécifiques de chaque liquide. De plus, les produits de réaction et le catalyseur utilisés peuvent être plus facilement séparés, permettant un éventuel recyclage du liquide ionique [45].

### I.9.3. Application en électrochimie :

Les propriétés des LIs suggèrent qu'ils ont une large gamme d'électro-activité, haute conductivité, haute stabilité La chaleur en fait un des nouveaux médias de choix en recherche des nouveaux systèmes énergétiques (cellules photovoltaïques, batteries de stockage, etc.).

LIs Peuvent être utilisés comme électrolyte dans le système des cellules solaires. Les liquides ioniques peuvent également être utilisés comme électrolyte de batterie. Pour les applications de batterie, il est généralement nécessaire d'utiliser les additifs qui forment une interface d'électrolyte solide avec LI et qui couvrir les électrodes et protégeant ainsi le LI [46].

### I.9.4. Application en chimie analytique :

Les propriétés distinctives des liquides ioniques telles qu'une excellente stabilité thermique, une miscibilité avec l'eau et les solvants organiques connus, une faible pression de vapeur et une viscosité ajustable permettent leur utilisation dans les sciences de la séparation : L'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase liquide et gazeuse et l'électrophorèse capillaire.

#### I.9.4.a. Extraction :

M. Matsumoto et al ont mené une étude dans le contexte de la fermentation lactique extractive examinant le remplacement des LIs par des solvants organiques conventionnels. Le BmimPF<sub>6</sub> a été utilisé avec succès pour l'extraction directe d'ADN double brin. Les valeurs d'efficacité d'extraction et de coefficient de partage indiquent que les traces d'ADN à des

niveaux inférieurs à  $5 \text{ mg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$  peuvent être rapidement et quantitativement extraites sans la présence d'espèces protéiques et métalliques interférant avec le rendement d'extraction.

Dans d'autres études, les LIs ont une forte affinité pour les hydrocarbures polyaromatiques par rapport aux solvants organiques classiques. Par conséquent, les LIs ont été considérés comme d'excellents solvants pour l'extraction par immersion directe ou micro extraction en phase liquide (LPME) couplée en ligne à l'analyse par chromatographie liquide (LPME-HPLC).

Dans le même esprit, la micro extraction en phase solide (SPME) utilisant des couches de LI a été développée pour extraire le benzène et les composés similaires présents dans les peintures commerciales. En 2007, l'utilisation d'une solution aqueuse de LI à base de (BMIM) comme solvant pour la technique d'extraction par micro-ondes (MAE) a également été signalée pour la première fois lors de l'extraction trans-resvératrol [47].

**I.10. Conclusion :**

Dans cette partie nous avons présenté une étude bibliographique sur les liquides ioniques. Les liquides ioniques sont des composés ioniques indiquent des propriétés physico-chimiques très intéressantes. La majorité de ces liquides sont des liquides à température ambiante et aussi ils sont stables à haute température. Grâce à leurs grandes conductivités, ils ont utilisés comme solvants ou comme électrolyte. Selon les chercheurs, les liquides ioniques sont les futurs solvants de la chimie verte ou de la chimie environnementale. Nous avons également discuté dans ce chapitre sur ses applications dans de nombreux domaines.

A ce jour, les liquides ioniques font encore l'objet de nombreuses études, et cela se traduit par le nombre croissant de publications chaque année dans divers journaux et magazines.

**Références:**

- [1] Michael Freemantle, An introduction of ionic liquids, p 12,010.
- [2] Guillaume le Rouzo, Christine Lamouroux et Gilles Moutier, Contribution à la caractérisation des liquides ioniques à température ambiante sous l'effet des rayonnements ionisants, Rapport CEA-R- 6239, France, Mars 2010.
- [3] M. Draï, Thèse de Doctorat, Étude expérimentale et théorique des propriétés spectroscopiques de Liquides Ioniques, Université Djillali Liabes, Sidi Bel, p-1, 2021.
- [4] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 405, 1914.
- [5] F. H. Hurley et T. P. Wier, The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. Journal of the Electrochemical Society, 98(5), 207-212, 1951.
- [6] Gale, R.J., B. Gilbert, and R.A. Osteryoung, Raman-Spectra of Molten Aluminum-Chloride - 1-Butylpyridinium Chloride Systems at Ambient-Temperatures. Inorganic Chemistry, 17(10): p.2728-2729, 1978.
- [7] Wilkes, J.S., et al., Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts - A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. Inorganic Chemistry, 21(3): p.1263-1264, 1982.
- [8] J.S. Wilkes and M.J. Zaworotko, Air And Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1992(13): p. 965-967.
- [9] M. Draï, Étude expérimentale et théorique des propriétés spectroscopiques de Liquides Ioniques, p-7, 2021.
- [10] A. Berthod, S. Carda-Broch, l'actualité chimique, 24, 2004.
- [11] Michael, Freemantle, An introduction of ionic liquids, p12-14, 2010.
- [12] E. BILLY, Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte, Université de Grenoble, P-17, Février 2012.
- [13] J.S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green Chemistry, 4, 73–80, 2002.
- [14] Y. Benmansour, Synthèse d'un liquide ionique ascorbate & Application dans l'extraction de La(III), Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [15] R. Hagiwara and Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. Journal of Fluorine Chemistry, 105(2): p. 221-227, 2000.

- [16] M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee and J. A. Widegren, (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831-834.
- [17] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P. Wasserscheid in *Synthesis and Purification of Ionic Liquids*, Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 7-40, 2003.
- [18] W. Bouhassoun, « synthèse d'un liquide ionique sulfate et application dans l'extraction de la (III), Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen, 2006.
- [19] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands and J. A. Andersen, *Chemical Communications*, 2341-2342, 1998.
- [20] B. Haddad, *Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique*, Université Djillali Liabes, 2012.
- [21] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem*, 21, 1263, 1982.
- [22] V. V. Namboodiri et R. S. Varma, « An improved preparation of 1, 3-alkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves », *Tetrahedron letters*, vol. 43, no 31, p. 5381-5383, 2002.
- [23] P. Wesserschield, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [24] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* 2000, 357-358, 97-102.
- [25] J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Eosyth, G. B. Deacon, J. L. Scott, D. R. MacEarlane, *New J. Chem.*, 27, 1504-1510, 2003.
- [26] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem.*, 3, 161-166, 2002.
- [27] H. Ohno, *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 47-82, 2008.
- [28] A. Amna, *Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques*. 2019.
- [29] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 93-98, 2004.
- [30] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts'. *Inorg. Chem.*, 35, 5, 1168-1178, 1996.
- [31] Anne-Laure REVELLI, *Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement*, Nancy Université Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.



- [32] S. Hachelafi et W. Abbou, Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique, Université Dr Moulay Tahar, Saida, 2017.
- [33] B. Guezzen, Thèse de doctorat: Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'exaction liquide – liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II); 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [34] S. N.Aki, J. F.Brennecke, & A. Samanta, How polar are room-temperature ionic liquids?, *Chemical Communications*, (5), 413-414, 2001.
- [35] C. G. Hanke, A.Johansson, J. B.Harper, & R. M. Lynden-Bell, Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical physics letters*, 374(1-2), 85-90, 2003.
- [36] J. Abildskov, M. D. Ellegaard, & J. P. O'Connell, Phase behavior of mixtures of ionic liquids and organic solvents. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(2), 833-845, 2010.
- [37] M.S.Selvan, M.D. McKinley, R.H.Dubois, & J.L. Atwood,. Liquid– liquid equilibria for toluene+ heptane+ 1-ethyl-3-methylimidazolium triiodide and toluene+ heptane+ 1-butyl-3- methylimidazolium triiodide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(5), 841-845, 2000.
- [38] U.Domańska & A.Marciniak, Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(3), 451- 456, 2003.
- [39] Guillaume le Rouzo, Christine Lamouroux et Gilles Moutier, Contribution à la caractérisation des liquides ioniques à température ambiante sous l'effet des rayonnements ionisants, Rapport CEA-R- 6239, France, Mars 2010.
- [40] M. Earle, A. Forestier, H. Olivier-Bourbigou, P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Verlag, 2003
- [41] T. P. T. Pham, C. W. Cho, & Y. S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: à review. *Water research*, 44(2), 352-372. (2010).
- [42] T. Zaiz, Mémoire de master académique: Etude comparative de l'utilisation des liquides ioniques et solvants organiques pour l'extraction des composés aromatiques, 2014, Université d'Oran, Algérie.
- [43] Q. Liu, M. H. Janssen, F. van Rantwijk, et R. A. Sheldon, « Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations », *Green Chemistry*, vol. 7, no 1, p. 39–42, 2005.

- [44] CH.Hachemi,L. Lazizi, Mémoire de Master: Influence des liquides ioniques sur la polymérisation de l'aniline, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie, 2017.
- [45] H. Olivier-Bourbigou, , L. Magna, J. Mol. Catalysis A., 182, 419, 2002.
- [46] H.Mahdane, N.Medjahed, Mémoire de Master: Synthèse et caractérisation des liquides ioniques dicationiques, 2019, Université Ibn Khaldoun, Tiaret.
- [47] H. Kajiam, N.Moufaddel,P. L.Desbène, liquides ioniques et science .

*Chapitre II :*  
*Matériels et*  
*méthodes*



## II.1.Introduction :

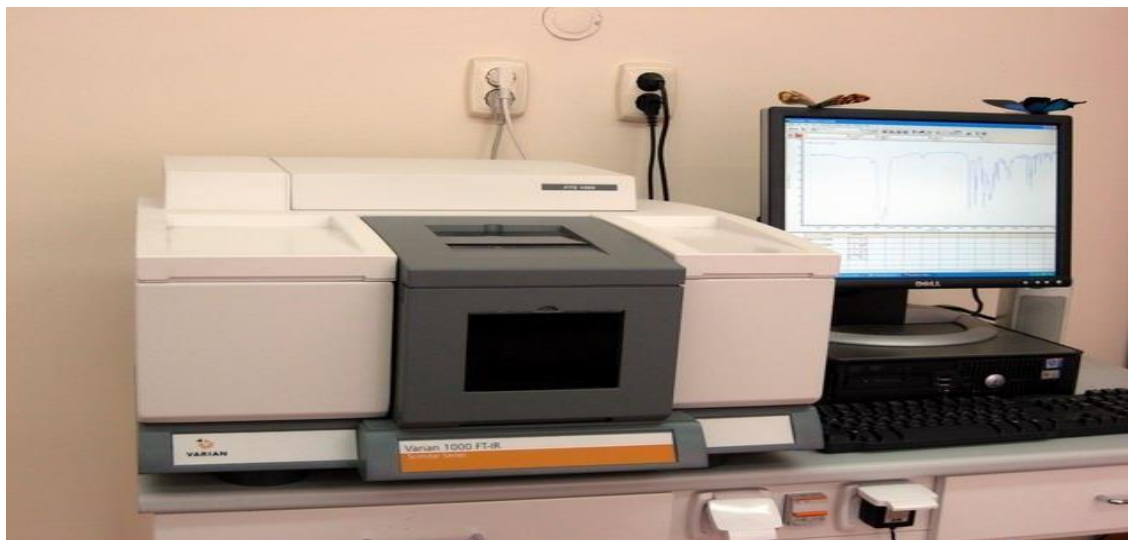
Les liquides ioniques sont des fluides moléculaires composés de cations et d'anions, ayant une forte conductivité électrique et une faible volatilité. Différentes méthodes de caractérisation sont utilisées pour obtenir des informations spécifiques sur ces liquides. Ces méthodes peuvent être classées en plusieurs catégories, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie Raman, la résonance magnétique nucléaire, la calorimétrie différentielle à balayage, la thermogravimétrie, la microscopie optique et électronique, ainsi que l'électrochimie. Les combiner peut permettre d'obtenir une vue complète des propriétés des liquides ioniques [1-2].

Cette partie fera l'objet du chapitre 2 ou nous sommes intéressés à présenter les différentes technique d'analyse utilisées au cours de cette synthèse et qui ont été mises à noter disposition à savoir : **IR, RMN, ATG, DSC**.

## II.2.Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (**IR**) (voir **Figure II.1**) est une technique d'analyse physico-chimique utilisée pour déterminer les liaisons entre les noyaux et leur disposition. Cette méthode permet un accès direct aux informations moléculaires, aux propriétés chimiques, à la texture et à la structure du matériau analysé. C'est l'une des techniques d'analyse les plus importantes dont les recherches scientifiques. [3]. La spectroscopie infrarouge est largement utilisée pour étudier n'importe quelle type d'échantillon telle que poudres, fibres, gaz et les liquides. Elle sert à caractériser les différentes modes de vibrations moléculaires présentes dans l'échantillon. Les vibrations moléculaires sont causées par les interactions entre les atomes qui composent la molécule. Ces interactions génèrent des vibrations à des fréquences spécifiques, qui peuvent être détectées par spectroscopie infrarouge [4]. Elle peut également être utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les liquides ioniques.

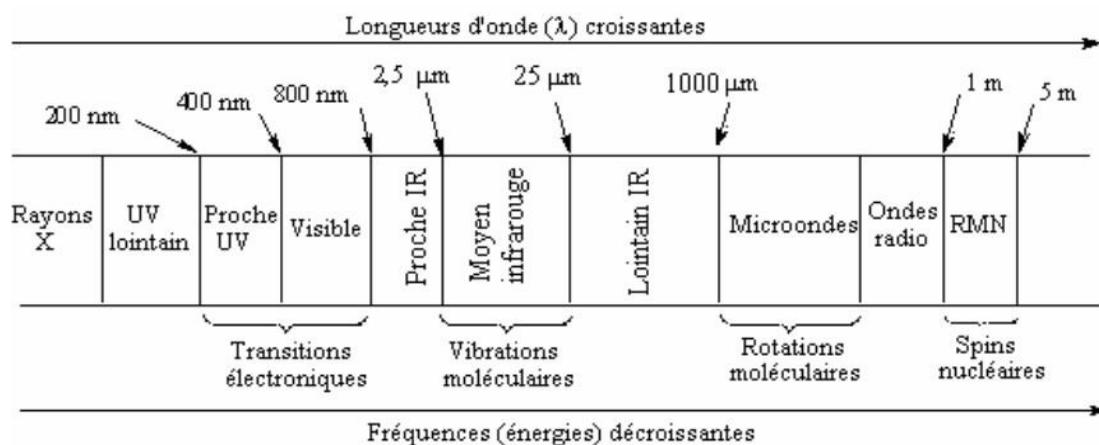
Bref, on dit que la spectroscopie infrarouge est une méthode utile pour caractériser les liquides ioniques en identifiant les groupes fonctionnels présents.



**Figure II. 5:** la spectroscopie infrarouge.

### II.2.1. Le rayonnement infrarouge :

En 1800, Frédéric Wilhelm Hershel à découvert le rayonnement infrarouge (IR), qui se trouve au-delà des longueurs d’onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes [5] (Figure II.2).



**Figure II. 6:** Domaines de l’IR dans le spectre électromagnétique.

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , et il est couramment divisé en trois catégories : l'infrarouge proche (Near-Infrared, NIR), l'infrarouge moyen (Mid-Infrared, MIR) et l'infrarouge lointain (Far-Infrared, FIR). Pour faciliter la compréhension et la communication:

- la région de moyen infrarouge (MIR, 300-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), cette région est plus riche en informations sur les structures des composés examinés et elle comprend les bandes d'élongations ( $\nu$ ) et de déformation ( $\delta$ ) caractéristiques des groupes fonctionnels.
- La région du proche infrarouge (NIR, 4000 -11 000  $\text{cm}^{-1}$ ) montre les premières vibrations ( $2\nu$ ) et combinaison ( $\nu + \delta$ ) des groupes XH (X=O, C, N). La technique DRIFT (spectroscopie infrarouge à Réflection diffuse) est particulièrement appropriée dans cette région car aucune dilution de l'échantillon n'est nécessaire. Ainsi, l'analyse IR peut être effectuée très rapidement et de façon non destructive.
- Dans la région de l'infrarouge lointain (FIR, 10-400  $\text{cm}^{-1}$ ), les vibrations liées aux cations intercalaires dans les vermiculites, les micas et / ou les illites / smectites à couches mixtes sont les plus étudiées en raison de leur spectre FTIR caractéristique [6].

Le choix de la région du spectre infrarouge à utiliser dépend de plusieurs facteurs tels que les caractéristiques de l'échantillon à analyser ainsi que l'objectif de l'étude. Il est donc important de sélectionner la région la plus appropriée pour obtenir des informations précises sur les vibrations moléculaires de l'échantillon.

### II.2.2 .Principe de IR :

L'absorption du rayonnement infrarouge par les matériaux dépend principalement de la masse atomique et de la longueur, de la force et de la constante de force des liaisons entre les atomes de ces structures minérales. L'absorption est également affectée par la symétrie de la position locale de chaque atome dans la structure. L'interprétation des spectres infrarouges est généralement effectuée en attribuant de manière empirique les signaux observés aux modes vibrationnels. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge dans de nombreux domaines de recherche a considérablement augmenté en raison de l'amélioration des performances des spectromètres infrarouges et des accessoires avancés de manipulation d'échantillons, offrant de nouveaux niveaux de compréhension. [7-8] Les composants de base d'un spectromètre FTIR sont une source infrarouge, un interféromètre, un détecteur, un laser et un ordinateur. Un faisceau de rayonnement infrarouge polychromatique provenant d'une source lumineuse pénètre dans un

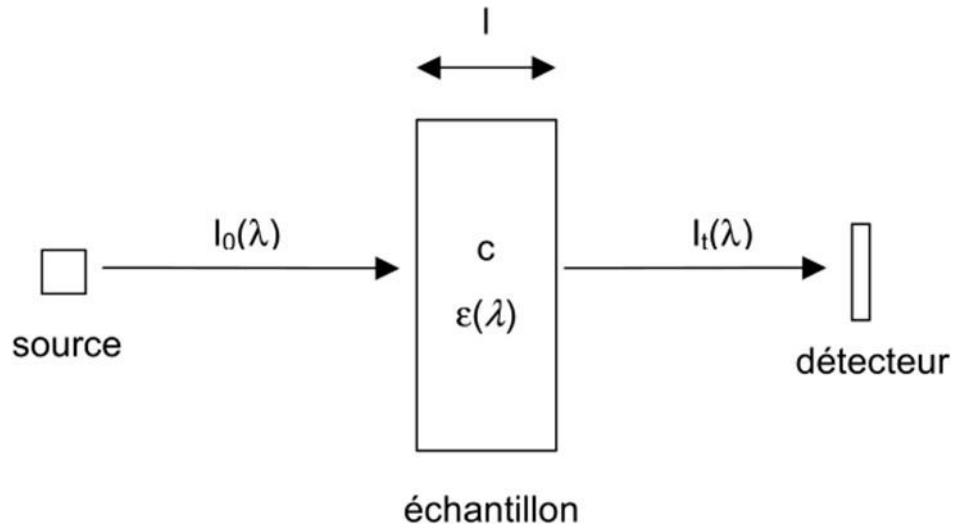
Interféromètre, où il génère un interférogramme. Le faisceau lumineux résultant traverse la chambre d'échantillon où il est transmis ou réfléchi sur la surface de l'échantillon, selon le type d'analyse effectuée. Des fréquences spécifiques d'énergie liée à l'échantillon sont absorbées. Le rayonnement est finalement transmis à un détecteur, qui surveille en permanence la gamme complète de rayonnement infrarouge. Un ordinateur est nécessaire pour convertir l'interférogramme en un spectre d'absorption grâce à une technique mathématique appelée transformée de Fourier. Les spectromètres FTIR produisent des spectres de transmission ou d'absorption. La plupart des systèmes multiplient la valeur de transmission par 100 pour obtenir le pourcentage de transmission (T%). Cependant, l'échelle d'absorbance (A), où  $A = -\log(T/100)$  est de plus en plus utilisée pour l'analyse quantitative [9].

Il existe plusieurs techniques utilisées pour l'étude des liquides ioniques, parmi lesquelles on cite :

### II.2.2.a. La spectroscopie infrarouge en mode transmission :

La spectroscopie infrarouge en mode de transmission est considérée comme la méthode la plus ancienne et la plus directe pour analyser les propriétés moléculaires des échantillons.

Elle est utilisée pour la recherche de routine dans l'infrarouge moyen. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge d'une longueur d'onde spécifique lors de son passage à travers un échantillon. Des échantillons liquides, solides ou gazeux peuvent être analysés par cette méthode [10]. Plus précisément, Les liquides ioniques peuvent également être analysés. Pour l'analyse de liquide ionique, une petite quantité de liquide est placée dans une cellule analytique transparente **KBr** ou **NaCl** à travers laquelle des mesures de transmission infrarouge sont effectuées. Lorsqu'un rayonnement incident (monochromatique) d'intensité  $I_0(\lambda)$  traverse un échantillon absorbant dans l'infrarouge et contenant  $i$  molécules distinctes de concentration  $c$ , de coefficient d'extinction  $\epsilon(\lambda)$  et d'épaisseur  $l$ , (**Figure II.3**) le rayonnement transmis obéit à la loi de Beer-Lambert (**eq II.1**) [11].



**Figure II. 7:** Illustration du principe de la loi de Beer-Lambert.

On définit alors la transmittance  $T(\lambda) = (I_t(\lambda)) / (I_o(\lambda))$  souvent exprimée en %. On emploie également l'absorbance (ou densité optique) définie par :

$$A(\lambda) = -\log (I_t(\lambda)) / (I_o(\lambda)) = -\log T(\lambda) \quad (\text{eq II.1})$$

Cependant, L'analyse des liquides ioniques peut s'avérer plus complexe que celle des liquides ordinaires en raison des fréquences de vibration moléculaire qui peuvent se chevaucher ou se confondre avec celles de la cellule de mesure ou des solvants. Par conséquent, la préparation d'échantillons pour la spectroscopie infrarouge en mode de transmission peut nécessiter une attention particulière afin d'éviter les interférences et d'obtenir des résultats précis [12].



### II.2.2.b. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) :

La technique de spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflection) est aujourd'hui la plus utilisée pour analyser des échantillons comme les liquides ioniques et d'autres matériaux. Elle utilise un cristal à indice de réfraction élevé (comme le diamant, le séléniure de zinc ou le germanium) qui est en contact avec l'échantillon à analyser. La lumière infrarouge traverse le cristal et pénètre dans l'échantillon où elle interagit avec les molécules et crée une signature unique qui est ensuite détectée et analysée par un spectromètre infrarouge (**Figure II.4**) [13].



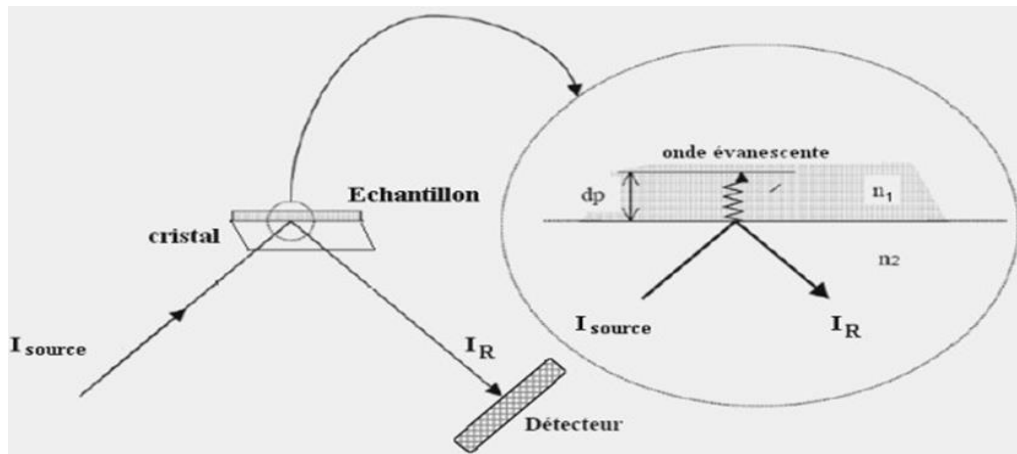
**Figure II. 8:** Spectroscopie ATR-FTIR.

La spectroscopie FTIR-ATR est particulièrement utile pour les échantillons difficiles à analyser par la spectroscopie infrarouge conventionnelle. Elles peuvent être divisées en deux catégories :

- 1) Mesures de réflexion interne peuvent être réalisées en utilisant une cellule de réflexion totale atténuée (ATR) en contact avec l'échantillon
- 2) Mesures de réflexion externes qui impliquent un faisceau infrarouge réfléchi directement à partir de la surface de l'échantillon i.e. spectroscopie infrarouge à Réflexion diffuse (DRIFT) [14].

Elle offre plusieurs avantages, notamment la possibilité d'analyser des échantillons non transparents, de surface et contenant de faibles quantités de matériau, ainsi que des spectres de haute qualité avec un temps d'acquisition court. Cependant, la technique ATR présente des limites, telles qu'une sensibilité limitée aux vibrations moléculaires profondes et une

dépendance à la pression de contact entre le cristal et l'échantillon (**Figure II.5**) [15].



**Figure II. 9:** Principe de la réflexion totale atténuée (ATR).

### II.2.2. b.1. Avantages de cette technique :

- ✓ Préparation de l'échantillon minimale.
- ✓ Nettoyage de l'accessoire simple et rapide.
- ✓ Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes.
- ✓ Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable).
- ✓ Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...) [16].

### II.2.3. Bandes caractéristiques des composés organiques :

L'absorption du rayonnement infrarouge fera vibrer la molécule en modifiant l'angle et la longueur des liaisons.

On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) ( $\nu$ ) et vibration de déformation ( $\delta$ ) (**Tableau II.1**)

**II.2.3.a .vibration d'élongation (stretching) :**

Ils se produisent lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

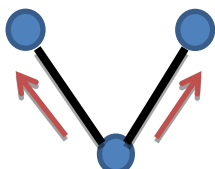
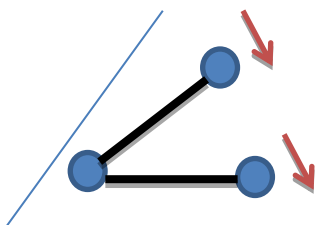
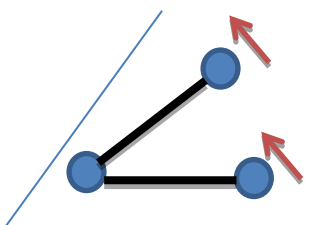
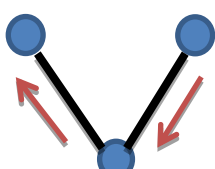
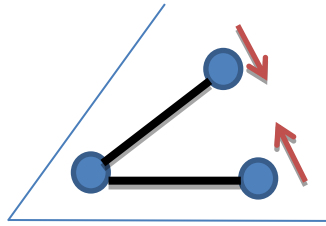
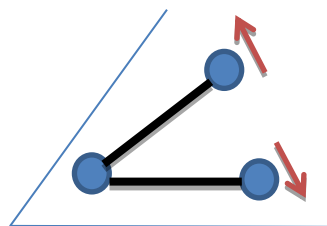
On a deux possibilités de vibration d'élongation : Symétrique et asymétrique.

**II.2.3.b.Vibration de déformation (bending) :**

Ils correspondent à des modifications d'angles de liaison.

Différents types de vibration sont possible : dans le plans et hors du plans.

**Tableau II. 1:** Différents types de vibration.

Vibration d'allongement (stretching)	Vibration de déformation (bending)	
	Dans le plan	Hors du plan
 <p>Symétrique</p>	 <p>Bascule (rocking)</p>	 <p>Balancement (wagging)</p>
 <p>asymétrique</p>	 <p>Cisaillement (scissoring)</p>	 <p>Torsion (twisting)</p>

### II.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire(RMN) :

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode d'analyse chimique et structurale qui permet d'étudier la structure et la dynamique des molécules organiques et inorganiques en se basant sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques.

Les premières expériences de résonance magnétique nucléaire ont été réalisées en 1945 par deux équipes de chercheurs américains. Les résultats de leurs travaux ont été publiés dès les premiers mois de 1946 par Edward M. Purcell et Félix Bloch, qui ont reçu conjointement le prix Nobel de Physique en 1952 pour leurs découvertes. Cependant, la méthode RMN n'a véritablement pris son essor que dans les années 1970 grâce aux recherches de Richard R. Ernst, un scientifique suisse qui a lui-même remporté le prix Nobel de Chimie en 1991[17].

Cette technique aussi permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire ainsi que sur la stéréochimie des molécules. La RMN est également utilisée pour étudier la conformation de molécules plus complexes, comme les protéines. L'application la plus courante de la RMN est l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [18].

#### II.3.1. Principe de RMN :

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) repose essentiellement sur l'interaction de deux champs magnétiques  $B_0$ ,  $B_1$  et les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques tels que l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), le carbone ( $^{13}\text{C}$ ), l'azote ( $^{15}\text{N}$ ) et l'oxygène ( $^{17}\text{O}$ ). Ces noyaux possèdent un moment magnétique intrinsèque dû à leur spin nucléaire, qui est une rotation de leur charge. Lorsqu'une molécule est soumise à un champ magnétique externe, ce champ induit dans un plan perpendiculaire à sa direction une circulation des électrons autour du noyau, créant ainsi un champ magnétique interne. Ce champ peut s'ajouter ou s'opposer au champ externe, entraînant ainsi le phénomène de déblindage ou de blindage respectivement. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ externe fort pour que la résonance se produise, ce qui se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse se produit dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend de l'environnement chimique du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique, ils sont dits équivalents et résonnent à la même valeur du champ.

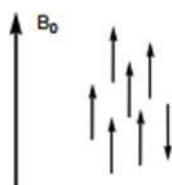
Ainsi, la RMN permet de déterminer la structure de la molécule en identifiant les atomes de carbone et d'hydrogène dans les produits de réaction, ce qui permet d'obtenir les véritables structures chimiques [19-20].

### II.3.2. Point de vue magnétique :

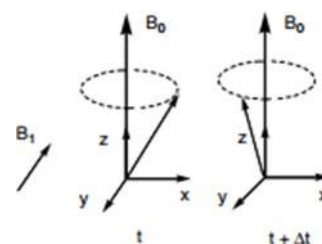
Les noyaux fonctionnent comme des aimants, leur moment magnétique ayant normalement une orientation aléatoire, mais pouvant s'aligner si un champ magnétique externe  $B_0$  est appliqué. L'alignement se produit principalement dans la même direction que le champ magnétique, mais peut également se produire en sens contraire (Figure II.6, 7, 8).



**Figure II. 10:**Orientation aléatoire.



**Figure II. 11:**Alignement des spins selon  $B_0$ .

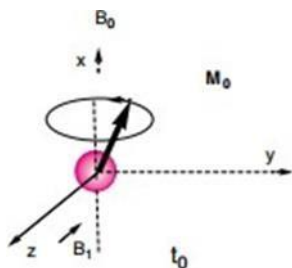
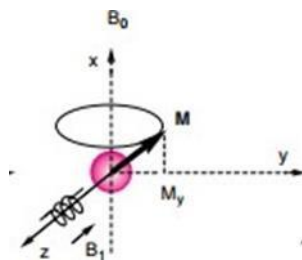
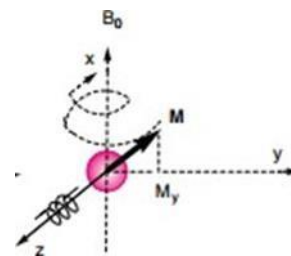


**Figure II. 12:**Précession des spins avec  $B_1$ .

Lorsque l'on applique un champ  $B_1$ , perpendiculaire à  $B_0$ , dans un temps bref, il s'ensuit un basculement et un mouvement de rotation du spin autour de l'axe de  $B_0$ . C'est la précession de Larmor  $\omega_0$  telle que :

$$\omega_0 = g B_0$$

Lorsque la somme des spins est considérée, cela aboutit à une magnétisation macroscopique appelée  $M$ , qui représente le retour à l'équilibre après l'impulsion de  $B_1$ . Ce processus est connu sous le nom de relaxation (Figure II.9, 10, 11).

**Figure II. 13:**Oscillateur.**Figure II. 14:**Application de  $B_1$  basculement de  $M$ .**Figure II. 15:**Retour à l'équilibre relaxation.

Plus précisément, un champ magnétique tournant  $B_1$  est utilisé pour transmettre une gamme de fréquences. L'évolution de la composition  $M$  est enregistrée en fonction du temps jusqu'à la relaxation où une fréquence correspond à l'énergie nécessaire pour faire résonner le noyau. Les noyaux résonnent à des fréquences différentes et émettent des signaux différents. Le signal est alors transformé de Fourier (**Figure II.12**) :

**Figure II. 16:** schéma représenter Le signal qui transformé de Fourier.

L'appareil utilisé pour l'analyse est équipé d'un aimant constitué d'une bobine supraconductrice. Pour que la bobine fonctionne correctement, elle doit être maintenue à très basse température, ce qui est réalisé en utilisant de l'hélium liquide à  $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ , contenu dans un vase rempli d'azote liquide à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La bobine est pilotée par ordinateur et nécessite des remplissages fréquents en azote et en hélium liquides pour maintenir les températures de fonctionnement. Pour l'analyse, le composé à étudier est dissous dans un solvant deutéré, puis la solution est introduite dans un tube fin placé dans l'aimant (**Figure II.13**) [21].



**Figure II. 17: Appareil RMN.**

### II.3.3. Application de RMN :

La spectroscopie **RMN** est largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la chimie, la biochimie, la biologie et la science des matériaux pour étudier la structure, la conformation, la dynamique, les interactions moléculaires et les propriétés chimiques des composés organiques et inorganiques. Elle est utilisée aussi pour déterminer la structure tridimensionnelle des protéines et des acides nucléiques, analyser les substances chimiques dans les échantillons biologiques, caractériser les polymères et les matériaux avancés et étudier les réactions chimiques et les mécanismes de réaction. La RMN est une technique non destructive puissante qui fournit des informations détaillées sur la structure et la dynamique moléculaires, ce qui en fait un outil important dans de nombreux domaines de la recherche scientifique et de l'industrie. Cependant, il faut un équipement spécialisé et une expertise technique pour l'utiliser et interpréter les données [22-23].

### II.3.4. Mode d'opérateur :

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une technique de spectroscopie utilisée pour étudier la structure moléculaire et analyser les interactions entre les noyaux atomiques.

Le processus de spectroscopie RMN comprend plusieurs étapes. Tout d'abord, l'échantillon doit être préparé en le dissolvant dans un solvant approprié pour la RMN, comme le deutérium oxyde pour les molécules à base d'hydrogène, et en le plaçant dans un tube en verre de petite taille (un tube RMN). Ensuite, le tube RMN est placé dans un champ

Magnétique très puissant, ce qui aligne les spins nucléaires de l'échantillon dans la direction du champ magnétique. Des radiofréquences sont émises sur l'échantillon à des fréquences précises, ce qui provoque l'absorption de radiofréquences par les noyaux atomiques, provoquant ainsi une transition de leur spin nucléaire vers un état supérieur d'énergie. Lorsque les noyaux reviennent à leur état initial, ils émettent des signaux détectables qui sont enregistrés par le spectromètre RMN. Les signaux enregistrés sont analysés pour déterminer les fréquences de résonance des noyaux atomiques, ce qui permet de déduire leur environnement chimique et leur structure moléculaire. Les données obtenues sont ensuite comparées avec des données de référence pour identifier les composants de l'échantillon et déduire leur structure moléculaire [24].

#### II.4. Analyse thermique :

L'analyse thermique a pour but de caractériser des produits et des matériaux en étudiant leurs propriétés ou leur état en fonction de la température et du temps. Les différentes techniques d'analyse thermique sont essentiellement l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

##### II.4.1. Analyse thermique gravimétrique (ATG) :

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques sont caractérisés par des variations de masse d'échantillons en réaction lorsque ces échantillons sont soumis à diverses conditions environnementales, telles que des variations de température. L'analyse thermogravimétrique repose donc sur la pesée d'un échantillon, une analyse très simple réalisée à l'aide d'une balance très sensible : une thermobalance. C'est la partie la plus importante du système, elle se compose d'un système de tare et d'un système de pesée. Les thermobalances permettent aux solides d'atteindre une température définie en enregistrant l'évolution de la masse dans le temps. Les trois variables sont : la masse «  $m$  », le temps «  $t$  » et la température «  $\theta$  ». En règle générale, les thermogrammes sont tracés à une température constante ( $m = f(t)$ ), ou à une température variant linéairement avec le temps, et une courbe  $m = f(\theta)$  est obtenue.

Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, ce cas sera suivi pendant cette thèse. La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (de l'ordre de milligramme) [25-26].



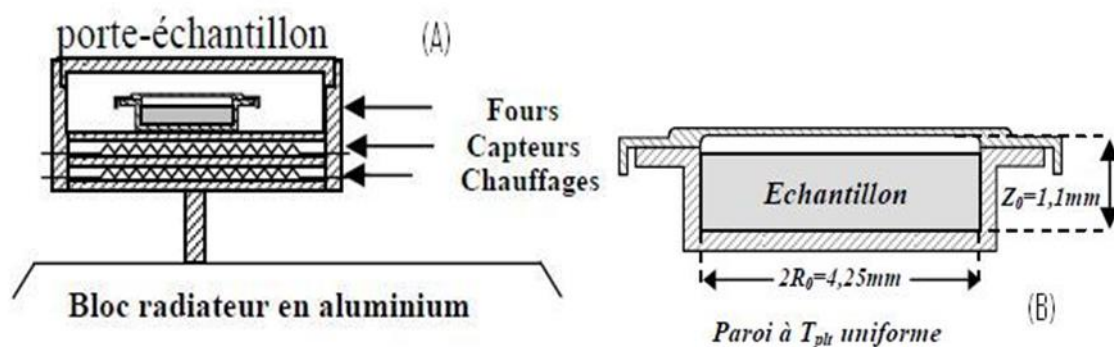
### II.4.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Il permet d'étudier et de quantifier les phénomènes thermiques (endothermes ou exothermes) qui accompagnent les changements d'état physique, comme l'évolution structurale ou les réactions chimiques. La fusion ou les transitions vitreuses de polymères cristallins en sont des exemples.

Un calorimètre consiste essentiellement en un laboratoire dans lequel se déroule le phénomène thermique à mesurer. Typiquement, cette enceinte est placée dans une cavité dont les parois sont réglables à volonté ou à température constante.

La principale difficulté, qu'on rencontre lors de la caractérisation d'un matériau, réside dans la précision de l'étalonnage des appareils. L'enceinte expérimentale contient un récipient qui se trouve dans un four (Figure II.14). Il a été nécessaire d'étalonner l'appareil en température par la fusion de plusieurs étalons et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du Zinc.

Le récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur qui fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence déjà enregistré, et les convertit en flux de chaleur. Ce signal différentiel est donc représentatif de la quantité de puissance nécessaire pour maintenir à la même température la cellule [25-26].



**Figure II. 18:**Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre,(B) cellule porte échantillon du calorimètre.

### II.4.2.a. Principe de la mesure :

Cette technique permet de mesurer la capacité calorifique spécifique  $C_p$  en fonction de la température à pression constante. Ces mesures consistent à mesurer la différence de flux thermique qui nécessite un changement de température entre deux creusets, l'un vide servant de référence et l'autre contenant l'échantillon à analyser. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet le calcul de la capacité calorifique de l'échantillon. La livraison de la transition vitreuse de tous nos matériaux nécessite un apport énergétique supplémentaire par rapport à la capsule de référence. Par conséquent, le canal s'accompagne d'un changement de capacité calorifique  $\Delta C_p$ .

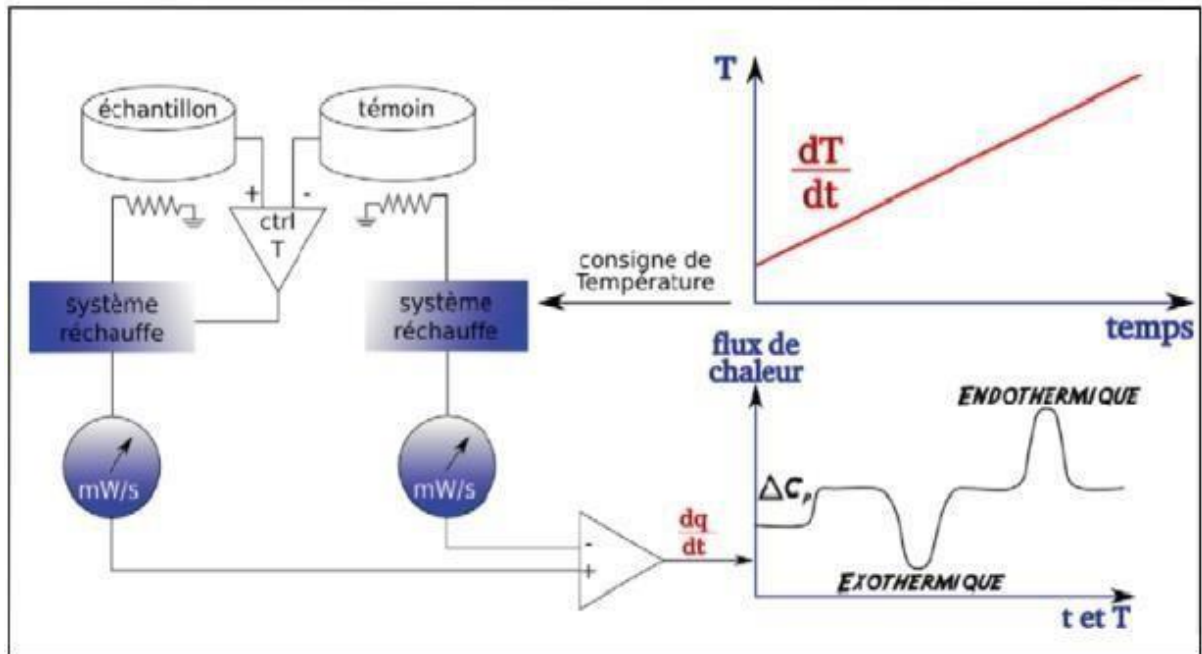
La DSC est une méthode qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne sont envisageables qu'en très petites quantités. Cette méthode est l'une des plus utilisées aujourd'hui. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation de la réaction. C'est une méthode rapide de détection des phénomènes de décomposition. Il permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes. Il peut également être utilisé pour analyser des produits liquides et solides. La DSC est limitée car il est impossible d'étudier les mélanges dynamiques et les quantités qui jouent un rôle dans l'analyse sont très faibles (certains disent Microcalorimétrie) [27].

On distingue deux types de DSC :

- La DSC à flux de chaleur.
- La DSC à pouvoir de compensation.

La DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) et la DSC à flux de chaleur différentiel utilisent toutes les deux une méthode comparative de mesure qui compare un échantillon à une référence de masse similaire avec des caractéristiques connues. La différence de température entre les deux est mesurée pour obtenir des informations sur l'échantillon. Contrairement aux méthodes calorimétriques classiques, la DSC fonctionne en mode dynamique et peut fonctionner en mode chauffage ou refroidissement, ainsi qu'en mode isotherme. La DSC est souvent associée à l'ATD car elles sont similaires dans de nombreux aspects, notamment la mesure de la

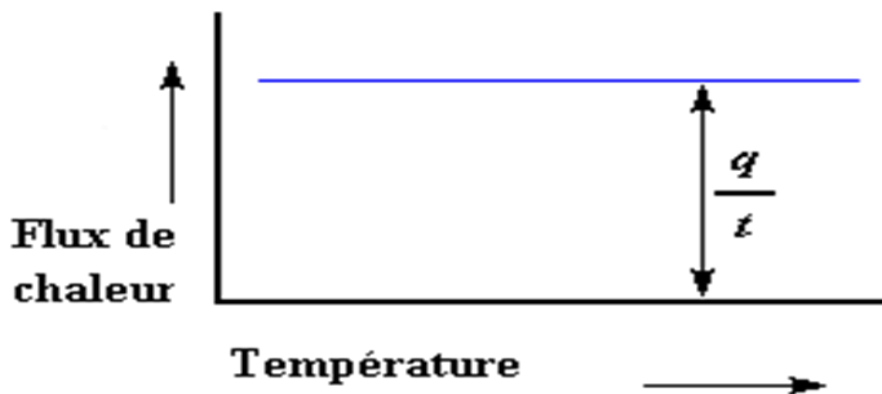
différence de température entre deux cellules contenant respectivement un échantillon et uneréférence (**Figure II.15**) [28].



**Figure II. 19:** Principe de mesure par Calorimétrie différentielle (DSC).

**II.4.2.b. Explication de la courbe de DSC :**

L'ordinateur trace la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température, c'est-à-dire la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe est celle donnée ci-après (**Figure II.16**).



**Figure II. 20:** Flux de chaleur en fonction de la température.

Le flux de chaleur est donné en unités de chaleur  $q$  par unité de temps  $t$ . La vitesse de chauffage est l'augmentation  $T$  de la température par unité de temps  $t$ .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

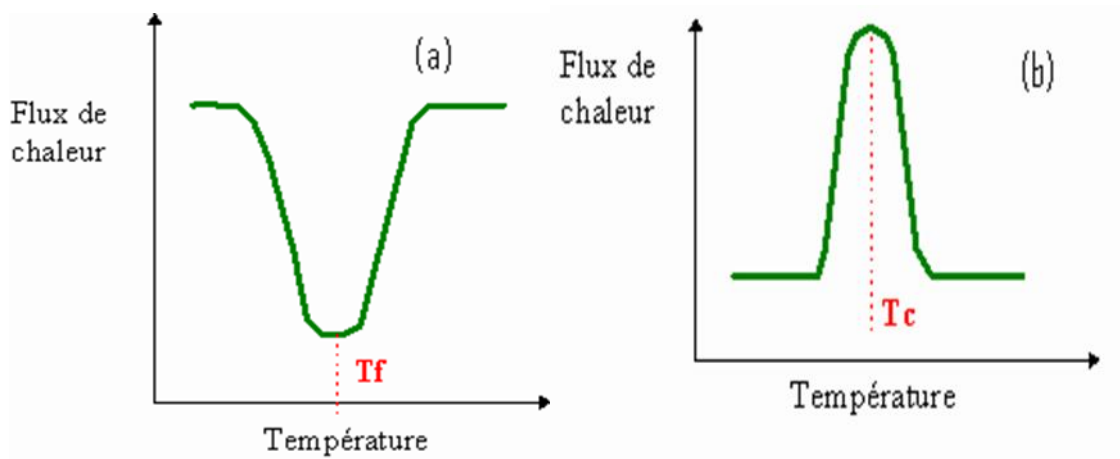
$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage}$$

En divisant le flux de chaleur  $q/t$  par la cadence de chauffage  $T/t$ , nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température. Cette quantité de chaleur correspond à la capacité calorifique  $C_p$  trouvée à partir de la courbe de DSC.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur}$$

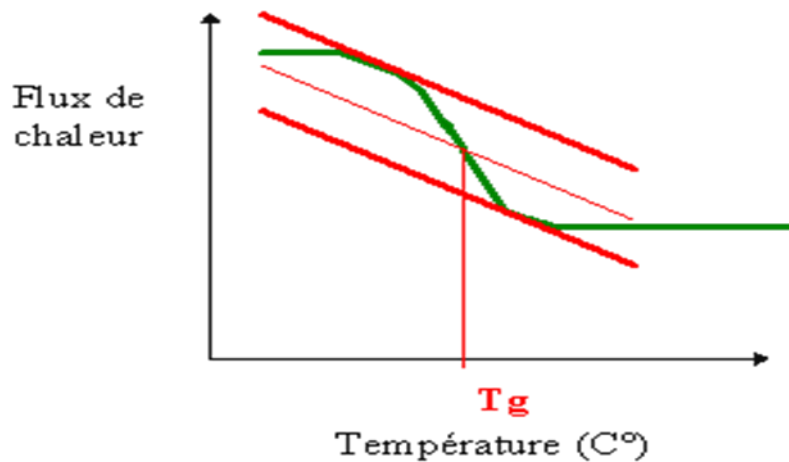
La fusion ( $T_f$ ) d'un polymère est détectée par la présence d'un pic endothermique sur le thermogramme, **Figure II.17-a** (courbe de l'analyse calorimétrique en fonction de la température). La cristallisation ( $T_c$ ) entraîne un processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique,

**Figure II.17-b.**



**Figure II. 21:** Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique.

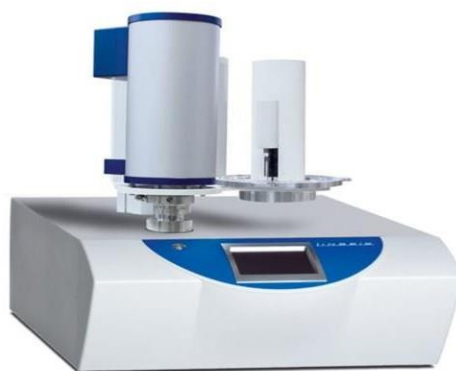
La courbe de DSC nous permet ainsi d'avoir d'autres informations sur le polymère tel que sa transition vitreuse ( $T_g$ ), qui se reconnaît par un thermogramme ayant l'allure suivante (**Figure II.18**). La température de transition vitreuse, notée  $T_g$ , est conventionnellement définie comme la température au point d'inflexion du décrochement présenté par le thermogramme ; ce décrochement s'interprète comme un saut de chaleur spécifique, c'est-à-dire une variation de la capacité calorifique  $C_p$  [25-26].



**Figure II. 22:** Thermogramme d'une transition vitreuse.

#### II.4.3. Mode d'opérateur :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC (**Figure II.19**) pour étudier le comportement thermique des échantillons dans la plage de température de 10 °C à 650 °C, en utilisant une vitesse de balayage de 10 °C / min sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) et sous une pression de 1 bar. Le thermogramme DSC a été enregistré en utilisant une vitesse de balayage de 10 °C / min. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Linseis Evaluation, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme.



**Figure II. 23:** Photographie de l'appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC.

### II.5. Activité antibactérienne :

Ces dernières années, la recherche sur l'activité antibactérienne des liquides ioniques a suscité un grand intérêt. L'activité antibactérienne d'un liquide ionique dépend de sa structure chimique et de son mode d'action sur les bactéries. Certains liquides ioniques peuvent éliminer les bactéries en endommageant leur membrane cellulaire, tandis que d'autres peuvent empêcher leur croissance en perturbant leur métabolisme [29].

Plusieurs études ont examiné l'activité antibactérienne de différents liquides ioniques contre des souches de bactéries telles que *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Pseudomonas aeruginosa*. Les résultats ont montré que certains liquides ioniques peuvent être efficaces contre ces souches, mais leur efficacité dépend de facteurs tels que la concentration, le temps d'exposition et les conditions environnementales. Cependant, il est important de noter que l'utilisation de liquides ioniques comme agents antibactériens nécessite une étude minutieuse, car certains peuvent être toxiques pour les organismes vivants, y compris les êtres humains. Par conséquent, leur utilisation doit être réglementée et surveillée pour assurer leur sécurité et leur efficacité [30].

### II.5.1.Principe de l'activité antibactérienne :

L'activité antibactérienne est le pouvoir d'une substance à inhiber ou à détruire la croissance des bactéries. Le principe de l'action des agents antibactériens repose sur leur interaction avec les cellules bactériennes. Leur mécanisme d'action peut varier, certains empêchant la production de la paroi cellulaire, tandis que d'autres perturbent la synthèse de protéines ou d'acides nucléiques nécessaires à la survie de la bactérie.

Le choix de l'agent antibactérien approprié dépend du type de bactérie ciblée. Les antibiotiques sont souvent utilisés, mais d'autres options, telles que les antiseptiques, les désinfectants et les liquides ioniques, sont également disponibles. L'efficacité des agents antibactériens dépend de la concentration et de la méthode d'application [31].

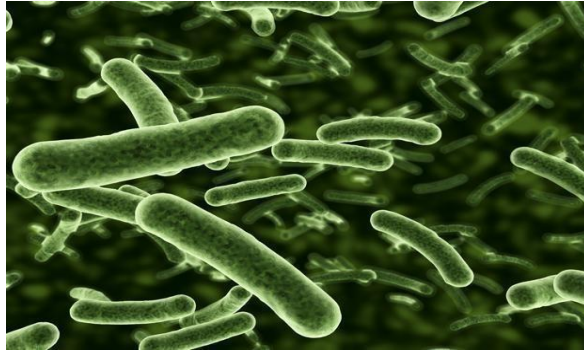
Cependant, une utilisation excessive ou inadéquate d'agents antibactériens peut conduire à des bactéries résistantes, rendant ainsi le traitement des infections plus difficile. Il est donc crucial d'utiliser ces agents avec prudence et uniquement lorsqu'ils sont nécessaires.

Parmi les souches de bactéries utilisées dans ce travail on cite :

#### II.5.1.a.Escherichia coli :

*Escherichia coli*, également connu sous le nom de colibacille, est une bactérie mobile faisant partie de la famille des entérobactéries. Elle a la capacité de fermenter le lactose et de produire de l'indole.

*Escherichia coli* a été isolé pour la première fois par Escherichia en 1885. Cette bactérie est connue depuis longtemps pour être une commensale du tube digestif, mais elle peut également causer des infections de l'appareil urinaire. Au cours des dernières décennies, le rôle de certaines catégories d'*E. coli* dans les syndromes diarrhéiques a été clarifié et les mécanismes de leur pouvoir pathogène ont été étudiés. Dans l'intestin, *E. coli* est l'espèce aérobie la plus abondante, présente en quantités allant de  $10^7$  à  $10^9$  corps bactériens par gramme de selles (Lavril et al, 2000) [32] (Figure II.20).



**Figure II. 24:** image microscopique d'E.coli.

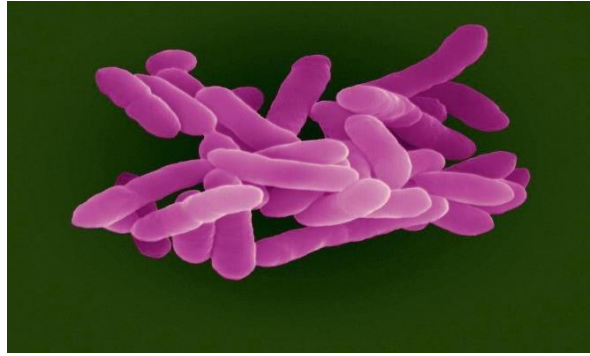
#### II.5.1.a.1.Habitat de L'Escherichia coli:

L'Escherichia coli, communément appelé E. coli, est une bactérie présente naturellement dans le tube digestif de l'homme et de nombreux animaux. Elle constitue la majeure partie de la flore bactérienne aérobie intestinale, étant l'espèce aérobie prédominante, avec une concentration de  $10^8$  bactéries par gramme de fèces. En effet, la flore totale intestinale est estimée à  $10^{11}$  à  $10^{12}$  bactéries par gramme [33].

#### II.5.1.b.Klebsiella pneumoniae :

Klebsiella pneumoniae est une bactérie à Gram négatif appartenant à la famille des Enterobacteriaceae. Elle est souvent trouvée dans l'intestin humain et animal, ainsi que dans l'environnement. Cette bactérie peut causer diverses infections, allant d'infections des voies urinaires et des plaies à des infections plus graves telles que la pneumonie, la méningite et la septicémie. Les souches de K. pneumoniae résistantes aux antibiotiques sont de plus en plus fréquentes et posent un problème de santé publique important [34] (Figure II.21).





**Figure II. 25:** image microscopique de Klebsiella pneumonie.

#### II.5.1.b.1Habitat de Klebsiella pneumoniae:

Klebsiella pneumoniae peut être trouvé dans divers habitats tels que le sol, l'eau, les plantes, les animaux et les humains. Elle est souvent présente dans l'intestin humain et animal en tant que partie normale de la flore intestinale. K. pneumoniae est également présente dans l'environnement, y compris dans les égouts, les hôpitaux, les centres de soins et les maisons de retraite. Les souches résistantes aux antibiotiques peuvent survivre pendant de longues périodes dans ces environnements et peuvent être transmises par contact direct ou indirect entre les personnes, les animaux ou les surfaces contaminées [35].

#### II.5.1.c.Pseudomonas aeruginosa :

Pseudomonas aeruginosa est une bactérie Gram-négatif du genre Pseudomonas, que l'on trouve couramment dans l'environnement, notamment dans les sols, les cours d'eau et les plantes, ainsi que dans le tube digestif des humains et des animaux, ainsi que sur la peau. Cette bactérie peut provoquer des infections chez les individus immunodéprimés ou atteints de maladies chroniques telles que la fibrose kystique, les brûlures, les plaies infectées et les infections nosocomiales. En raison de sa résistance à de nombreux antibiotiques et de sa capacité à former des biofilms, P. aeruginosa est considérée comme une menace pour la santé publique [36] (Figure II.22).



**Figure II. 26:** image microscopique de *Pseudomonas aeruginosa*.

#### II.5.1.d. Bacillus subtilis :

*Bacillus subtilis* (**Figure II.23**) est une bactérie à Gram positif du genre *Bacillus*, que l'on retrouve fréquemment dans le sol, l'eau, l'air et les aliments. Cette bactérie est largement utilisée comme probiotique dans l'industrie alimentaire et comme modèle de recherche en microbiologie.

*B. subtilis* est également connue pour sa capacité à former des spores qui la protègent des conditions environnementales défavorables telles que la chaleur, la sécheresse et les produits chimiques. En outre, cette bactérie possède des applications industrielles importantes dans la production d'enzymes, d'antibiotiques, de vitamines et d'additifs alimentaires [37].

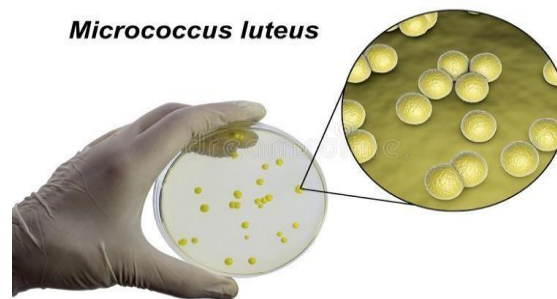


**Figure II. 27:** image microscopique de *Bacillus subtilis*.

### II.5.1.e. Micrococcus luteus :

Microcoques luteus est une bactérie à Gram positif, appartenant au genre Micrococcus. Elle est souvent trouvée dans les sols, les eaux douces et les habitats terrestres secs tels que les déserts.

M. luteus est également présente sur la peau humaine et animale, ainsi que dans les poussières domestiques. Bien que M. luteus soit considérée comme non pathogène, elle peut causer des infections chez les personnes immunodéprimées ou affaiblies. M. luteus est également utilisée comme indicateur de la qualité de l'eau et de la stérilité des dispositifs médicaux, car elle est facile à cultiver et à détecter en laboratoire [38] (Figure II.24).



**Figure II. 28:** image microscopique de Micrococcus luteus.

### II.5.2 .Mode d'opérateur :

L'activité antimicrobienne de trois produits [VBmim<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>][VBmim<sup>+</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et [VBmim<sup>+</sup>, NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>] a été testée selon la méthode décrite dans le Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) [39]. Neuf (9) souches bactériennes de référence ont été utilisées, dont six (6) grams négatifs et trois (3) grams positifs : *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Listeria monocytogenes* (ATCC 15313), *Citrobacter freundii* (ATCC 8090), *Proteus mirabilis* (ATCC 35659), *Bacillus cereus* (ATCC 10876), *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Micrococcus luteus* (ATCC 9341).

L'activité antimicrobienne in vitro des dérivés de V-Cl, V-PF<sub>6</sub> et V-NTF<sub>2</sub> a été évaluée au moyen de la méthode de dilution en gélose selon les directives du Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2012). Un panel de six (6) souches bactériennes de référence ont été utilisé ; *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 700603), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Salmonella typhimurium* (ATCC 13311).

La concentration minimale inhibitrice (CMI) de chaque produit a été déterminée. Des dilutions en série de deux fois ont été préparées, elles ont été dissoutes dans du diméthyl sulfoxyde (DMSO, SIGMA) et allant de 40 à 0,07 mg/mL. 1 mL des solutions pures ou diluées de chaque IL a été ajouté à 19 mL de gélose Mueller-Hinton stérile pour l'activité antibactérienne et complété Mueller-Hinton avec 2 % de glucose et 0,5 µg / mL de bleu de méthylène (pH 7,4) pour l'activité antifongique. Les concentrations finales étaient comprises entre 2 et 0,003 mg/mL. Les suspensions bactériennes ont été fixées à une concentration de 10<sup>8</sup> UFC/mL (0,5 Mc Farland standard) (DO = 0,08-0,1/γ = 625 nm). La gentamicine a été utilisée comme contrôle positif pour l'évaluation antibactérienne. Les boîtes ont été inoculées par spot et incubées à 37°C pendant 24 h. Les CMI ont été prises comme les concentrations les plus faibles du produit inhibant la croissance visible de chaque organisme sur la boîte de gélose. Tous les tests ont été réalisés en double [40].

**II.6.Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons discuté les méthodes et les techniques les plus importantes utilisées dans ce travail.

La première partie concerne la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie RMN et Les différentes techniques d'analyse thermique ATG et DSC. Nous avons découvert que ces techniques sont largement employées en chimie des matériaux pour caractériser les propriétés physiques et chimiques des molécules. Chacune de ces techniques apporte des informations précieuses sur la structure moléculaire, la composition, la stabilité et les propriétés thermiques des composés étudiés. Ces techniques peuvent également être utilisées pour examiner les propriétés des liquides ioniques. Elles permettent une meilleure compréhension les propriétés physico-chimiques et la structure moléculaire des LIs, offrant ainsi la possibilité d'optimiser leur utilisation dans différents domaines.

La deuxième partie présente spécifiquement l'activité antibactérienne de liquide ionique. Certaines recherches ont révélé que certains liquides ioniques présentent une forte activité antibactérienne contre des bactéries pathogènes telles que *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*, et autres. Cependant, il convient de souligner que l'activité antibactérienne peut varier selon la souche bactérienne testée.

**Références :**

- [1] K. Anthony, Burrell Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Prospects, edited by Anthony K. Burrell, 2010.
- [2] J. J. Molina et al, "Imaging Ionic Liquids at the Nanoscale: Recent Advances and Future Directions", in Accounts of Chemical Research, Vol. 49, Issue 9 (2016).
- [3] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy. Method and Applications, VCH, Weinheim, (1995).
- [4] A. B. de Oliveira, F. M. B. Coutinho et I. M. Marrucho, Infrared and Raman spectroscopy of ionic liquids, la revue Chemical Reviews en 2009.
- [5] Z. Omar, K. Ouacel, Synthèse et caractérisation des liquides ioniques à base d'imidazolium, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, P47, 2019.
- [6] M. Belhocine, Thèse de doctorat, Etude thermodynamique de l'adsorption / désorption par des montmorillonites échangées par des cations alcalino-terreux, Université, Djillali Liabes - Sidi Bel Abbes, 2018.
- [7] J. Madejova, H. Palkova, P. Komadel, IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Techniques, Materials and Applications, 41. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 22–71, 2010.
- [8] S. Petit, J. Madejova, Chapter 2.7-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Developments in clay science, 5, 213-231, 2013.
- [9] M. Amraoui, Préparation, caractérisation électriques et cristallographiques de montmorillonites modifiées par liquides ioniques, P51, Université Ibn Khaldoune – Tiaret, 2019.

[10] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ISBN 0-470-85427-8, 2004.

[11] Anne Delille ; Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un bio film de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution, thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy I, 2007.

[12] S.Ran, Y. Zhou, C.Zhao, *Infrared spectroscopy studies of ionic liquids*. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 789-797, 2019.

[13] V. Valtchev, T. Buffeteau, & J. H. Thomassin, *Applications of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the study of ionic liquids*. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 62-77, 2016.

[14] K. R.Seddon , & A. Stark, *Ionic liquids: new horizons for green chemistry*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 2499-2506, 2002.

[15] M. Taqiyeddine, « Etude et caractérisation d'électrolytes à base de liquide ioniques dicationiques. », Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

[16] N.BOUCIF, *Etude expérimentale et théorique des propriétés vibrationnelles et*

*diélectriques du 1-éthyle-3-méthylimidazolium-thiocyanate*, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2021.

[17] M. Moskowitz "Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials", Springer Science & Business Media, 2005.

[18] F. Rouessac, A. Rouessac « *Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus* » 4ème Ed.; Dunod, Paris, 1998.

[19] N.Moussa, « *Etude par spectroscopie FT-IR des phénomènes d'adsorption* », Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, P26-27, 2012.

- [20] M. Goldman, Histoire de la RMN : autour de ses premiers acteurs... et après, l'actualité chimique - n° 273, P 57-60, Mars 2004.
- [21] Dominique Gennet, « Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) », Culture Sciences-Chimie, 2002.
- [22] A. Abragam, « The principals of nuclear magnetism », Oxford university press, London, 1961.
- [23] C.P. Slichter, « Principals of magnetic resonance », Springer Verlag, Berlin, 1978.
- [24] H. Mahdane, N. Medjahed, « Synthèse et caractérisation des liquides ioniques dicationiques », P41-42, Université Ibn Khaldoune – Tiaret, 2019.
- [25] Ph. Goyer, « La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) », Bulletin de l'union des physiciens, Vol 91 - Juin 1997.
- [26] C. Badouard, "Développement et caractérisation d'un nouveau matériau biosourcé à base d'aigues". Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), Université de Reims Champagne Ardenne, 2020.
- [27] <http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/chapitre16RMN1314cours.pdf>.
- [28] G. Schwedt, dans Atlas de poche des méthodes d'analyse, Médecine-Sciences, Edition Flammarion, 1993.
- [29] F. Rouessac, Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris, 1994.
- [30] A. S. Vince, « Etat de l'Art des Méthodes Expérimentales d'Analyse de Risque de l'Emballage Thermique », Institut National de l'environnement industriel et des risques, 2000.
- [31] Y. Chaker, Synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques et de poly (liquides ioniques) à base d'imidazolium, Université Mohamed Boudiaf – ORAN, 2017.



- [32] Kumar, A., Venkatesu, P., & Palaniappan, S. Antibacterial activity of ionic liquids and their interaction with DNA-an insight from spectroscopic studies., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 166, 72-82,2017.
- [33]H. Dong, J.Wang et J. Cai. Antimicrobial activities and mechanisms of ionic liquids.RSC Advances, 9(4), 1735-1750, 2019.
- [34] Ma, S.; Ma, S. The Development of FtsZ Inhibitors as Potential Antibacterial Agents. *ChemMedChem*, 7,1161–1172,2012.
- [35]F. Bensatallah, Effet antibactérien d'un liquide ionique sur staphylococcus aureus et Escherichia coli, Université Ibn Khaldoune –Tiaret, 2019.
- [36] R .Dadi, Thèse de Doctorat « Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne », l'Université Paris 13, 2019.
- [37] B.Li, Y. Zhao, C. Liu, Z .Chen et D. Zhou, “Molecular pathogenesis of KlebsiellaPneumoniae ”, *Journal Future Microbiology*,9(9), 1071–1081,2014.
- [38] Podschun R, Ullmann U. Klebsiella spp. As nosocomial pathogens: epidemiology, Taxonomy, typing methods, and pathogenicity factors. *Clin. Microbiol. Rev.* 11(4), 589–603 1998.
- [39] JL. Ramos (ed.): *Pseudomonas*. Heidelberg: Springer; 1–7;2004.
- [40] AM .Earl, R.Losick, R.Kolter, « Écologie et génomique de Bacillus subtilis », journal de NIH Public Access Author Manuscript, *Trends Microbiol.* June 2008.
- [41] G.Miltiadous , M.Elisaf, “Native valve endocarditis due to Micrococcus luteus: a case report and review of the literature” , *Journal of medical case reports–Springer*, 1-3, 2011.
- [42] Clinical and Laboratory Standards Institute. *Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically*, 9th ed.; approved standard M07- A9. Clinical and laboratory standards institute: Wayne, PA,2012.
- [43] M. Belhocine, R. Bourzami, F. Dergal, L. Ouksel , A. Ammari, Z. Benladghem, A. Haouzi, S. Bouktab. “Physical, chemical and antibacterial properties of 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium chloride ionic liquid: Experimental and ab-initioanalysis”, *Journal of Molecular Structure*1271 (2023) 133955Elsevier, 2022.

*Chapitre III :*  
*Résultats*  
*Et discussion*



### III.1.Introduction :

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique associé à un anion organique ou inorganique. En générale, la synthèse des liquides ioniques est réalisée en deux étapes :

- La première est une réaction de quaternarisation.
- La seconde correspond à une réaction d'échange d'anions.

Ce chapitre est consacré pour la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les résultats d'analyse utilisées. Nous avons préparé trois différents liquides ioniques [VBmim-Cl] [VBmim-PF<sub>6</sub>] et [VBmim-NTF<sub>2</sub>]. Ce chapitre est divisé en deux parties :

- La 1<sup>ère</sup> partie décrit les synthèses réalisées au sein du laboratoire pour obtenir les différents liquides ioniques.
- La 2<sup>ème</sup> partie représente les différents résultats obtenus avec discussions.

### III.2.Produits utilisés :

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisés les produit récapitulées dans le (Tableau III.1) (Figure III.1).

**Tableau III. 1:** les produits utilisés au cours de ce travail.

Produits	Formule brute	Caractéristique
1-méthyl imidazole	$C_4H_6N_2$	M= 82,10g/mol D=1,03g/ml T <sub>eb</sub> =198°C
4-Vinylbenzylchloride (4chlorométhyl styrene)	$C_9H_9Cl$	M=152.62g/mol D= 1,083g/ml T <sub>eb</sub> =229 ° C
Acétonitrile	$C_2H_3N$	M=41,05g/mol D=0,79g/cm <sup>3</sup> T <sub>eb</sub> =81-83°C
Potassium hexafluorrophosphate	$F_6KP$	M= 184,0625 g/mol D= 2,75 g/cm <sup>3</sup>
Bis (Trifluorométhane) Sulfonamide lithium salt	$C_2F_6LiNO_4S_2$	M=287,09g/mol D=1,334g/cm <sup>3</sup>
Diethyl éther	$(CH_3CH_2)_2O$	M=74,123g/mol D=0,7134g/cm <sup>3</sup> miscible avec le benzène, le chloroforme, soluble dans leHClcc, l'acétone, très soluble dans l'éthanol
Acétone	$C_3H_6O$	M=58,07g/mol T <sub>eb</sub> = 56.05°C Miscible avec l'eau, l'éthanol, les esters, le benzène, la plupart des huiles
Dimethyl sulfoxide	$C_2H_6OS$	M= 78,13 g/mol D= 1,1 g/cm <sup>3</sup> T <sub>eb</sub> = 189 ° C

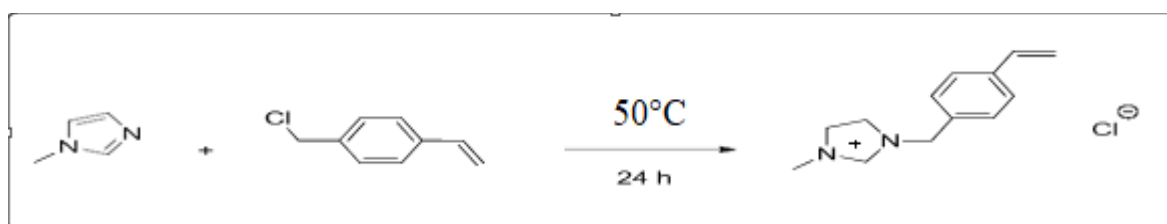


**Figure III. 1:** les produits utilisés dans ce travail.

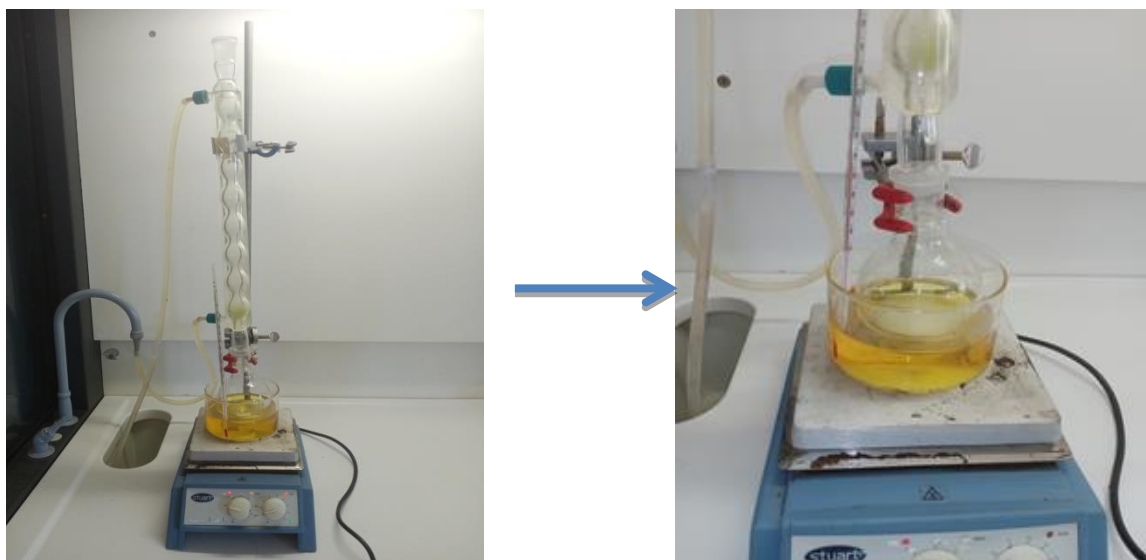
### III.3. Réaction de quaternarisation:

#### III.3.a.Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBmim-Cl]).

Dans un ballon, on met un mélange équimolaire de chlorométhyl styrène (3ml) et de 1-méthylimidazol (1,6ml) et 30ml de solvant (acétonitril) sous vive agitation magnétique à 50 °C pendant 24h (**Figure III.2; Figure III.3**). Ensuite, le mélange est porté dans Rotavapor pour éliminer le solvant (**Figure III.4**). Une fois la réaction terminée, le [VBmim-Cl] est lavé avec diéthyl éther (5×30ml), puis séché à pression atmosphérique pour éliminer toute trace de solvant. On obtient un liquide visqueux jaune clair (**Figure III.5**).



**Figure III. 2:** Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBmim-Cl]).



**Figure III. 3:** Montage de la synthèse [VBmim-Cl].



**Figure III. 4:** Purification de [VBmim-Cl].

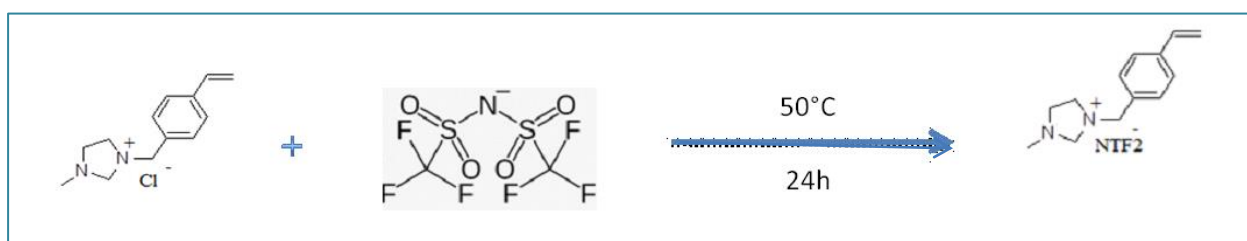


**Figure III. 5:** Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium [VBmim-Cl].

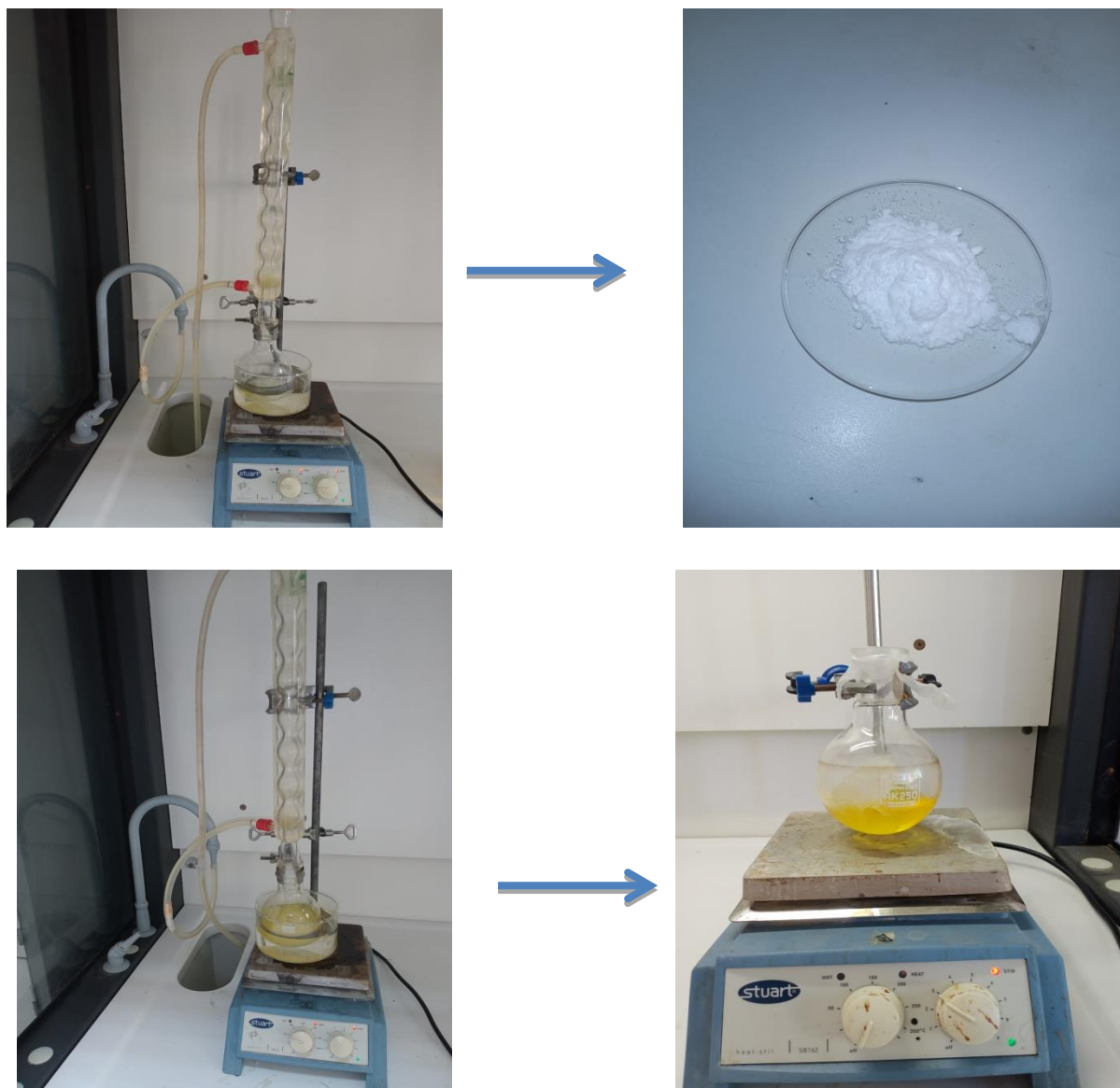
### III.4.Réaction d'échange d'anions :

#### III.4.a.Synthèse de bis (trifluorométhyl sulfonyl) imide de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium ( [VBmim-NTF<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) :

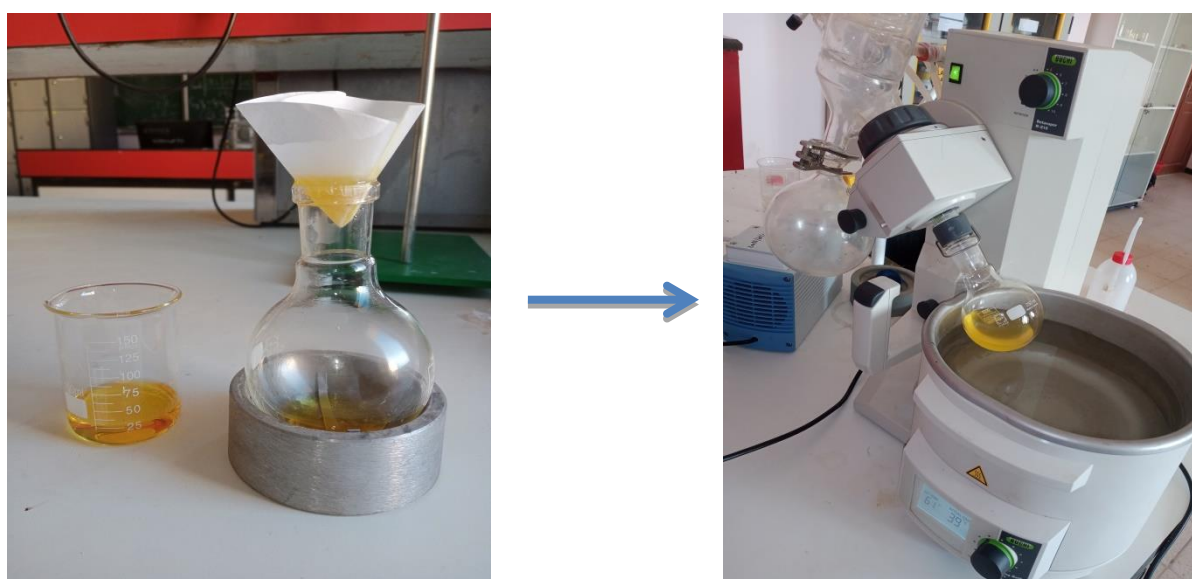
Dans un ballon, on met un mélange équimolaire de VBmim-Cl (4,63 g) et 5,45g de LiNTF<sub>2</sub> dans 35ml d'acétonitrile à 50°C pendant 24h sous vive agitation magnétique (**Figure III.6; Figure III.7**). Une fois la réaction est terminée, le produit est laissé refroidir à température ambiante, puis filtré pour éliminer le sel (LiCl). Ensuite, le filtrat ([VBmim-NTF<sub>2</sub>]) est met dans le Rotavape pour éliminer le solvant (**Figure III.8**). Le brut réactionnel est lavé avec diéthyl éther (5×30ml), ensuite séché à pression atmosphérique pour éliminer toute trace de solvant. On obtient un liquide visqueux orange (**Figure III.9**).



**Figure III. 6:** Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBmim-NTF<sub>2</sub>]).



**Figure III. 7 :**Montage de la synthèse [VBmim-NTF<sub>2</sub>].







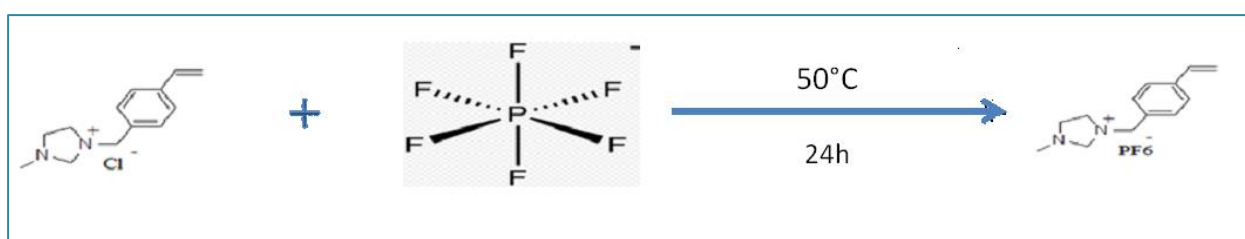
**Figure III. 8:** Lavage et purification de ([VBmim-NTF<sub>2</sub>]).



**Figure III. 9:** 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium bis (trifluorométhyl sulfonyl) imide ([VBmim-NTF<sub>2</sub>]).

### III.4.b.Synthèse de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium hexafluorophosphate([VBmim-PF<sub>6</sub>])

Dans un ballon, on met un mélange équimolaire de VBmim-Cl (4,63 g) et 3,47g de KPF<sub>6</sub> dans 35ml d'acétonitrile à 50°C pendant 24h sous vive agitation magnétique (**Figure III.10**; **Figure III.11**). Une fois la réaction est terminée, le produit est laissé refroidir à température ambiante, puis filtré pour éliminer le sel (KCl). Ensuite, le filtrat ([VBmim-PF<sub>6</sub>]) est met dans le Rotavape pour éliminer le solvant (**Figure III.12**). Le brut réactionnel est lavé avec diéthyl éther (5×30ml), ensuite séché à pression atmosphérique pour éliminer toute trace de solvant. On obtient un liquide visqueux blanc (**Figure III.13**).



**Figure III. 10:**Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBmim-PF<sub>6</sub>]).





**Figure III. 11:** Montage de la synthèse [VBmim-PF<sub>6</sub>].





**Figure III. 12:** Lavage et purification de [VBmim-PF<sub>6</sub>].



**Figure III. 13:** 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium hexafluorophosphate  
[VBmim-PF<sub>6</sub>].

### III.4. Résultats et discussion :

#### III.4.1. Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La première étape intéressante après une synthèse organique, c'est la confirmation de la structure moléculaire par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les mesures ont été faites à l'université de Paderborn, Département de chimie, Allemagne.

##### III.4.1.a. 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium chloride [VBmim-Cl]:

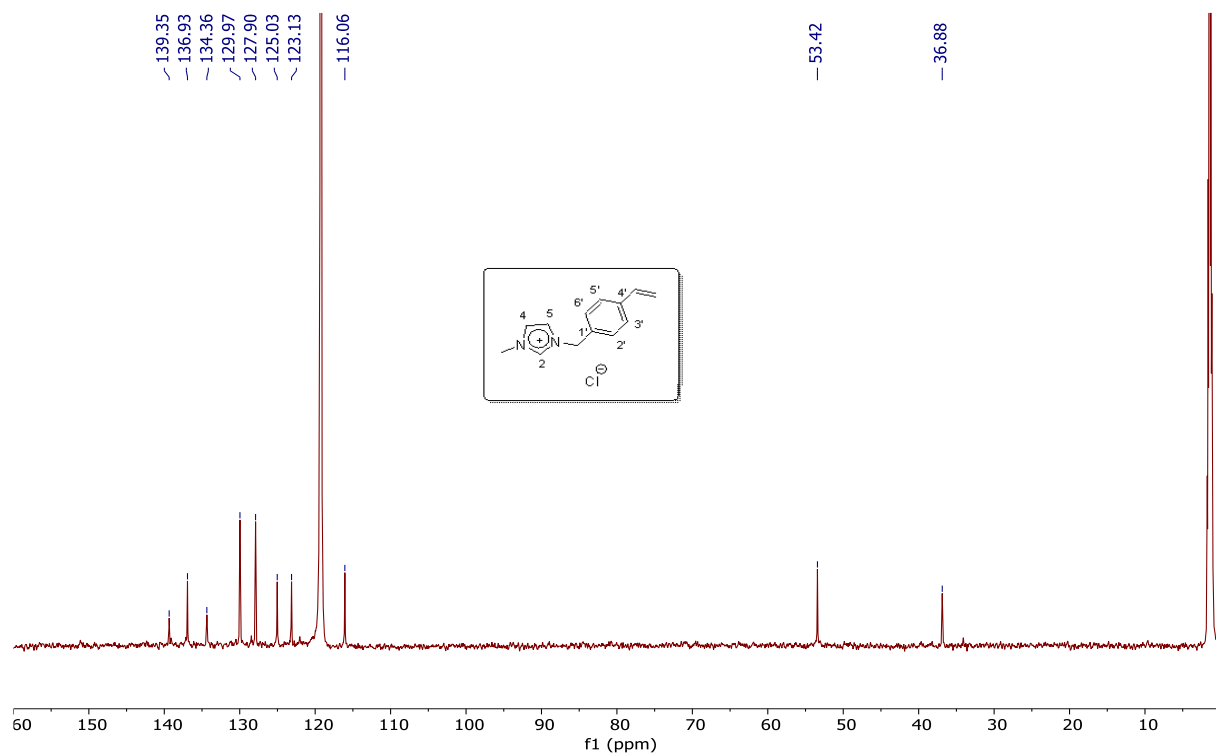
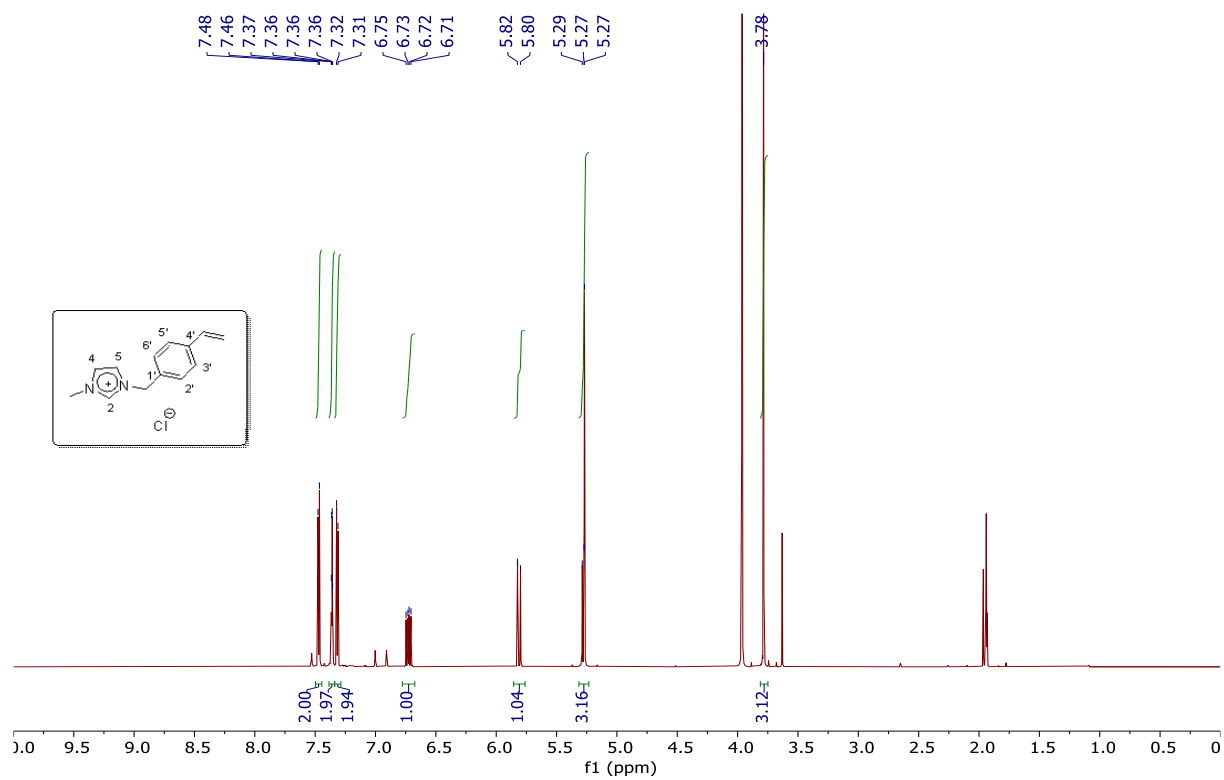
Le [VBmim-Cl] a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ . Nos résultats confirment bien la structure moléculaire de ce liquide (voir **Figure III. 14**).

##### $^1\text{H}$ NMR (700 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :

$\delta$  = 7.48 (d, 2H, Ar-H ); 7.37 (t, 1H, H-4 ou H-5); 7.36 (t, 1H, H-4 ou H-5); 7.31 (d, 2H, Ar-H); 6.73 (dd, 1H vinyl,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.81 (d, 1H vinyl,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.28 (d, 1H vinyl,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.27 (s, 2H benzyl,  $\text{NCH}_2$ ); 3.78 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ) (**Figure III. 14**).

##### $^{13}\text{C}$ NMR (700 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):

$\delta$  = 139.35 (C-2), 136.93 (vinyl,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , C-4'), 134.36 (C-1'), 129.97 (C-2', C-6'), 127.90 (C-3', C-5'), 125.03, 123.13 (C-4, C-5); 116.06 (vinyl,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 53.42 (benzyl,  $\text{NCH}_2$ ), 36.88 ( $\text{NCH}_3$ ) (**Figure III. 14**).



**Figure III. 14:** Spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de [VBmim-Cl].

### III.4.1.b. 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium hexafluoro-phosphate

#### [VBmim-PF<sub>6</sub>]:

Le [VBmim-PF<sub>6</sub>] est caractérisé par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F et <sup>31</sup>P. Notre résultats confirment bien la structure moléculaire de ce liquide (voir **Figure III. 15**).

#### **<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta$  = 8.99 (s, 1H, H-2); 7.50 (d, 2H, Ar-H); 7.41 (t, 1H, H-4 ou H-5); 7.38 (d, 2H, Ar-H); 7.36 (t, 1H, H-4 ou H-5); 6.76 (dd, 1H vinyl, CH=CH<sub>2</sub>); 5.84 (d, 1H vinyl, CH=CH<sub>2</sub>); 5.36 (s, 2H benzyl, NCH<sub>2</sub>); 5.30 (d, 1H vinyl, CH=CH<sub>2</sub>); 3.83 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>) (**Figure III. 15**).

#### **<sup>13</sup>C NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta$  = 139.45 (C-2), 137.64 (vinyl, CH=CH<sub>2</sub>), 137.02 (C-4'), 134.58 (C-1'), 130.03 (C-2', C-6'), 127.88 (C-3', C-5'), 124.98, 123.25 (C-4, C-5), 115.90 (vinyl, CH=CH<sub>2</sub>), 53.38 (benzyl, NCH<sub>2</sub>), 37.00 (NCH<sub>3</sub>) (**Figure III. 15**).

#### **<sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>CN):**

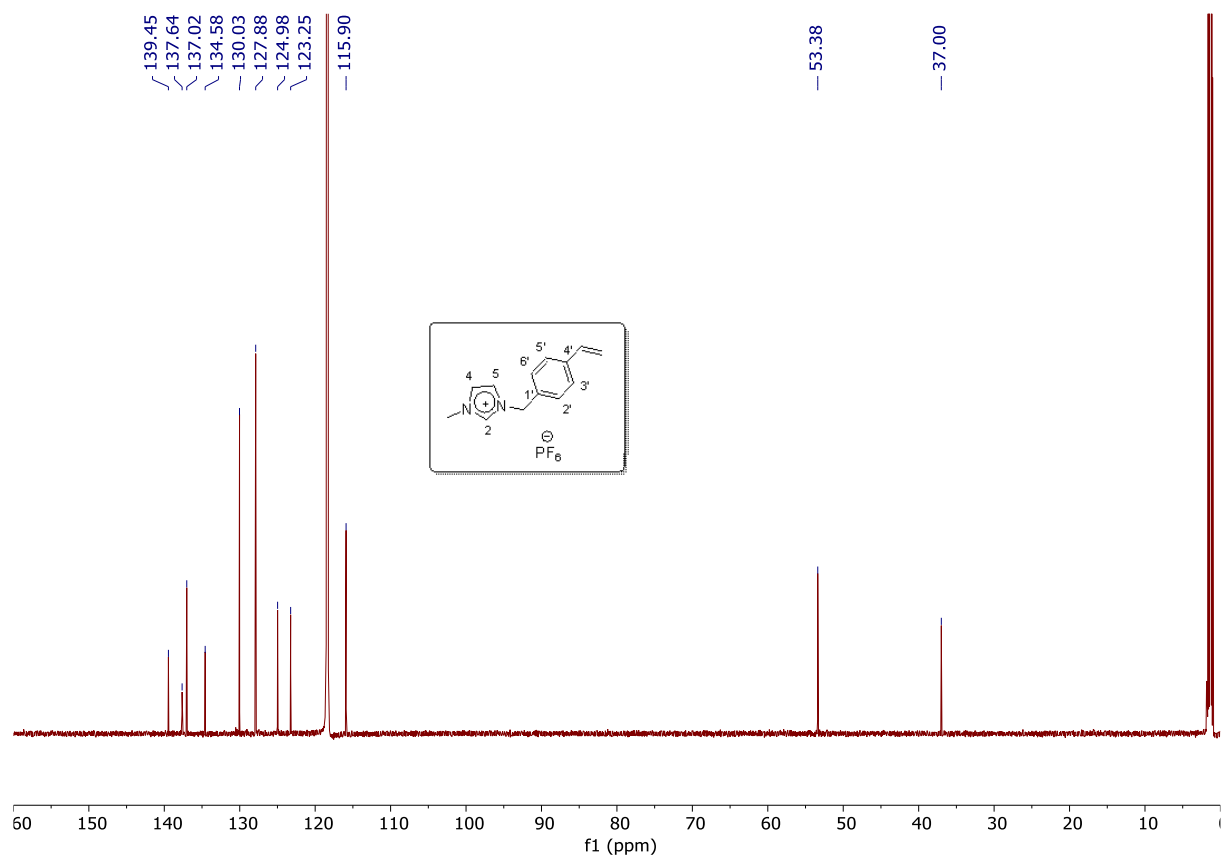
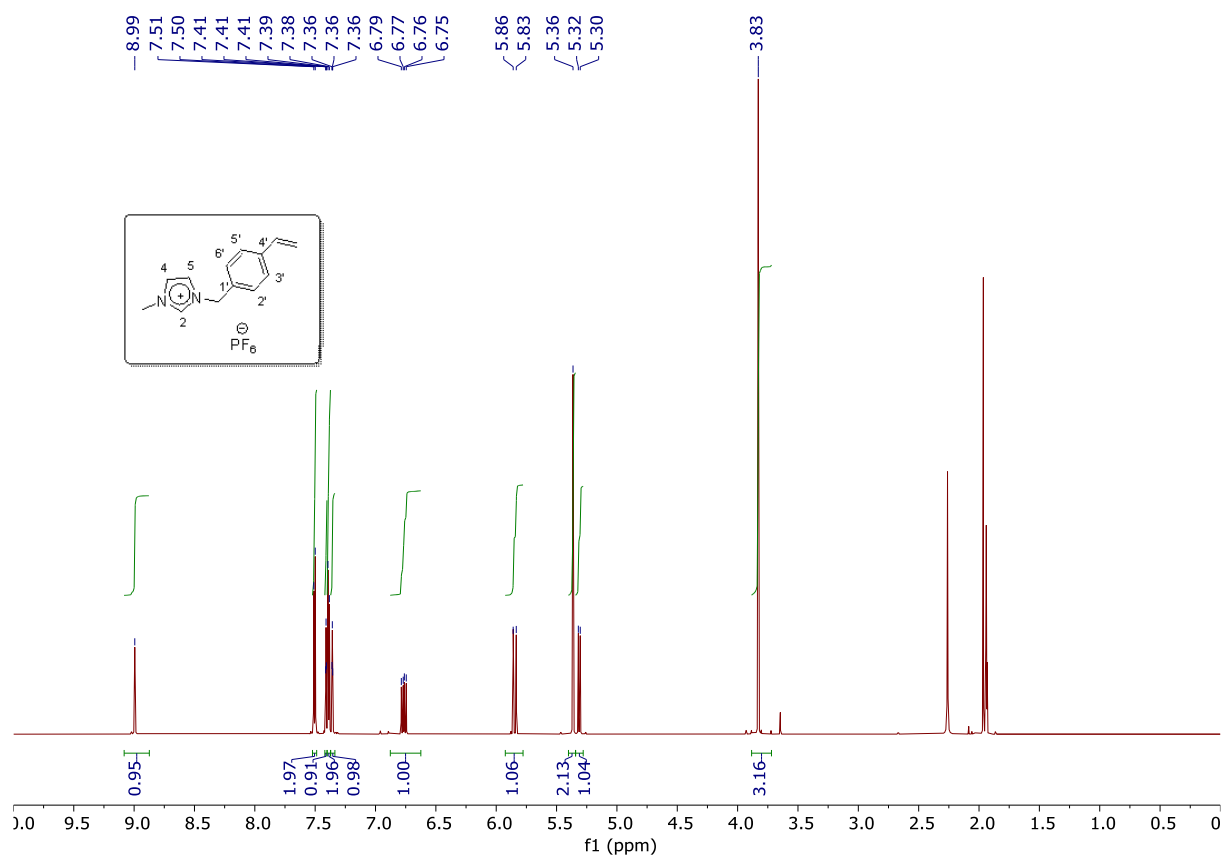
$\delta$  = -72.34, -73.41 (d, PF<sub>6</sub>).

Le spectre RMN <sup>19</sup>F contient de doublet (d) compris entre  $\delta$ = - 72,34 et - 73,41 ppm qui a confirmé le couplage de six atomes de fluor avec un atome de phosphore [**1, 2**].

#### **<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>3</sub>CN) :**

$\delta$  = -137.14, -139.36, 142.12, 144.61, 147.10, 149.60, 152.09 (sept, PF<sub>6</sub>).

Le spectre RMN <sup>31</sup>P du [VBmim-PF<sub>6</sub>] synthétisé présente un sextuplé (multiplet, m) entre - 137 et 153 ppm confirmant la présence de l'atome de phosphore couplé à six atomes de fluore [**1, 2**].



**Figure III. 15:** Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de [VBmim-PF<sub>6</sub>].



### III.4.1.c. 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide [VBmim-NTF<sub>2</sub>]:

Le [VBmim-NTF<sub>2</sub>] est caractérisé par RMN <sup>1</sup>H , <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F et <sup>15</sup>N. Notre résultats confirment aussi bien la structure moléculaire de notre échantillon (voir **Figure III. 16**).

#### **<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN) :**

$\delta$  = 9.15 (s, 1H, H-2); 7.50 (d, 2H, Ar-H ); 7.43 (t, 1H, H-4 ou H-5); 7.41 (d, 2H, Ar-H ); 7.37 (t, 1H, H-4 ou H-5); 6.76 (dd, 1H vinyl, CH=CH<sub>2</sub>); 5.84 (d, 1H vinyl, CH=CH<sub>2</sub>); 5.40 (s, 2H benzyl, NCH<sub>2</sub>); 5.30 (d, 1H vinyl, CH=CH<sub>2</sub>); 3.84 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>) (**Figure III. 16**).

#### **<sup>13</sup>C NMR (700 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

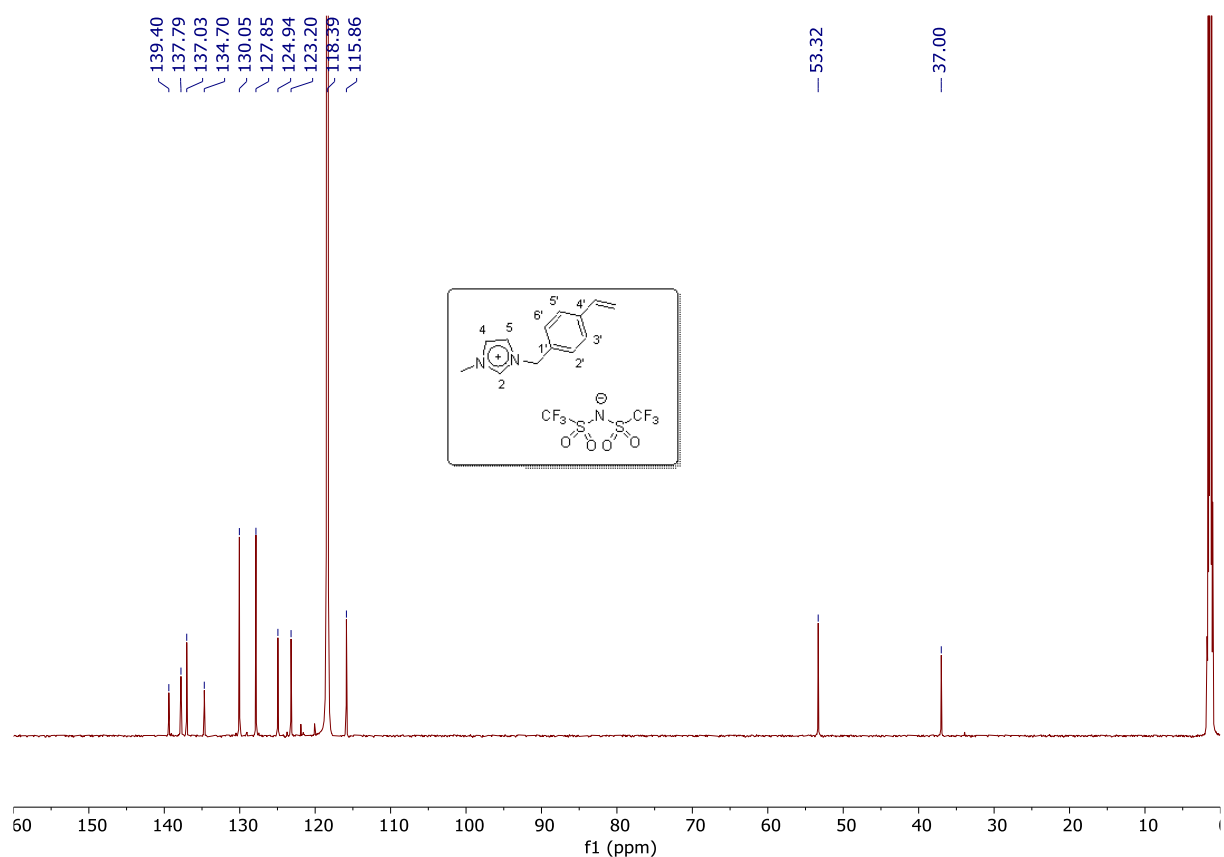
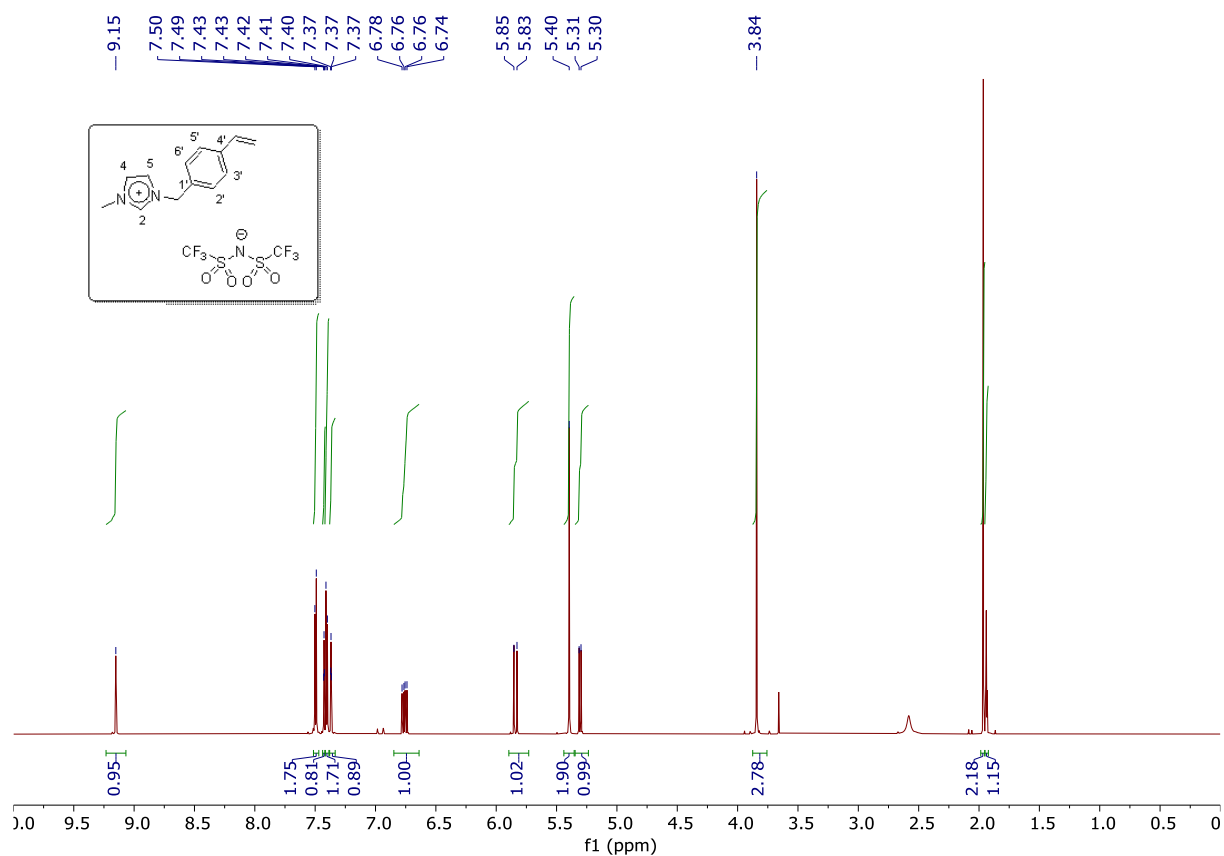
$\delta$  = 139.40 (C-2), 137.79 (vinyl, CH=CH<sub>2</sub>), 137.03 (C-4'), 134.70 (C-1'), 130.05 (C-2', C-6'), 127.85 (C-3', C-5'), 124.94, 123.20 (C-4, C-5), 118.39 (CF<sub>3</sub>); 115.86 (vinyl, CH=CH<sub>2</sub>), 53.32 (benzyl, NCH<sub>2</sub>), 37.00 (NCH<sub>3</sub>) (**Figure III. 16**).

#### **<sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>CN):**

Le spectre de RMN<sup>19</sup>F pour le [VBMIM-NTF<sub>2</sub>] révèle un singulet à  $\delta$  = -80,18 ppm [**1, 2**].

#### **<sup>15</sup>N NMR (CD<sub>3</sub>CN):**

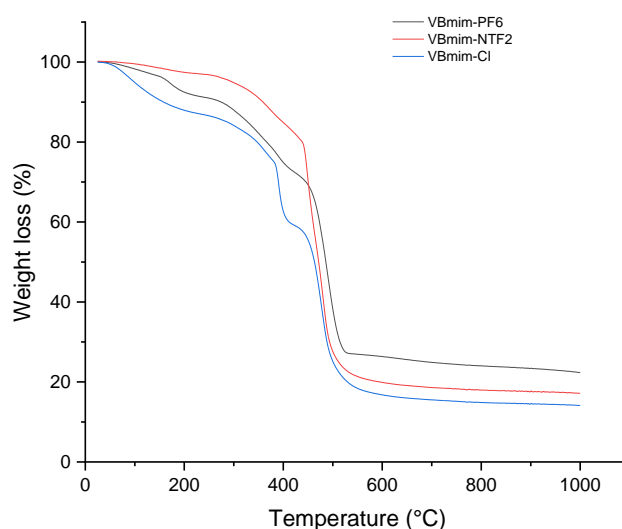
$\delta$  = 244.40, 183.94, 171.62 (t, NTf<sub>2</sub>).



**Figure III. 16:** Spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de [VBmim-NTF<sub>2</sub>].

### III.4.2. Caractérisation par analyse thermique gravimétrique (ATG) :

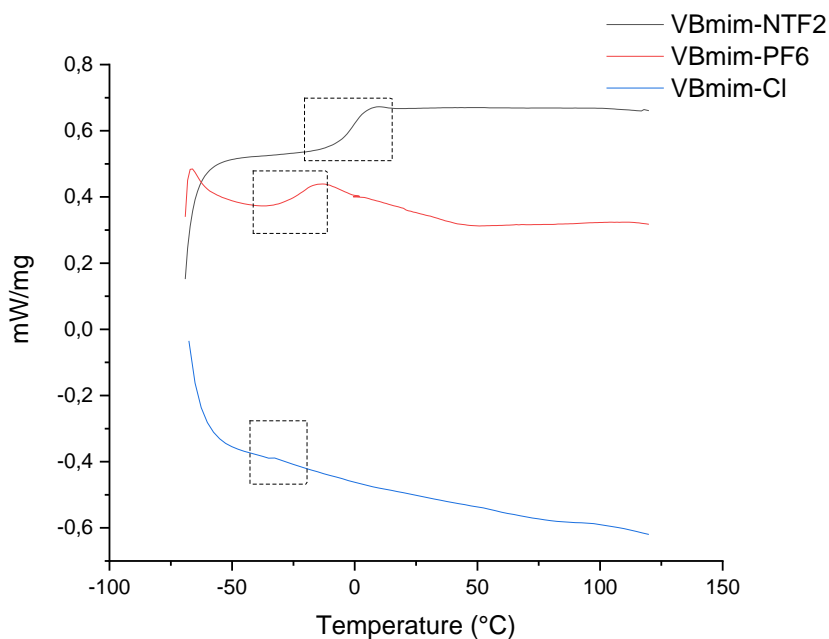
La **Figure III. 17** suivante montre les thermogrammes des trois composés VBmim-PF<sub>6</sub>, VBmim-NTF<sub>2</sub> et VBmim-Cl. Nous remarquons une perte de masse due au dégagement de l'eau entre 25 et 180°C. Cette étape est suivie de deux étapes de dégradation pour les trois composés. Pour le premier composé VBmim-Cl, la deuxième étape de décomposition commence donc entre 200 et 410°C, la troisième étape entre 410°C et 600°C. Ces dégradations sont améliorées pour les deux autres composés VBmim-PF<sub>6</sub> et VBmim-NTF<sub>2</sub> où nous remarquons une augmentation de la fin de décomposition de chaque étape qui passe de 410 à 425°C pour VBmim-PF<sub>6</sub> et 470°C pour VBmim-NTF<sub>2</sub>. Ce qui confirme que la nature de l'anion améliore la dégradation du composé. La forme des thermogrammes et l'effet de l'anion sur les températures de décomposition montre que les trois liquides ioniques ont une tendance à se décomposer et non pas à s'évaporer. [2, 3].



**Figure III. 17:** Thermogramme ATG de VBmim-PF<sub>6</sub> (noir), VBmim-NTF<sub>2</sub> (rouge) et VBmim-Cl (bleu).

### III.4.3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La **Figure III.18** montre les thermogrammes DSC des trois composés VBmim-PF<sub>6</sub>, VBmim-NTF<sub>2</sub> et VBmim-Cl. On remarque que, la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) a été détectée pour les trois liquides ioniques, elle est de ~ -34°C pour le VBmim-Cl, de ~ -22°C pour le VBmim-PF<sub>6</sub> et de ~ -15°C pour VBmim-NTF<sub>2</sub>. Donc, on peut conclure que la nature de l'anion influence significativement sur la valeur T<sub>g</sub>.



**Figure III. 18:** Thermogramme DSC de VBmim-PF<sub>6</sub> (rouge), VBmim-NTF<sub>2</sub> (noir) et VBmim-Cl (bleu).

### III.5. Activité antimicrobienne :

L'effet antimicrobien des trois composés étudiés a été évalué en déterminant la concentration minimale inhibitrice (CMI) à laquelle aucune formation de colonies n'a été observée sur les boîtes après 24 h d'incubation. Les résultats sont résumés dans le **Tableau III. 2**.

**Tableau III. 2:** Activité antimicrobienne exprimée en CMI ( $\mu\text{g/mL}$ ) de V-Cl, V-PF<sub>6</sub> et V-NTF<sub>2</sub>.

Souches de références	CMI ( $\mu\text{g/mL}$ )			
	V-Cl	V-NTF <sub>2</sub>	V-PF <sub>6</sub>	Gentamicine
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	1000	500	1000	0.5
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603	2000	2000	2000	8
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	2000	2000	2000	0.5
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	2000	2000	2000	0.65
<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 13311	2000	2000	2000	0.5
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	2000	1000	2000	0.5

Pour l'activité antibactérienne, les valeurs résultantes ont montré qu'*Escherichia coli* ATCC 8739 était la souche la plus sensible avec une CMI de 500  $\mu\text{g/mL}$  avec le V-NTF<sub>2</sub> et de 1000  $\mu\text{g/mL}$  avec le V-Cl et le V-PF<sub>6</sub>. Cependant, le V-NTF<sub>2</sub> a enregistré une CMI de 1000  $\mu\text{g/mL}$  contre la souche *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. En revanche, les trois produits ont montré des résultats similaires contre le reste des souches avec des CMI de 2000  $\mu\text{g/mL}$ . Ces résultats montrent que le V-NTF<sub>2</sub> était le composé le plus efficace, cela est dû à la différence de structure et à la présence de certains groupes chimiques dans les trois composés. Dans ce contexte, Edwards-Jones et al [5]. Ont rapporté que l'action synergique entre les différents groupes chimiques constituant la molécule est extrêmement importante pour l'effet antimicrobien. De plus, Ces valeurs sont encourageantes mais restent supérieures à celles trouvées pour la gentamicine. Dans ce contexte, les qualités intrinsèques et la nature hautement modulée des liquides ioniques offrent un potentiel antimicrobien pour ces composés [6].

En effet, la résistance bactérienne contre les trois liquides ioniques étudiées semble résulter des propriétés de la membrane externe des bactéries et de la présence de mécanismes d'efflux et d'inhibition dépendants des porines [7]. Or, cette résistance se traduit par de multiples facteurs affectant non seulement les LI mais aussi les antibiotiques utilisés pour le traitement des infections [8]. Au contraire, avec la sélection appropriée du cation organique, il est possible d'ajuster d'importantes variations biologiques dans leurs propriétés antibactériennes [9]. De plus, des études antérieures ont montré que les liquides ioniques exercent des activités antimicrobiennes [10-11-12-13]. En fait, Croitoru et Roata [14] ont

signalé que le choix des anions influence grandement l'activité antimicrobienne des liquides ioniques.

Les résultats de l'étude actuelle indiquent clairement un rôle prometteur potentiel des IL en tant que médicaments antimicrobiens, en particulier contre les souches bactériennes résistantes. Il est supposé que la molécule de fluide ionique pourrait remplacer, à l'avenir, certains médicaments antimicrobiens utilisés pour lutter contre les micro-organismes pathogènes [15]. À côté de cela, les ILs sont maintenant de plus en plus étudiés en tant qu'amplificateurs chimiques pour perturber les membranes cellulaires dans le but d'améliorer le transport trans-cellulaire et para-cellulaire des médicaments [16]. Ils ont été conçus pour favoriser la dissolution des médicaments peu solubles et perturber les barrières physiologiques pour transporter les médicaments vers les sites ciblés [17]. De plus, il est suggéré que la combinaison appropriée du contre-ion et du médicament spécifique peut influencer la classification finale des médicaments biopharmaceutiques, le comportement de toxicité et de biodégradabilité, la solubilité dans l'eau, la perméabilité ainsi que leur processus de formulation de médicament et peut modifier certaines propriétés biologiques [18-9].

### III.6. Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons vu des exemples de synthèse de liquides ioniques à base d'imidazolium avec mention du mode de travail, Nous avons noté que de nombreux liquides ioniques ne peuvent être synthétisés avec des propriétés caractéristiques qu'en changeant d'anions. Nous avons réussi à préparer un liquide ionique ainsi de l'échangé avec différents anions (VBmim-Cl, VBmim-NTF<sub>2</sub> et VBmim-PF<sub>6</sub>).

Nous avons caractérisés nos échantillons par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P et <sup>15</sup>N pour bien confirmer leurs structures moléculaires. Aussi on a pu confirmer la présence des bandes caractéristiques de nos trois échantillons par Les spectres FTIR-ATR.

L'analyse ATG et DSC évèle que la nature du l'anion améliore la dégradation de liquide ionique et influe significativement sur la valeur de la température de transition vitreuse (Tg). Les tests antibactériens montrent que le V-NTF<sub>2</sub> était le composé le plus efficace, par rapport aux autres anions qui confirme l'effet de l'anion sur la propriété antibactérienne de liquide ionique.

**Références :**

- [1] M. Boumediene, B. Haddad, A. Paolone, M.A. Assenine, D.Villemin, M. Rahmouni, S. Bresson, Synthesis, conformational studies, vibrational spectra and thermal properties, of new 1,4-(phenylenebis(methylene) bis(methyl-imidazolium) ionic liquids, *J. Mol. Struct.* 1220 (2020) 128731.
- [2] M. Boumediene, B. Haddad, A. Paolone, M. Draï, D.Villemin, M. Rahmouni, S. Bresson, O. Abbas, Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids, *J. Mol. Struct.* 1186 (2019) 68–79.
- [3] Brunetti, B., Ciccio, A., Gigli, G., Lapi, A., Simonetti, G., Toto, E., & Vecchio Cipriotti, S. (2023). Evaporation/Decomposition Behavior of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride (BmimCL) Investigated through Effusion and Thermal Analysis Techniques. *Thermo*, 3(2), 248-259.
- [4] 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.
- [5] Edwards-Jones, V., Buck, R., Shawcross, S. G., Dawson, M. M., & Dunn, K. (2004). The effect of essential oils on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* using a dressing model. *Burns*, 30(8), 772-777. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2004.06.006>.
- [6] Palumbo, O., Cimini, A., Trequattrini, F., Brubach, J. B., Roy, P., & Paolone, A. (2020). The infrared spectra of protic ionic liquids: Performances of different computational models to predict hydrogen bonds and conformational evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(14), 7497-7506. <https://doi.org/10.1039/d0cp00907e>.
- [7] Longbottom, C. J., Carson, C. F., Hammer, K. A., Mee, B. J., & Riley, T. V. (2004). Tolerance of *Pseudomonas aeruginosa* to *Melaleuca alternifolia* (tea tree) oil associated with the outer membrane and energy-dependent cellular processes. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54(2), 386-392. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh359>.
- [8] Forero Doria, O., Castro, R., Gutierrez, M., Gonzalez Valenzuela, D., Santos, L., Ramirez, D., & Guzman, L. (2018). Novel alkylimidazolium ionic liquids as an antibacterial alternative to pathogens of the skin and soft tissue infections. *Molecules*, 23(9), 2354. <https://doi.org/10.3390/molecules23092354>.



[9] Ferraz, R., Teixeira, V., Rodrigues, D., Fernandes, R., Prudêncio, C., Noronha, J. P., ... & Branco, L. C. (2014). Antibacterial activity of Ionic Liquids based on ampicillin against resistant bacteria. *RSC Advances*, 4(9), 4301-4307.

<https://doi.org/10.1039/c3ra44286a>.

[10] Chang, L., Wang, J., Tong, C., Zhao, L., & Liu, X. (2016). Comparison of antimicrobial activities of polyacrylonitrile fibers modified with quaternary phosphonium salt having different alkyl chain lengths. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(29).

<https://doi.org/10.1002/APP.43689>.

[11] Croitoru, C., Varodi, A. M., Timar, M. C., Roata, I. C., Stanciu, E. M., & Pascu, A. (2018). Wood-plastic composites based on HDPE and ionic liquid additives. *Journal of Materials Science*, 53(6), 4132–4143. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1826-7>.

[12] Li, Q., Hu, Y., & Zhang, B. (2022). Phosphonium-based ionic liquids as antifungal agents for conservation of heritage sandstone. *RSC Advances*, 12(4), 1922–1931.

<https://doi.org/10.1039/d1ra09169g>.

[13] Ventura, S. P. M., de Barros, R. L. F., Sintra, T., Soares, C. M. F., Lima, Á. S., & Coutinho, J. A. P. (2012). Simple screening method to identify toxic/non-toxic ionic liquids: Agar diffusion test adaptation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 83, 55–62.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.06.002>.

[14] Croitoru, C., & Roata, I. C. (2020). Ionic liquids as antifungal agents for wood preservation. *Molecules*, 25(18). <https://doi.org/10.3390/molecules25184289>.

[15] Belhocine, M., Bourzami, R., Dergal, F., Ouksel, L., Ammari, A., Benladghem, Z., ... & 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>.

[16] Monti, D., Egiziano, E., Burgalassi, S., Chetoni, P., Chiappe, C., Sanzone, A., & Tampucci, S. (2017). Ionic liquids as potential enhancers for transdermal drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 516(1-2), 45-51.

<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.11.020>.

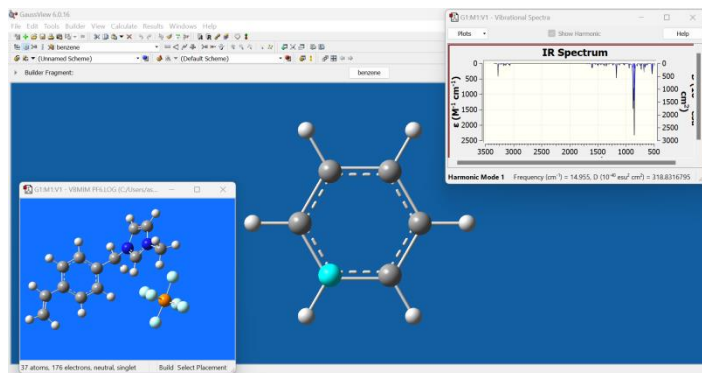
[17] Agatemor, C., Ibsen, K. N., Tanner, E. E., & Mitragotri, S. (2018). Ionic liquids for addressing unmet needs in healthcare. *Bioengineering & Translational Medicine*, 3(1), 7-25.

<https://doi.org/10.1002/btm2.10083>.

[18] Amidon, G. L., Lennernäs, H., Shah, V. P., & Crison, J. R. (1995). A theoretical basis for a biopharmaceutic drug classification: the correlation of in vitro drug product dissolution and in vivo bioavailability. *Pharmaceutical research*, 12(3), 413-420.

<https://doi.org/10.1023/A:1016212804288>.

*Chapitre IV :*  
*Etude théorique*  
*De*  
*Liquide ionique*



### IV.1.Introduction :

Grâce aux avancées significatives des technologies informatiques au cours des dernières années, notamment l'amélioration des capacités des ordinateurs et la mise à disposition de logiciels spécialisés, la chimie a pu bénéficier d'outils performants dédiés à la modélisation moléculaire, permettant ainsi une représentation plus précise des molécules[1].

De nos jours, il est devenu essentiel, voire indispensable, de permettre à une représentation tridimensionnelle physique et à une compréhension approfondie de certains concepts en chimie générale, notamment en chimie médicinale et biologique. Le criblage virtuel est une méthode qui permet de réaliser des économies en matière de ressources techniques et a été mise en œuvre avec succès pour identifier des molécules potentiellement actives sur le plan biologique. Cette avancée est rendue possible grâce à l'utilisation de logiciels de calcul performants [2].

### IV.2.Définition de la modélisation moléculaire :

La modélisation moléculaire est une technique qui utilise des méthodes théoriques et des outils de calcul pour résoudre des problèmes liés à la structure moléculaire et à la réactivité chimique. Elle vise à prédire la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes moléculaires [3].

Les principales méthodes de modélisation moléculaire comprennent les méthodes quantiques, qui utilisent des calculs complexes basés sur la théorie quantique pour étudier la structure électronique des molécules [4] ; la mécanique moléculaire, qui utilise des simulations classiques pour étudier la structure et la dynamique des molécules à partir de modèles physiques simplifiés ; et enfin la dynamique moléculaire, qui utilise des simulations de la trajectoire des atomes pour étudier la dynamique et les interactions entre les molécules dans un système. Ces différentes approches permettent d'obtenir une compréhension plus fine de la structure moléculaire et de la réactivité chimique, et sont donc largement utilisées dans des domaines tels que la chimie médicale [5].

### IV.3.GaussView :

GaussView est un logiciel de modélisation moléculaire qui offre une interface graphique conviviale pour travailler avec Gaussian, un logiciel de calcul quantique très puissant. Avec GaussView, il est possible de construire rapidement et efficacement des systèmes moléculaires en utilisant la fonction de construction de molécules, et de lancer des calculs Gaussian en quelques clics de souris [6].

GaussView comprend également un constructeur de molécules très performant qui permet de construire rapidement des structures moléculaires complexes, même pour des molécules de grande taille. Le logiciel offre également de nombreuses fonctionnalités pour la visualisation des résultats de calculs, y compris des graphiques de potentiel d'énergie, des cartes de densité électronique et des spectres infrarouges, entre autres.

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures provenant de fichiers PDB, avec une excellente fiabilité.
- Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules [7].

#### IV.4. Le logiciel Gaussian :

Gaussian est un programme informatique dédié à la chimie quantique qui a été conçu par John Pople et publié pour la première fois en 1970 sous le nom de Gaussian 70, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques [8]. Depuis sa première publication, le logiciel Gaussian a été régulièrement mis à jour plusieurs fois. Son nom découle de l'utilisation d'orbitales gaussiennes, une méthode développée par John Pople pour accélérer les calculs par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de type Slater [9].

Gaussian prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

Le logiciel Gaussian offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. Avec Gaussian, nous pouvons modéliser des systèmes plus importants et des problèmes plus complexes que jamais, même sur du matériel informatique modeste.

#### IV.5. Présentation des étapes générales d'un calcul avec Gaussian :

1. Dessiner la molécule : on utilise logiciel GaussView, cliquer au bouton builder Pour le dessin « Ring Fragments » pour choisir les cycles, « Elément Fragments » Pour choisir les atomes et « Modify bond » pour régler les liaisons, ...
2. Lancer le programme Gaussian pour exécuter les calculs
3. Choisir le type de calcul, la méthode, les bases, les fonctionnelles ...etc.
4. Afficher les résultats.
5. Visualiser des orbitales moléculaires, les surfaces d'énergie potentielle ...etc [10].

### IV.6.Choix de la fonctionnelle :

Les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...). Après plusieurs tests nous avons choisi la fonctionnelle (B3LYP) car c'est la fonctionnelle qui donne les résultats proche de l'expérience.

### IV.7.Les Bases :

Le programme Gaussian utilise les orbitales de type Gaussienne (GTO). Des diverses bases d'orbitales atomiques disponibles :

**IV.7.a.La base STO-3G :** est une base minimale bien connue qui utilise 3 fonctions gaussiennes pour approximer les orbitales de type Slater plus précises mais plus coûteuses en calcul. Ainsi, un ensemble de base double zéta pour l'atome d'hydrogène comprendrait deux fonctions, tandis qu'un véritable ensemble de base double zéta pour l'atome de carbone comprendrait 10 fonctions [11].

**IV.7.b.La base 3-21G :** est une base dans laquelle chaque orbitale atomique interne est représentée par une gaussienne contractée, qui est une combinaison linéaire de trois primitives gaussiennes. Quant aux orbitales de valence, elles sont représentée par deux fonctions gaussiennes contractées : l'une est une combinaison linéaire de deux primitives, tandis que l'autre est une gaussienne simple [12].

**IV.7.c.La base 6-311G :** est une base de type triple zéta, où l'orbitale interne est représentée par une seule combinaison linéaire de 6 primitives gaussiennes (GTO), de type STO. Quant aux orbitales de valence, elles sont représentée par 3 combinaisons linéaires de gaussiennes primitives de type STO [7].

**IV.7.d.La base 6-31G :** est une base dans laquelle chaque orbitale de coquille interne (par exemple, l'orbitale 1s) est approximée par une combinaison linéaire de 6 primitives gaussiennes (GTO) de type STO. En revanche, chaque orbitale de coquille de valence est divisée en deux parties, une partie interne et une partie externe, toutes deux approximées par des combinaisons linéaires de gaussiennes primitives. La partie interne utilise 3 primitives gaussiennes, tandis que la partie externe utilise 1 primitive

gaussienne, ce qui donne un ensemble de base de type double zêta pour cette partie de l'orbitale [13].

**Le nombre de fonctions gaussiennes  
Additionnées pour décrire l'orbite de  
La coquille interne.**

**le nombre de fonction gaussiennes  
additionnées dans la deuxième STO**

## 6-311G

**Le nombre de fonctions gaussiennes  
qui composent le premier STO du  
double Zeta**

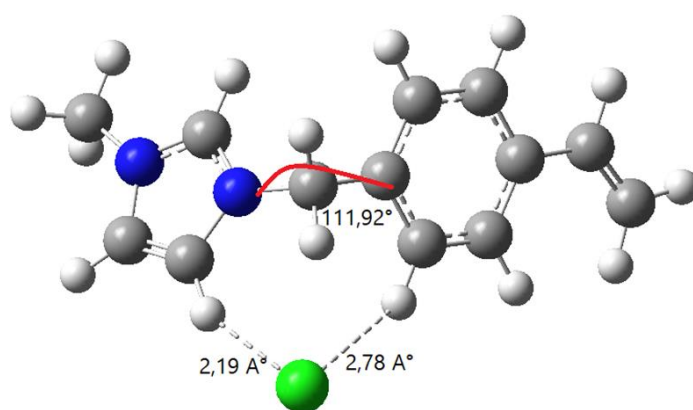
**Le nombre de fonctions gaussiennes  
additionnées dans la troisième STO.**

### IV.8 .Méthode de calcul :

Nous avons appliqué la méthode DFT pour optimiser et calculer les propriétés moléculaires Du notre synthèse. Tous les calculs ont été effectués en utilisant le programme Gaussian et pour la visualisation en utilisant le gaussview. Pour la DFT, la fonction utilisée (B3LYP) avec la base 6-311G (d, p). Après les procédures d'optimisation, des calculs de fréquence ont été effectués pour extraire les modes vibrationnels et les calculs de RMN pour les trois liquides ioniques.

### IV.9 .La géométrie de liquide ionique :

#### a) [VBmim-Cl]



**Figure IV. 1:** Structure moléculaire de [VBmim-Cl] optimisée en gaussien visualisée en GaussView.

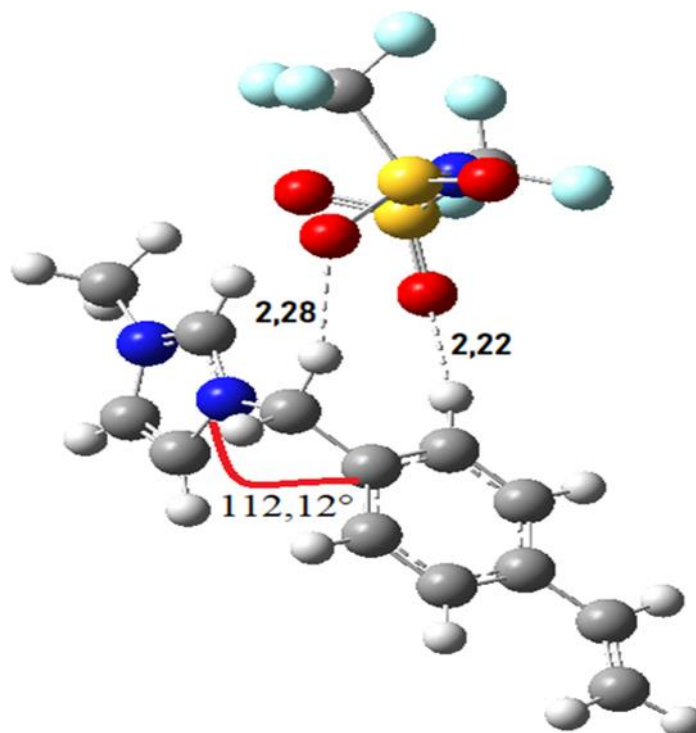
La **figure IV.1** montre qu'il y'a une distance intermoléculaire entre le cation et l'anion (Cl) entre 2,19Å° et 2,78Å°, et le cation n'est pas planaire avec une déformation au niveau

des deux anneaux de benzène et imidazole avec la valeur de l'angle 111, 92°. les autres résultats de la géométrie sont présentés sur le **Tableau IV.1**.

**Tableau IV. 1:** z matrix de [VBmim-Cl].

Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	C							3.4452270	-0.4335990	-0.8995810
2	C	1			1.3625753			2.6854080	0.5230820	-0.2962170
3	C	1	2		2.2067492	72.2962955		1.9944790	-1.4567530	0.4112310
4	N	3	1	2	1.3388701	36.6431814	-179.9579150	3.0011550	-1.6658450	-0.4463570
5	H	1	2	3	1.0760801	130.6581990	179.4450026	4.2490410	-0.3459610	-1.6096170
6	H	2	1	4	1.0986816	134.2121993	-175.8173530	2.6226180	1.6168140	-0.3793370
7	H	3	1	2	1.0761526	162.0790143	176.6837762	1.4329470	-2.2248790	0.9139920
8	N	3	1	2	1.3334937	72.0795857	-0.1564484	1.7900520	-0.1434620	0.5193130
9	C	4	3	1	1.4614080	125.8665843	-179.2541838	3.5274870	-2.9687970	-0.8476100
10	H	9	4	3	1.0904119	109.7948540	118.4038467	3.3979910	-3.1044930	-1.9217680
11	H	9	4	3	1.0903668	109.8435130	-120.9423298	4.5861140	-3.0341690	-0.5947560
12	H	9	4	3	1.0885524	109.1664977	-1.2295291	2.9844850	-3.7513030	-0.3205620
13	C	8	3	1	1.4965195	125.7025539	179.1792084	0.7449570	0.5108320	1.3673970
14	H	13	8	3	1.0914850	106.9612763	58.3927257	0.9235840	0.1915250	2.3957330
15	H	13	8	3	1.0972205	104.8255793	175.3783251	0.9349060	1.5867920	1.2667870
16	C	13	8	3	1.5077998	111.9250324	-64.3325615	-0.6493650	0.1655620	0.9090140
17	C	16	13	8	1.4020544	119.5881435	-84.2588997	-1.2390130	0.9012410	-0.1286990
18	C	16	13	8	1.3961925	121.3764564	96.3808796	-1.3760320	-0.8665790	1.5056660
19	C	17	16	13	1.3868516	120.1890973	179.4675791	-2.5165590	0.5872520	-0.5676120
20	H	17	16	13	1.0871415	118.8487332	-2.3279403	-0.6896790	1.7352410	-0.5582950
21	C	18	16	13	1.3916886	120.5030385	-179.4739973	-2.6576650	-1.1769620	1.0608330
22	H	18	16	13	1.0867227	120.0438812	2.0298457	-0.9519140	-1.4188760	2.3399670
23	C	21	18	16	1.4020979	121.0570308	-0.1986299	-3.2514850	-0.4628410	0.0104580
24	H	19	17	16	1.0834156	118.7063924	179.1881491	-2.9542320	1.1799230	-1.3619500
25	H	21	18	16	1.0851887	119.6865700	-179.5376125	-3.2135480	-1.9768760	1.5391280
26	C	23	21	18	1.4713848	118.9207276	179.9078554	-4.6080730	-0.8320870	-0.4234770
27	H	26	23	21	1.0879677	114.5617740	2.0012840	-5.0636290	-1.6357970	0.1511470
28	C	26	23	21	1.3352518	127.3878347	-177.8875979	-5.3134140	-0.2969150	-1.4229680
29	H	28	26	23	1.0832312	120.8089128	-179.8721878	-6.3112870	-0.6519730	-1.6500650
30	H	28	26	23	1.0839400	122.7784761	-0.0072038	-4.9338440	0.5053560	-2.0452330
31	Cl	2	1	4	3.1878640	151.7601613	-157.4771603	1.4548400	3.4607760	-0.1615570



b) [VBmim-NTF<sub>2</sub>]

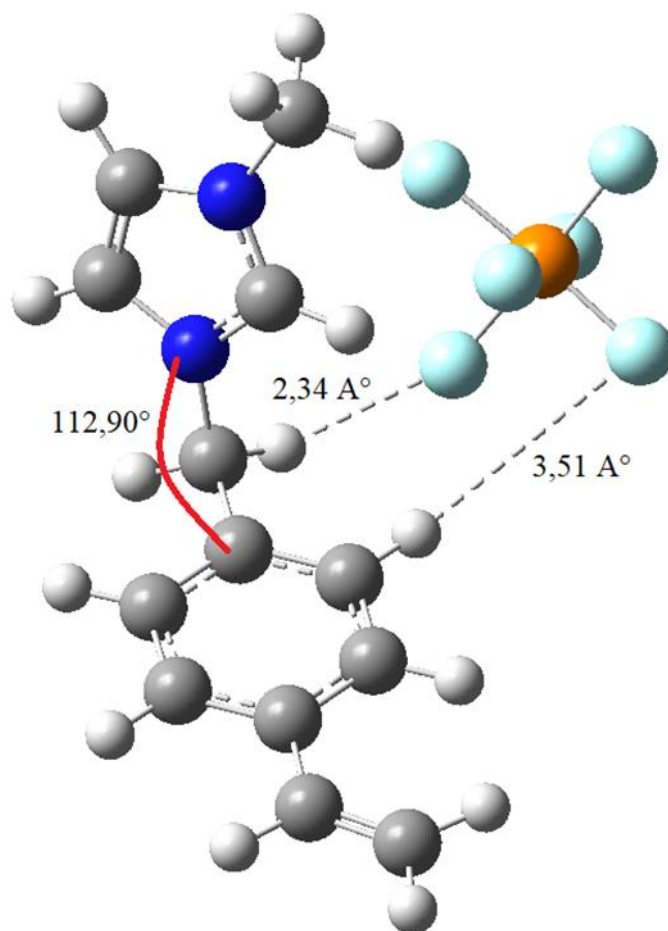
**Figure IV. 2:** Structure moléculaire de [VBmim- NTF<sub>2</sub>] optimisée en gaussien visualisée en GaussView.

La **Figure IV.2** montre que il y'a une distance intermoléculaire entre le cation et l'anion (NTF<sub>2</sub><sup>-</sup>) entre 2,22Å et 2,28Å, et le cation n'est pas planaire avec une déformation au niveau des deux anneaux de benzène et imidazole avec la valeur de l'angle 112,12°.les autres résultats de la géométrie sont présentés sur le **Tableau IV.2**.

**Tableau IV. 2:** z matrix de [VBmim-NTF<sub>2</sub>].

Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	C							1.5998920	3.4629210	1.8591460
2	C	1			1.3590685			2.4208770	2.9447570	0.9080640
3	C	1	2		2.2083051	72.1136192		0.3464050	2.3843730	0.3955490
4	N	3	1	2	1.3365665	36.4229590	179.9018226	0.3078970	3.1013440	1.5228820
5	H	1	2	4	1.0758882	130.8784731	179.1602181	1.8193160	4.0394480	2.7406250
6	H	2	1	4	1.0755074	131.0609791	-177.8539062	3.4917600	2.9668490	0.8109160
7	H	3	1	2	1.0805472	163.1210503	176.5936726	-0.4949390	1.9398450	-0.1164250
8	N	3	1	2	1.3356280	72.1559593	-0.1985825	1.6182180	2.2790080	0.0014780
9	C	4	3	1	1.4685643	125.1586976	-179.4740684	-0.9100760	3.4309550	2.2742670
10	H	9	4	3	1.0890257	108.5110809	144.4436497	-0.6731230	3.4239960	3.3371790

11	H	9	4	3	1.0908940	109.9239558	-95.4233557	-1.2715230	4.4178660	1.9820130
12	H	9	4	3	1.0886294	108.1599071	26.0215137	-1.6544510	2.6640450	2.0672190
13	C	8	3	1	1.4878914	125.0573472	179.0023927	2.0811860	1.5380490	-1.2028730
14	H	13	8	3	1.0907456	105.7215780	-4.8625610	1.1936380	1.0522960	-1.6103390
15	H	13	8	3	1.0918584	107.3157772	110.7446912	2.4322540	2.2781760	-1.9247580
16	C	13	8	3	1.5094563	112.1200752	-127.3054084	3.1717410	0.5469150	-0.8760680
17	C	16	13	8	1.3987866	120.4551053	-113.1779127	4.4689640	0.7332690	-1.3650350
18	C	16	13	8	1.3982859	120.5328926	67.8746427	2.8958760	-0.5821910	-0.0987510
19	C	17	16	13	1.3887877	120.8719922	-179.0741087	5.4743600	-0.1831440	-1.0855760
20	H	17	16	13	1.0858964	119.7304472	0.0790002	4.6925640	1.5978260	-1.9828660
21	C	18	16	13	1.3892335	119.8577759	179.3050947	3.9069160	-1.4928280	0.1814420
22	H	18	16	13	1.0853259	120.2805070	-0.8492995	1.8958540	-0.7488620	0.2886880
23	C	19	17	16	1.4030723	120.7493204	-0.1737742	5.2135640	-1.3174720	-0.3020600
24	H	19	17	16	1.0834198	119.0993128	179.4859000	6.4669050	-0.0148110	-1.4859720
25	H	21	18	16	1.0847526	119.0841606	-179.7390616	3.6779810	-2.3666040	0.7821020
26	C	23	19	17	1.4715024	123.2507712	179.9615778	6.2360770	-2.3231680	0.0271240
27	H	26	23	19	1.0874219	114.4532438	-178.6606017	5.8724970	-3.1559460	0.6244320
28	C	26	23	19	1.3350669	127.4549678	1.3179541	7.5243210	-2.3160280	-0.3232760
29	H	28	26	23	1.0831141	120.7964376	-179.8720816	8.1856060	-3.1189290	-0.0213020
30	H	28	26	23	1.0843338	122.8902688	-0.0052440	7.9685250	-1.5252720	-0.9175550
31	N	3	1	2	4.4417590	144.9628418	106.4504112	-2.0796420	-1.2660930	-0.3239070
32	S	31	3	1	1.6056622	50.5846665	18.2829468	-1.5913500	-0.6237120	1.0642820
33	S	31	3	1	1.6035697	72.2682226	-168.4080187	-1.8778120	-0.5282150	-1.7332460
34	O	33	31	3	1.4508838	110.7775653	140.6851843	-1.6536030	-1.4940760	-2.7924470
35	O	32	31	3	1.4698717	114.4866912	-70.2842353	-0.1472970	-0.7376970	1.3137640
36	O	33	31	3	1.4808324	113.5077836	4.1405749	-0.9993010	0.6614140	-1.6566580
37	O	32	31	3	1.4748917	115.1735334	67.1390104	-2.1915990	0.6817930	1.3969430
38	C	32	31	3	1.8799716	97.4439292	178.4075915	-2.4122550	-1.8675050	2.2103130
39	C	33	31	3	1.8834171	103.4614300	-107.2833815	-3.5759370	0.2029260	-2.0925010
40	F	38	32	31	1.3283109	110.9119454	62.0510876	-1.9289380	-3.0883280	2.0093010
41	F	38	32	31	1.3388425	107.4306068	-178.9725864	-2.1416650	-1.4941390	3.4672450
42	F	38	32	31	1.3290467	110.8474185	-60.0832342	-3.7298960	-1.8727790	2.0366480
43	F	39	33	31	1.3306694	110.4616139	-57.5017965	-4.5005780	-0.7538830	-2.1078800
44	F	39	33	31	1.3355281	110.4085072	63.3016251	-3.8986100	1.1086340	-1.1655650
45	F	39	33	31	1.3368213	109.0525557	-177.3155394	-3.5490530	0.8025690	-3.2869870

C)[VBmim-PF<sub>6</sub>]

**Figure IV. 3:** Structure moléculaire de [VBmim- PF<sub>6</sub>] optimisée en gaussien visualisée en GaussView.

La **Figure IV. 3** montre qu'il y'a une distance intermoléculaire entre le cation et l'anion (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) entre 2,34Å et 3,51Å, et le cation n'est pas planaire avec une déformation au niveau des deux anneaux de benzène et imidazole avec la valeur de l'angle 112,90°. Les autres résultats de la géométrie sont présentés sur le **Tableau IV.3**.

Tableau IV. 3: z matrix de [VBMIM-PF<sub>6</sub>].

Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	C							1.3274520	3.5555840	0.3919870
2	C	1			1.3601478			0.4764040	3.3842990	-0.6550950
3	C	2	1		2.2044811	72.0910242		0.5592860	1.4892340	0.4681130
4	N	3	2	1	1.3326964	72.3446972	0.0282878	1.3632380	2.3577450	1.0808360
5	H	1	2	4	1.0758320	130.8991026	179.6247041	1.9048370	4.4102640	0.6978680
6	H	2	1	4	1.0757548	130.8010962	-179.4384476	0.1754370	4.0620050	-1.4344420
7	H	3	2	1	1.0768016	162.5495197	-169.0641687	0.4400150	0.4574740	0.7522740
8	N	3	2	1	1.3336976	36.5046518	179.7364733	0.0041300	2.0865050	-0.5872630
9	C	4	3	2	1.4677279	124.3444944	-174.8931123	2.2244670	2.0259980	2.2220870
10	H	9	4	3	1.0887688	108.8099737	124.3020314	3.2516140	2.2892930	1.9749790
11	H	9	4	3	1.0905444	109.8588941	-114.4724199	1.8914880	2.5685870	3.1075300
12	H	9	4	3	1.0873720	108.0210299	6.6817837	2.1722470	0.9516930	2.3818360
13	C	8	3	2	1.4898554	124.4462052	173.3471115	-0.8477260	1.3952470	-1.5953170
14	H	13	8	3	1.0902612	105.7758800	179.6684596	-1.1402590	2.1626220	-2.3124150
15	H	13	8	3	1.0897026	106.3531500	-64.2954554	-0.2064580	0.6671380	-2.0913860
16	C	13	8	3	1.5090970	112.9085843	57.7974190	-2.0560740	0.7282870	-0.9850440
17	C	16	13	8	1.4008659	120.2913423	-94.7140226	-2.0129990	-0.6271500	-0.6338170
18	C	16	13	8	1.3966706	120.7829911	85.4929142	-3.2337860	1.4460740	-0.7648960
19	C	17	16	13	1.3883582	120.3830311	179.7236386	-3.1216610	-1.2412380	-0.0669810
20	H	17	16	13	1.0845592	119.6594993	0.0759622	-1.1052050	-1.1964210	-0.8014750
21	C	18	16	13	1.3893303	120.4574499	-179.8423626	-4.3411690	0.8260830	-0.1996060
22	H	18	16	13	1.0858232	120.0482699	0.6838810	-3.2920380	2.4939080	-1.0435760
23	C	21	18	16	1.4036654	121.2134787	0.0395783	-4.3090480	-0.5290650	0.1648370
24	H	19	17	16	1.0830802	118.6706351	179.7885287	-3.0589880	-2.2913520	0.1906920
25	H	21	18	16	1.0849294	119.5718115	-179.6219225	-5.2507200	1.3957520	-0.0406530
26	C	23	21	18	1.4714570	118.9547339	179.9693803	-5.5103180	-1.1352370	0.7603970
27	H	26	23	21	1.0876809	114.6015032	2.3522481	-6.3653030	-0.4670130	0.8347410
28	C	26	23	21	1.3349634	127.2759420	-177.4081694	-5.6477320	-2.3851540	1.2086740
29	H	28	26	23	1.0831528	120.7697014	179.9555910	-6.5864710	-2.7223470	1.6309180
30	H	28	26	23	1.0841012	122.8764679	0.0739564	-4.8451790	-3.1132870	1.1769490
31	P	3	2	1	3.5673757	129.3267563	-97.0689169	2.5143630	-1.4277410	-0.1604570
32	F	31	3	2	1.6801452	53.1171506	168.8554191	1.6245470	-1.0892160	1.2239260
33	F	31	3	2	1.6769917	53.1302131	-71.5592636	1.1981760	-0.8879970	-1.0485050
34	F	31	3	2	1.6148084	123.1139891	-131.3204556	1.8942750	-2.9186540	-0.1770540
35	F	31	3	2	1.6556633	52.9600252	48.7883830	3.0465430	0.1394850	-0.1179350
36	F	31	3	2	1.6129423	123.6971027	109.3051911	3.7572530	-1.8872580	0.7591360
37	F	31	3	2	1.6115810	123.9319172	-11.6658429	3.3331390	-1.6852190	-1.5244600

## IV.10. Les résultats de RMN des l'études théoriques :

### IV.10.a. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ :

Les déplacements chimiques isotropes sont fréquemment utilisés pour prédire et interpréter la structure des grands systèmes moléculaires. De plus, l'utilisation combinée de la RMN et de méthodes théoriques offre une opportunité d'obtenir des résultats plus précis.

Les déplacements chimiques du proton ( $^1\text{H}$ ) et du carbone-13 ( $^{13}\text{C}$ ) pour les trois liquides ioniques ont été calculés en utilisant les niveaux B3LYP/6-311G avec l'approche GIAO. Les déplacements chimiques expérimentaux et théoriques sont présentés dans les tableaux suivants.

Les protons aromatiques du composé mentionné dans le titre présentent une résonance dans la région de 7,31 à 7,50 ppm, comme on pourrait s'y attendre. Ces signaux de protons ont également été calculés dans la plage de 7,08 à 8,09 ppm en phase gazeuse. Les signaux de protons  $^1\text{H}$  pour les protons  $\text{CH}_2$  observés à 5,28 et 6,76 ppm ont été calculés à 5,32 et 6,71 ppm, respectivement. Il est bien connu que l'atome de carbone aromatique donne un signal RMN dans la plage de 100 à 150 ppm. Dans cette étude, les signaux des atomes de carbone aromatiques ont été observés dans la plage de 120,44 à 148,72 ppm. Le carbone qui est lié à l'azote (N) est plus élevé que les autres carbones en raison des propriétés d'électronégativité des atomes d'azotes. Il existe une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques. Tous les déplacements chimiques  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  obtenus ont été trouvés en accord avec la littérature.

Les études précédentes suggèrent que les différentes interactions dans les LIs et la nature de l'anion affecteraient considérablement les déplacements chimiques du  $^1\text{H}$ -RMN lorsque les LIs possèdent des anions fortement coordonnants. C'est pourquoi la spectroscopie de RMN a été largement utilisée pour élucider la structure et les interactions cation-anion dans les LIs.

**Tableau IV. 4:** les résultats de RMN.

RMN <sup>1</sup> H						
VBmim-Cl		VBmim-NTF <sub>2</sub>		VBmim-PF <sub>6</sub>		Assignment
EXP	B3LYP/ 6-311G(d, p)	EXP	B3LYP/ 6-311G(d, p)	EXP	B3LYP/ 6-311G(d, p)	
7,48	7,93	7,50	7,85	7,50	8,09	Ar-H
7,31	7,08	7,41	7,34	7,38	7,18	Ar-H
7,36	6,57	7,43	6,69	7,36	6,83	H-4 et H-5
6,73	6,57	6,76	6,71	6,76	6,61	vinyl, CH=CH <sub>2</sub>
5,81	6,09	5,84	6,08	5,84	6,23	
5,28	5,32	5,30	5,41	5,30	5,46	
5,27	3,99	5,40	4,35	5,36	5,67	2H benzyl, NCH <sub>2</sub>
3,78	3,52	3,84	5,82	3,83	3,51	3H, NCH <sub>3</sub>
/	7,30	9,15	10,34	8,99	9,70	H-2

**Tableau IV. 5:** les résultats de RMN <sup>13</sup>C.

RMN <sup>13</sup> C						
VBmim-Cl		VBmim-NTF <sub>2</sub>		VBmim-PF <sub>6</sub>		Assignment
EXP	B3LYP/ 6-311G(d, p)	EXP	B3LYP/ 6-311G(d, p)	EXP	B3LYP/ 6-311G(d, p)	
139,35	135,33	139,40	146,71	139,45	148,72	C-2
136,39	142,63	137,79	142,10	137,64	141,16	Vinyl
		137,03	142,99	137,02	143,89	CH=CH <sub>2</sub> C-4'
134,36	141,91	134,70	137,89	134,58	137,23	C-1'
129,97	130,86	130,05	132,27	130,03	132,82	C-2', C-6'

127,90	127,62	127,85	124,83	127,88	128,24	C-3', C-5'
125,03	120,44	124,94	125,46	124,98	124,44	C-4, C-5
123,13	139,64	123,20	125,21	123,25	123,69	
116,06	116,32	115,86	115,97	115,90	118,18	Vinyl CH=CH <sub>2</sub>
53,42	53,21	53,32	56,63	53,38	57,01	Benzyl, NCH <sub>2</sub>
36,88	34,79	37,00	36,15	37,00	36,83	NCH <sub>3</sub>

#### IV.10.b. Spectroscopie IR :

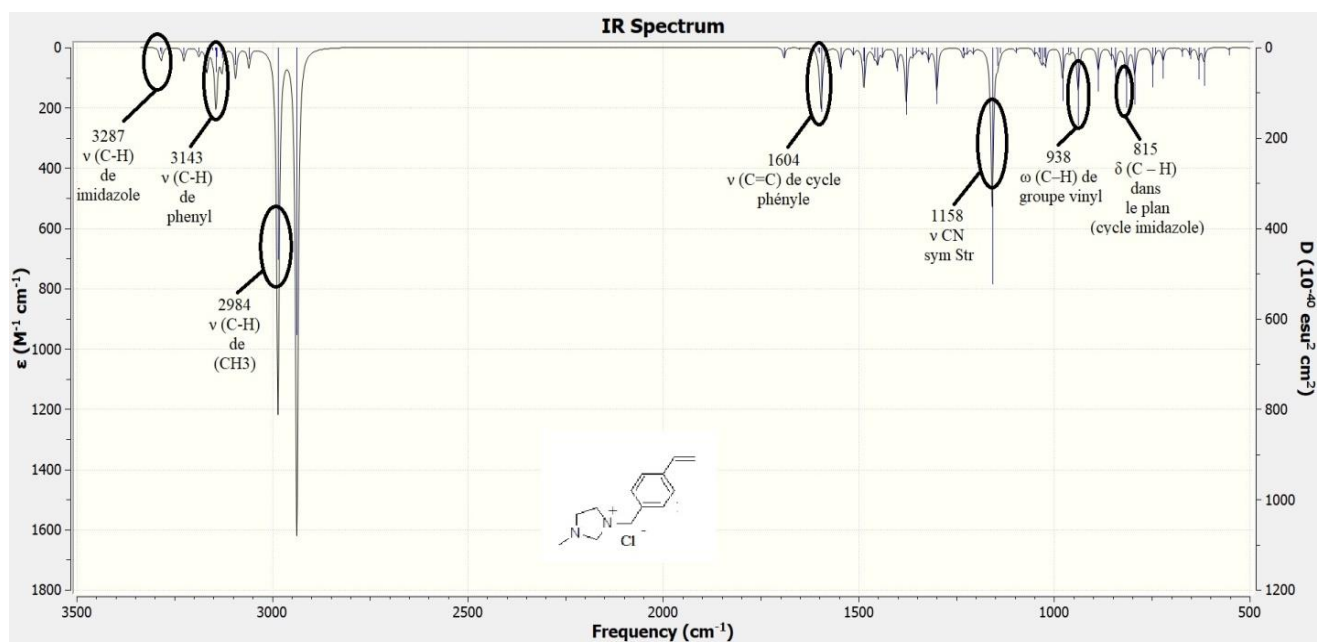
Les spectres IR théoriques des composés mentionnés sont présentés dans les **Figures IV. 4,5 et 6**. Les spectres de vibration de VBmim-Cl, VBmim-NTF<sub>2</sub> et VBmim-PF<sub>6</sub> ont été calculés à l'aide de la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-311G (d, p). Les modes vibratoires fondamentaux calculés du composé mentionné ont été attribués en comparaison avec les données expérimentales correspondantes. Les assignations ont été réalisées sur la base de l'analyse des distributions d'énergie potentielle (PED) à l'aide du programme Gaussian 09 et du programme de visualisation moléculaire Gauss View. Dans cette étude, des comparaisons entre les paramètres géométriques calculés et expérimentaux ont été rapportées pour tester les niveaux de théorie B3LYP avec l'ensemble de base 6-311G (d, p). Les nombres d'onde théoriques et expérimentaux des vibrations du composé mentionné ont été obtenus et discutés dans le **Tableau IV.4**. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques.

Tableau IV. 6: les résultats d'IR.

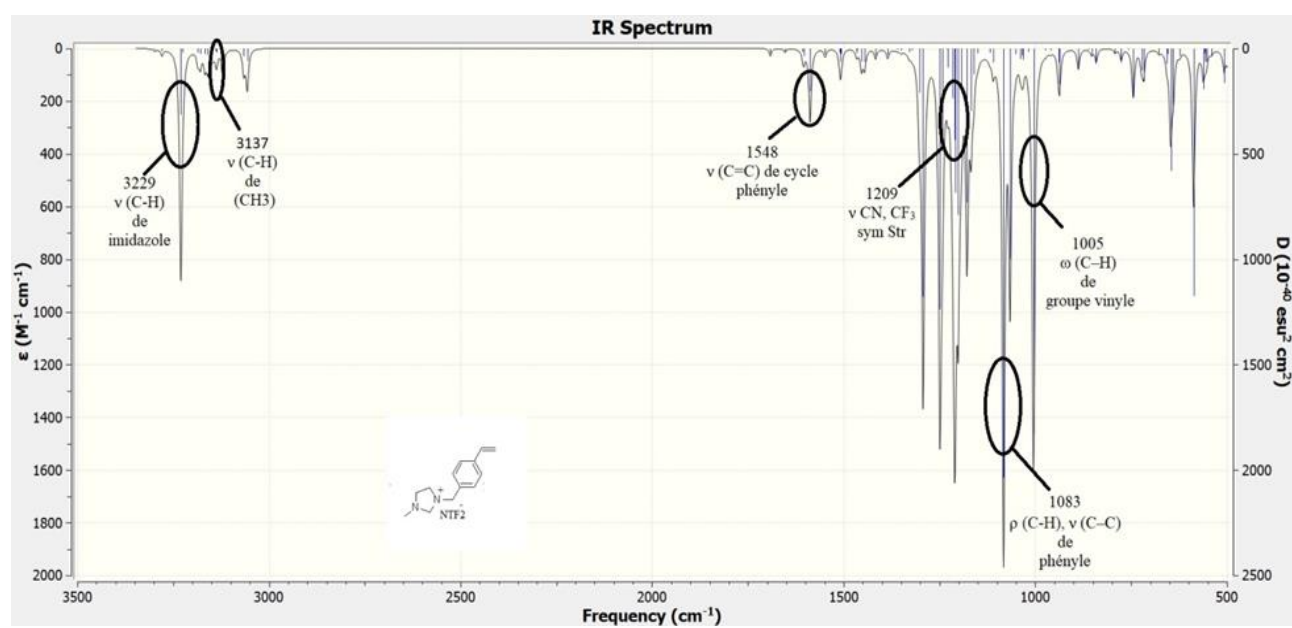
IR						
VBmim-Cl		VBmim-NTF <sub>2</sub>		VBmim-PF <sub>6</sub>		Assignment
EXP	DFT	EXP	DFT	EXP	DFT	
3150	3287	3138	3229	3162	3295	v (C-H) d'imidazole
3092	3143	3053	3152	3113	1194	v (C-H) de phényle
3008	3127	3001	3136	3003	1132	v (C-H) de vinyle
2982	3145	2952	3144	2964	3145	v (C-H) de vinyle / vas(CH <sub>2</sub> )
2852	3152	2849	3137	2849	3063	v (C-H) de (CH <sub>3</sub> )
1629	1690	1625	1691	1630	1691	v (C=C) de vinyle
1607	1604	1608	1604	1615	1605	v (C=C) de cycle phényle
1563	1651	1559	1548	1562	1653	v (C=C) de cycle phényle
1450	1513	1448	1507	1453	1511	δ (CH <sub>2</sub> ), δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>
1429	1401	1424	1417	1425	1403	v (C-N)/ v (C=N) de cycle imidazole , δ <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )
1408	1354	1406	1360	1410	1443	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> , ρ (C-H) de groupe vinyle
1349	1337	1346	1329	1342	1342	Cycle imidazole :C– N/ C=N stretching band, Trans[NTf <sub>2</sub> ]-: vas(SO <sub>2</sub> ), (N)CH <sub>2</sub> str , v CC
1330	1321	1333	1321	1325	1349	Cycle imidazole:C– N/ C=N stretching, SO <sub>2</sub> asym Str
1291	1234	1284	1228	1289	1232	v (C–C) de cycle phényle



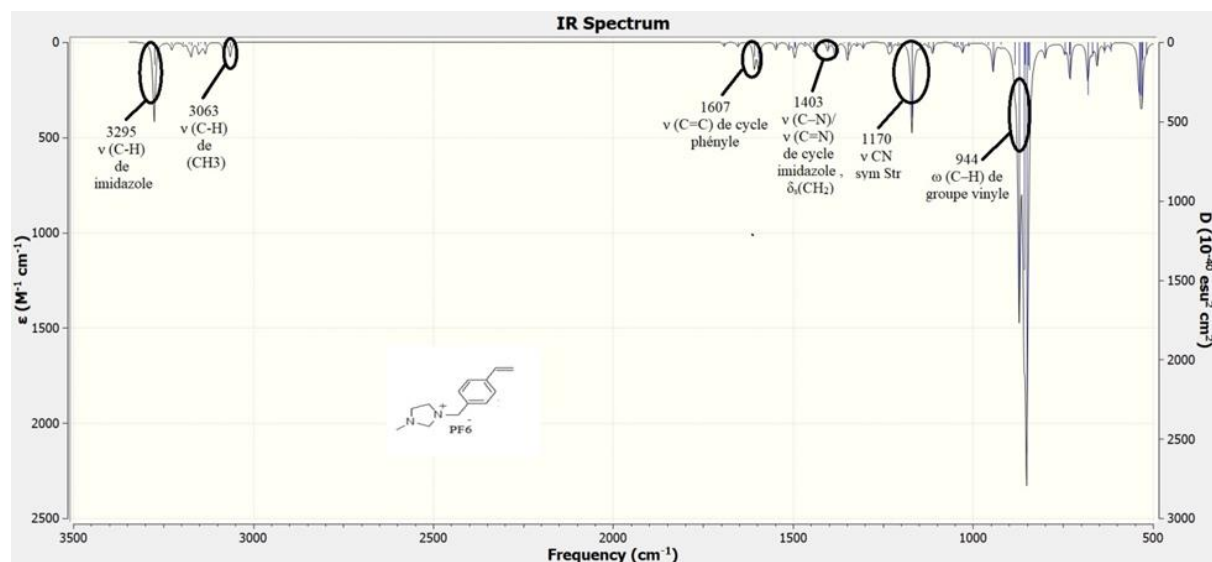
1225	1158	1229	1216	1226	1170	$\nu$ CN, CF <sub>3</sub> sym Str
		1213	1228	1214	1305	$\nu$ (C–C), $\nu$ (N–C)
1161(sh)	1144	1159	1159	1164	1147	$\delta$ (C–H)
1135(sh)	1098	1116	1110	1121	1124	$\delta$ (C–H), $\nu$ (C–C)
1055	1035	1079	1034	1086	1034	$\rho$ (C–H), $\nu$ (C–C) de phényle
994	938	992	937	973	944	$\omega$ (C–H) de groupe vinyle
912	843					$\delta$ (C–H) out –of –plan (CH <sub>2</sub> from vinyl group), $\omega$ (C–C of vinyl group)
856	815					$\delta$ (C–H) dans-plans (Cycle imidazole)
826	748					$\omega$ (C–H) de phényle
763	740					$\omega$ (C–H)
712	721					$\omega$ (C–H) de Cycle imidazole



**Figure IV. 4:** Spectres FTIR/ATR de [VBmim-Cl] dans la gamme spectrale 3500-500 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV. 5:** Spectres FTIR/ATR de [VBmim-NTF2] dans la gamme spectrale 3500-500 cm<sup>-1</sup>.

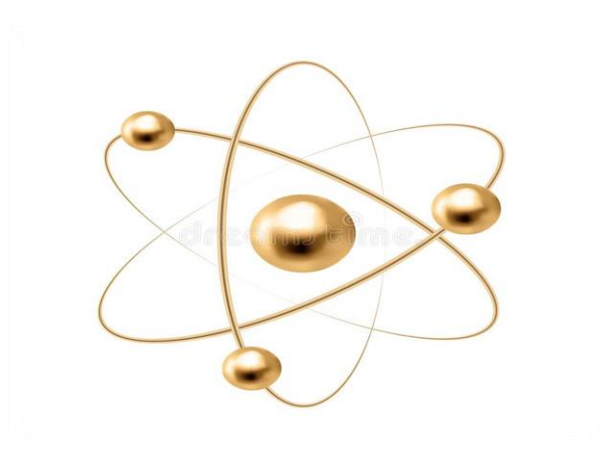


**Figure IV. 6:** Spectres FTIR/ATR de [VBmim-PF6] dans la gamme spectrale 3500-500 cm<sup>-1</sup>.

**Références :**

- [1] C.D. Daundine, Chimie Théorique, Paris France., 2014, P. 1-192.
- [2] KH.Hafidi, Optimisation et modélisation moléculaire de la synthèse de nouveaux analogues de l'azométhine à base de D- $\beta$ - glucosamine, Université Mohamed Boudiaf – Msila, 2020.
- [3] J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, 2004, P. 37-41.
- [4] H. Dugas, Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques, Chapitre 3 introduction aux méthodes de minimisation d'énergie ,quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, 1996.
- [5] J.S. Lomas, L'actualité Chimique., 1986, P.6-7.
- [6] R.Djemil, Travaux pratiques Modélisation Moléculaire, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2021, P13.
- [7] S. Gagui, A.Hani, « Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de Dérivés Pyrimidine: Approche théorique DFT », Université Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [8] C.D. Daundine, Chimie Théorique, Paris France., 2014, P. 1-192.
- [9] V. Barone, J. Bloino, M .Biczysko, Vibrationally-resolved electronic spectra in GAUSSIAN 09, Revision A, 2, 1-20 .2009.
- [10] Z.Laggoun, « Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de dérivés azolés : Approche théorique DFT », Université Mohamed Khider de Biskra ,2021.
- [11] [https://sidmartin-bio.com/what-is-sto-3g/#What\\_is\\_B3lyp](https://sidmartin-bio.com/what-is-sto-3g/#What_is_B3lyp).
- [12] [https://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/modelisationII\\_ch04/co/modelisationII\\_ch04\\_2.html](https://uel.unisciel.fr/chimie/modelisationII/modelisationII_ch04/co/modelisationII_ch04_2.html).
- [13] [https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific\\_Union\\_College/Quantum\\_Chemistry/11%3A Computational\\_Quantum\\_Chemistry/11.02%3A\\_Gaussian\\_Basis\\_Sets](https://chem.libretexts.org/Courses/Pacific_Union_College/Quantum_Chemistry/11%3A_Computational_Quantum_Chemistry/11.02%3A_Gaussian_Basis_Sets).

# *Conclusion Générale*



### Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal de synthétiser, caractériser et d'étudier l'effet de l'anion sur les propriétés physico-chimiques et antibactériennes d'un liquide ionique polymérisable : chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBmim-Cl]).

Cette étude a été orientée sur trois grands axes : une revue bibliographique de quelques généralités sur les liquides ioniques et de leurs propriétés et applications dans l'industrie. Ensuite une présentation des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail et à la fin, les résultats avec discussions sont présentés.

Nous avons réussi à préparer un liquide ionique ainsi de l'échangé avec différents anions (VBmim-Cl, VBmim-NTF<sub>2</sub> et VBmim-PF<sub>6</sub>).

- Nous avons caractérisés nos échantillons par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P et <sup>15</sup>N pour bien confirmer leurs structures moléculaires.
- Les spectres FTIR-ATR confirment aussi bien la présence des bandes caractéristiques de nos trois échantillons.
- L'analyse ATG révèle que la nature du l'anion améliore la dégradation de liquide ionique.
- L'analyse DSC montre la nature de l'anion influe significativement sur la valeur de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>).
- Les tests antibactériens montrent que le V-NTF<sub>2</sub> était le composé le plus efficace, par rapport aux autres anions qui confirme l'effet de l'anion sur la propriété antibactérienne de liquide ionique.
- A la fin, une étude théorique par DFT a été appliqué sur nos trois échantillons pour optimiser leurs structures et comparer les spectres RMN et FTIR théoriques avec ceux que nous avons obtenus expérimentalement.

Comme perspectives, nous souhaitons de faire la polymérisation de ces trois liquides ioniques afin de faire une étude comparative entre ces liquides ioniques en tant que des monomères et leurs polymères (poly (liquides ioniques)).

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'anion sur les propriétés physico-chimie d'un liquide ionique polymérisable chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium ([VBMIM-Cl]). Dans un premier temps, le [VBMIM-Cl] a été synthétisée avec différents anions ( $\text{NTF}_2^-$  et  $\text{PF}_6^-$ ). La structure moléculaire des échantillons ont été confirmée par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{31}\text{P}$ . Les spectres infrarouges en mode ATR des liquides ioniques montrent la présence des pics caractéristiques de nos échantillons. Les résultats de l'analyse thermique ATG et DSC montrent bien l'effet de l'anion sur la stabilité thermique et la valeur de température de transition vitreuse (Tg). D'autre part, une étude théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été faite sur nos échantillons pour optimiser leurs structures et d'identifier leurs divers modes vibrationnels. A la fin, les trois liquides ioniques ont été testés pour une application potentielle en tant qu'agent antimicrobien en déterminant son efficacité contre neuf (09) différentes souches de référence de bactéries.

**Mots clés :** liquide ionique, RMN, ATG, DSC, DFT, Antibactérienne.

## Abstract

The objective of this work is to study the anion effect on the physico-chemical properties of a polymerizable ionic liquid 1-methyl-3-(4-vinyl benzyl) imidazol-3-ium chloride ([VBMIM-Cl]). At first, [VBMIM-Cl] was synthesized with different anions ( $\text{NTF}_2^-$  and  $\text{PF}_6^-$ ). The molecular structure of the samples was confirmed by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR. IRTF-ATR spectra of ionic liquids show the presence of the characteristic peaks of our samples. The results of the TGA and DSC analysis clearly show the anion effect on the thermal stability and the glass transition temperature value (Tg) respectively. On the other hand, the theoretical study by the density functional theory (DFT) was used to optimize the structure of our samples and to identify their various vibrational modes. At the end, the three ionic liquids were tested for potential application as an antimicrobial agent by determining its effectiveness against nine (09) different reference strains of bacteria.

**Key words:** ionic liquid, NMR, TGA, DSC, DFT, Antibacterial.

## مخلص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الأنيون على الخواص الفيزيائية والكيميائية لسائل أيوني قابل للبلورة 1-ميثيل-3-(4-فينيل بنزيل) إيميدازول-3-يوم كلوريد ([VBMIM-Cl]) في البداية ، تم تصنيع [VBMIM-Cl] مع أنيونات مختلفة ( $\text{NTF}_2^-$   $\text{PF}_6^-$ ). تم تأكيد التركيب الجزيئي للعينات بواسطة  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  و  $^{19}\text{F}$  و  $^{15}\text{N}$  و  $^{31}\text{P}$  NMR. تظهر أطراف الأشعة تحت الحمراء في وضع ATR للسوائل الأيونية وجود قمم مميزة للعينات. تظهر نتائج التحليل الحراري ATG و DSC بوضوح تأثير الأنيون على الاستقرار الحراري وقيمة درجة حرارة التزجج (Tg) من ناحية أخرى ، تم إجراء دراسة نظرية بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على عيناتنا لتحسين هيكلها وتحديد أوضاع الاهتزاز المختلفة. في النهاية ، تم اختبار السوائل الأيونية الثلاثة للتطبيق المحتمل كعامل مضاد للميكروبات من خلال تحديد فعاليتها ضد تسعة (09) سلالات مرجعية مختلفة من البكتيريا.

**الكلمات المفتاحية:** السائل الأيوني ، الرنين المغناطيسي النووي ، TGA ، DSC ، DFT ، مضاد للجراثيم.