



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 Nature et de la Vie



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique en

Filière : **Biologie**

Spécialité : **Biochimie Appliquée**

Présentée par :

MEGTIT Kheira

Thème

**Recherche de l'effet du liquide ionique sur
quelque paramètre du stress oxydant in vitro**

Soutenu le, 11/06/2023

Devant le Jury :

MELYANI K	Président	M.A.A	Univ-Tissemsilt
CHAKER Yassine	Encadreur	M.C.A	Univ Tissemsilt
IMESSAOUDENE A	Co-encadreur	M.C.A	Univ-Tissemsilt
KAAS SID AHMED	Examineur	M.A.A	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2022-2023

Remerciement

Je voudrais tout d'abord remercier notre encadreur, le Dr CHAKER Yassine, et le Co-encadreur, le Dr IMESSAOUDENE Asmaïan, qui nous a fait l'honneur de superviser et diriger ce travail. Je suis honoré de recevoir des conseils et des conseils de leur part pour apprécier leurs qualités et leurs valeurs, et pour leur aide pratique, leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de cette période.

Je remercie également sincèrement les membres du jury le président, MELIANI K et l'examinateur KAAS SID AHMED pour l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux en acceptant l'examen et en enrichissant leurs propositions.

Je voudrais témoigner à tous les collègues qui ont accompagné dans le laboratoire le Département des Sciences de la nature et de la vie ,et le Département des Sciences et de la Technologie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et leur disponibilité, bien sûr le Professeur DRIS Ibrahim pour l'effort et l'aide qu'il prodigués, des conseils et des encouragements constants, et bien sûr sans oublier mes parent pour leur soutien continu, leurs encouragements et leur don de tout, et j'ai atteint, grâce à Dieu puis grâce à mes parents , à cette étape importante de ma vie.

Mes remerciements vont également à tous nos professeurs pour leur générosité et la grande patience dont ils ont fait preuve malgré leur charge de travail académique et professionnelle.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ma formation et qui m'ont aidé lors de la rédaction de cette thèse

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma chère maman :

Autant les phrases sont expressives, pour résumer le degré d'amour et d'affection que je ressens pour vous. Ne cessez jamais de me soutenir tout au long de mes années scolaires, vous étiez à mes côtés pour me reconforter en cas de besoin. Que Dieu vous donne la santé, le bonheur et une longue vie pour remplir votre vie de joie et de plaisir

A mon cher père :

Aucune phrase ni expression éloquente ne peut exprimer ma gratitude et mon appréciation pour vous. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers le succès. Tu es celui qui a contribué et insufflé la patience, l'espoir et l'amour dans mon cœur, et m'a encouragé à terminer ma carrière universitaire. Je te remercie du fond du cœur.

Mes sœurs et mon frère

Qui m'a toujours soutenu et encouragé durant ces années scolaires Youssef, Siham, Nour Al-Houda et Amina je vous souhaite bonne chance et succès. Je vous aime, la plus belle famille.

Pour mon fiancé: Saïd

Depuis que je t'ai rencontré, tu n'as jamais cessé de me soutenir et de me soutenir pour continuer à avoir du succès

Tu m'as toujours voulu le meilleur

Vous avez partagé les meilleurs moments de ma vie avec moi parfois Les moments les plus difficiles de ma vie, tu as toujours été à mes côtés, tu ne m'as pas quitté, tu as toujours été mon soutien

Merci de ne jamais me décevoir

A ma famille, mes proches et ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité

Mes chers amis qui m'ont toujours encouragé et à qui je souhaite plus de succès.

SOMMAIRE

Liste des figures

Abréviations et symboles utilisés

Introduction générale

Chapitre I : bibliographie sur liquides ioniques

I.1.Introduction.....	13
I.2.Définition et nomenclature	13
I.3.Structure du liquide ionique.....	14
I.4.Historique.....	16
I.5.Synthèse des liquides ioniques	17
I.5.1.Quelques exemples de synthèse ionique liquide	18
I.6.Propriétés des liquides ioniques.....	21
I.6.1.Propriétés générales des liquides ioniques.....	21
I.7.Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	22
I.7.1.Température de fusion :	22
I.7.2.Viscosité.....	22
I.7.3.Conductivité.....	22
I.7.4.Densité.....	23
I.7.5.Pression de vapeur	23
I.7.6.Stabilité et acidité	23
I.8.Application de liquides ioniques	24
I.9.Conclusion	24
Reference:	25

Chapitre II: Le stress oxydatif

II.Introduction.....	29
II.1.Stress oxydant.....	29
II.2.Radicaux libres	30
II.2.1.Nature et sources des radicaux libres.....	30
II.3.Les antioxydants	32
II.3.1 .Différents types d'antioxydants	32
II.3.1.a .Les antioxydants endogènes.....	32
II.3.1.b .Les antioxydants exogènes.....	34

Sommaire

II.3.2.Rôle des antioxydants	35
II.4.Conclusion.....	36
Références	36

Chapitre III: parties expérimental

III.1.Introduction	39
III.2. Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium).....	39
III.2.1. Réactifs et matériaux	39
III.3.Synthèse et caractérisation de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium [EtOHMIM ⁺] [Cl ⁻]	40
III.3.2. Purification (6.60g, 17.12 mmol) avec un rendement de 63%.....	41
Résultat d'IR.....	44
Interprétation.....	46
<i>2^{ieme} Partie</i>	48
III.1.Matériel et méthode	48
III.2.Préparation des solutions.....	48
III.2.1Réactifs.....	48
III.3.Méthodes	48
III.3.1.Test de DPPH.....	48
III.3.1.a.Principe.....	48
III.3.1.C.Détermination du pourcentage d'inhibition	49
III.3.2.Test de FRAP : Pouvoir antioxydant réducteur ferrique.....	50
III.3.2.b.Mode opératoire.....	50
III.4.Expression des résultats.....	51
III.4.1.a. Test de DPPH.....	51
III.4.1.b. Test de FRAP.....	53
Discussion.....	57
III.4.2.Conclusion.....	59
References	60
Conclusion générale	63
Résumé.....	66

Liste des figures

Chapitre I: Généralité sur liquides ioniques.

Figure I.1: Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides ioniques.....	15
Figure I. 2: Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques	17
Figure I. 3: Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques	18
Figure I. 4: Synthèse de liquides ioniques de sels de N, N'-dialkylimidazolium.....	18
Figure I. 5: Synthèse de liquides ioniques de sels de N-alkyl pyridinium.....	19
Figure I. 6: Synthèse de l'hydrogénosulfate de 1-[2-(2-hydroxy-éthoxy) éthyl]-3-méthylimidazolium [hmim+] [HSO ₄ ⁻] ET [heemim+] [HSO ₄ ⁻].	19
Figure I. 7: synthèse de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-hexafluorophosphate méthylimidazolium ([hydremim+] [PF ₆ ⁻]).	19
Figure I. 8: synthèse d'un liquide ionique à fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale à l'aide d'un 1,4-butanesulfone..	20
Figure I. 9: Synthèse de PLI-X et PLI-OH.	20
Figure I. 10: Synthèse de poly (1-butyl-3-méthyl-4-vinylimidazolium).....	20
Figure I. 11: Préparation de monomères vinyliques cationiques.....	20
Figure I. 12: Préparation de monomères vinyliques anioniques à partir de différents acides polymérisables.....	21

Chapitre II: Bibliographie sur Stress oxydatif.

Figure II.1: Le déséquilibre entre la production des radicaux libres (oxydants) et les mécanismes de défense (antioxydants)	29
Figure II. 2: Origine des différents radicaux libres oxygénés et espèces réactives de l'oxygène impliqué en biologie.....	31
Figure II. 3: Neutralisation d'un radical libre par un antioxydant.	33
Figure II.4: Action des antioxydants sur les radicaux libres.....	33

Chapitre III: Parties expérimental

Figure III. 1: Schéma de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium	39
Figure III. 2: Réaction de quaternisation	40
Figure III. 3: Synthèse du l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ([M(CH ₂) IM ₂ +] [2I])	41
Figure III. 4: Synthèse d'iodure de 1-méthylène bis (3-méthyl imidazolium).....	41
Figure III. 5: Synthèse et caractérisation du chlorure 1-(4-Vinylbenzyl).....	42
Figure III. 6: Chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-methylimidazolium.	42
Figure III. 7: Synthèse et caractérisation du Chlorure 1-(éthanoïque) 3- éthanoïque imidazolium [ETEIM+] [CL-].	43
Figure III. 8: Chlorure 1-(éthanoïque) 3- éthanoïque imidazolium.	43
Figure III. 9 : Spectre FTIR/ATR.....	44
Figure III. 10 : Le spectre FTIR / ATR de bromure de triméthylène bis-Vinyle imidazolium ([V(CH ₂) ₃ IM ₂ +] [2Br-]) dans le domaine spectral 4000–600 cm ⁻¹	47
Figure III. 11 : Le spectre FTIR / ATR de l'iodure de méthylène bisméthyleimidazolium ([M(CH ₂)IM ₂ +] [2I])dans le domaine spectral 4000–600 cm ⁻¹	47
Figure III. 12 : Le spectre FTIR / ATR de chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-methylimidazolium [VBMIM+] [CL-] dans le domaine spectral 4000-600 cm ⁻¹	48
Figure III. 13 : Le spectre FTIR / ATR de Chlorure 1-(éthanoïque) 3- éthanoïqueimidazoliumETEIM+] [CL-] dans le domaine spectral 4000–600 cm ⁻¹	48
Figure III.14 : Mécanisme de réduction du radical libre DPPH par un antioxydant.....	49
Figure III.15: Activité anti radicalaire de trois liquides ioniques mon cationique à différents concentration par la méthode de DPPH.ml.....	51
Figure III.16 : Activité anti radicalaire de trois liquides ioniques dicationique à différents concentration par la méthode de DPPH	52
Figure III.17 : Activité anti radicalaire de l'acide gallique à une concentration de 400mg/μl par la méthode de DPPH	52
Figure III. 18 : histogramme des DO des liquides ioniques et acide ascorbique par méthode de FRAP en fonction de différentes concentrations.....	53
Figure III. 19 : histogramme des DO des liquides ioniques et acide ascorbique par méthode de FRAP en fonction de différentes concentrations.....	55
Figure III. 20 : histogramme des DO des liquides ioniques di cationique et acide ascorbique par méthode de FRAP en fonction de différentes concentrations.....	56

Abréviations et symboles utilisés

LI : liquides ioniques

I⁻ : iodure

PLI-Br : Bromure poly (liquide ionique)

°C : Degré Celsius

ml : Millilitre

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle

DO : degré d'oxydation

FRAP : pouvoir antioxydant réducteur ferrique

RTIL : Les liquides ioniques à température ambiante

PF₆⁻ : hexafluorophosphate

BF₄⁻ : le tétrafluoroborate

Tf⁻ : anion trifluorométhanesulfonate

NTf₂⁻ : trifluorométhylsulfonyle

RMN : résonance magnétique nucléaire

ERO: espèce réactive d'oxygène

O₂: oxygène

µg: microgramme

Vitamine C : acide ascorbique

Introduction Générale

Introduction générale

Les liquides ioniques sont des sels fondus à la température ambiante dont le point de fusion doit être inférieur à 100°C Leur aspect est celui d'un liquide classique un peu visqueux, mais ils sont constitués uniquement d'ions. La structure des liquides ioniques est complètement différente de celle des solvants moléculaires classiques. Les propriétés physico-chimiques d'un solvant dépendent des interactions entre les molécules qui le constituent. S'il Ya des interactions fortes entre les molécules du solvant, on dira que ce solvant est polaire, comme l'eau, le méthanol, l'éthanol ou le formamide. Si les interactions entre les molécules sont faibles, on est en présence d'un solvant peu polaire ou apolaire, comme l'heptane, l'éther de pétrole ou leméthyl t-butyléther (1).

Depuis deux décennies, les liquides ioniques (LI) sont devenus des solvants incontournables dans des domaines variés tels que (2) :

- L'électrochimie notamment pour le dépôt électrolytique de métaux et les électrolytes de batteries (2) .
- Le génie des procédés avec des utilisations en tant que thermofluides ou comme solvants de séparation ou d'extraction (2) .
- En synthèse et catalyse en tant que solvants de réactions organiques, catalytiques ou biochimiques (2).

Le stress oxydant se définit comme l'incapacité de l'organisme de se défendre contre les espèces réactives de l'oxygène (ERO) en raison de la perturbation d'équilibre endogène entre ces derniers et les agents oxydants (AO). Ce déséquilibre conduit potentiellement à des dégâts structuraux et fonctionnels. Les ERO sont des espèces chimiques oxygénées telles que les radicaux libres, ions oxygénés, peroxydes, rendues chimiquement très réactives par la présence d'électrons de valence non appariés dans l'orbitale la plus externe. L'équilibre est rétabli soit par oxydation (perte de cet électron libre) ou par réduction (gain d'un autre électron). Le caractère radicalaire de la molécule ne disparaît pas, l'électron libre peut passer sur d'autres molécules, c'est le phénomène d'oxydation en chaîne. Plusieurs facteurs influencent le stress oxydatif, certains augmentant la production des ERO comme la consommation élevée d'O₂ au cours d'une activité sportive intense consommatrice d'énergie, d'autres réduisent les capacités anti oxydantes telles que le déficit enzymatique congénital en G6PD (3).

La notion de « radicaux libres », de « stress oxydant » ou d'« antioxydants » est de plus en plus souvent utilisée pour expliquer différentes atteintes pathologiques et leur approche thérapeutique. En fait, ces différents vocables se rapportent à un véritable monde chimique ayant de grandes conséquences métaboliques : l'état d'oxydoréduction, dont dépend la formation de « radicaux libres » (4).

Nous avons mené ce travail et cette recherche scientifique dans un objectif d'étudier l'effet du liquide ionique sur quelque paramètre du stress oxydant invitro.

Comment liquide ionique effectué les paramètres de stress oxydant ?

Notre travail s'articule autour de Trois chapitres :

- Le premier chapitre : généralité sur les liquides ioniques exposera les notions de base de liquide ionique (définition, leur structure, propriété...)
- Le deuxième chapitre : ce part explique quelques généralités sur le stress oxydatif, les radicaux libres, les différents types d'antioxydants.
- Le troisième chapitre : partie expérimentale ;
 - La 1^{ère} partie : Synthèse des liquides ioniques
 - La 2^{ème} partie : étude de l'activité antioxydant.

References:

1. Berthod, A., & Carda-Broch, S. (2004). Utilisation des liquides ioniques en analyse. *Actualite Chimique*, (1), 24-30.
2. Gutel, T. (2007). Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I). .:
3. Bensakhria, A. (2018). Le stress oxydatif. *Toxicologie générale*, 70-86.
4. Leverve, X. (2009). Stress oxydant et antioxydants? *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 44(5), 219-224.

Chapitre I

Bibliographie sur liquides

Ioniques

I.1.Introduction :

Les liquides ioniques (IL) sont des solvants capables de dissoudre de nombreux composés organiques ou inorganiques. Ils sont considérés comme des solvants verts car ils ont un impact environnemental réduit par rapport aux solvants organiques conventionnels. Les liquides ioniques possèdent des propriétés physiques et chimiques attrayantes, notamment une stabilité thermique élevée, une faible pression de vapeur, une bonne conductivité électrique et une conductivité thermique élevée. Les formulations anioniques/cationiques des liquides ioniques peuvent être modifiées pour ajuster leurs propriétés physiques et chimiques, permettant la conception de systèmes pour différentes applications. Par exemple, les liquides ioniques sont utilisés dans les batteries thermiques pour le stockage d'énergie, en électrochimie pour les réactions électrochimiques, dans les composés organiques pour la synthèse chimique, dans les stimuli inorganiques pour la croissance des matériaux et dans la catalyse enzymatique pour améliorer la réaction biologique. Les liquides ioniques à température ambiante (RTIL) sont un sous-ensemble de liquides ioniques avec des points de fusion (T_m) inférieurs à 100°C (1).

Cette définition est souvent utilisée pour distinguer les liquides ioniques à température ambiante des sels fondus, qui ont des points de fusion plus élevés. En conclusion, les liquides ioniques sont des solvants respectueux de l'environnement avec d'excellentes propriétés physiques et chimiques. Leurs formulations peuvent être adaptées pour répondre aux exigences spécifiques de diverses applications, ce qui les rend polyvalentes, ce qui en fait des alternatives intéressantes aux solvants organiques traditionnels (2).

I.2. Définition et nomenclature:

Les liquides ioniques (LI) sont des mélanges de cations et d'anions qui sont disposés de manière lâche et forment des structures liquides à des températures basses à modérées. Ils sont généralement composés de grands oxalates organiques asymétriques et d'anions incohérents, et ont un point de fusion inférieur à 100 °C. La définition des LI à température ambiante limite leur plage de température de fusion à des valeurs proches de la température ambiante. Cependant, il existe toujours des débats intenses concernant une définition générale acceptable pour les LI. En réalité, ces définitions basées sur la température de fusion semblent maintenant être limitées pour de nombreux groupes de recherche (3). La première partie de votre déclaration semble indiquer que la détermination et la mesure des points de fusion ne sont pas

toujours faciles, et que les fluides peuvent se solidifier en dessous de leur température de fusion équilibre. Cela est effectivement vrai, car différents facteurs tels que la pureté du composé, la pression et les impuretés peuvent influencer le point de fusion réel d'une substance. En ce qui concerne les mélanges de sels, ils peuvent présenter des points de fusion différents de ceux de leurs composés individuels. Cela est dû à des interactions spécifiques entre les ions présents dans le mélange, ce qui peut abaisser la température de fusion globale. Ces mélanges de sels, lorsqu'ils sont parfaitement liquides ioniques (LI), Cependant, même si la température de fusion des liquides ioniques est inférieure à 100 ° C, il peut toujours être utilisé dans des applications nécessitant des températures élevées. Par exemple, vous mentionnez $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NO}_3]$ à 120°C (4). De tels liquides ioniques peuvent avoir une stabilité et une résistance à la chaleur qui leur permettent d'être utilisés à des températures supérieures à leur point de fusion. Les liquides ioniques sont généralement stables à des températures élevées et peuvent être utilisés dans diverses applications industrielles et chimiques nécessitant des températures élevées, telles que les procédés catalytiques, la chimie des polymères et l'électrochimie. Il convient de noter que la stabilité et les propriétés thermiques des liquides ioniques varient en fonction de leur composition chimique spécifique. Par conséquent, il est important de connaître les caractéristiques particulières d'un liquide ionique donné avant de l'utiliser dans une application nécessitant des températures élevées. La membrane d'oxyde de manganèse subit une dilatation électrique et devient un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'eau (5).

I.3. Structure du liquide ionique:

Un liquide ionique est un type de liquide constitué entièrement d'ions, dont les interactions sont principalement régies par les forces électrostatiques de Coulomb. Les liquides ioniques sont généralement composés de cations organiques présentant une faible symétrie. Les familles courantes de cations organiques utilisés dans les liquides ioniques comprennent les ammoniums, les sulfoniums, les phosphoniums, les imidazoliums et les pyridiniums, avec divers substituants Plus spécifiquement, dans ce cas, il s'agit d'un composé basé sur l'imidazolium. (Figure I.1) représente la Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides Ioniques).

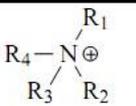
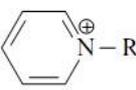
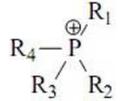
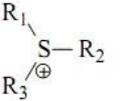
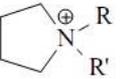
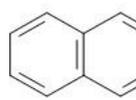
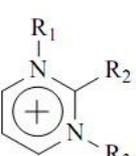
Cations	Anions	
 ammonium	Br^{\ominus} Cl^{\ominus}	} Anions de 1ère Génération
 pyridinium	$\text{Br}^{\ominus}/\text{AlCl}_3$ $\text{Cl}^{\ominus}/\text{AlCl}_3$	
 imidazolium	PF_6^{\ominus} BF_4^{\ominus}	} Anions de 2ème Génération
 phosphonium	$\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$ $^{\ominus}\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	
 sulfonium	$\text{CF}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2^{\ominus}$	
 pyrrolidinium	NO_3^{\ominus} $^{\ominus}\text{N}(\text{CN})_2$	
 thiazolium		
 benzopyridinium		
 pyrimidinium		

Figure I.1: Liste des cations et anions les plus utilisés pour les Liquides Ioniques (6).

Les liquides ioniques peuvent être classés en fonction des types d'anions qui les composent. Il existe trois principaux groupes d'anions :

- A. **Les anions polynucléaires :** Ce groupe est principalement représenté par l'anion chlorure (Cl^-) associé à l' AlCl_3 . Ces liquides ioniques sont souvent appelés chlorures d'aluminium.
- B. **Les anions halogénures :** Ce groupe comprend des anions tels que le chlorure (Cl^-), le bromure (Br^-), etc. Ces liquides ioniques sont formés par la combinaison d'un cation organique et d'un anion halogénure.
- C. **Les anions nitrate :** Les liquides ioniques de cette classe contiennent l'anion nitrate (NO_3^-). Ils sont souvent désignés comme des liquides ioniques de "première

génération". Ensuite, il y a d'autres types d'anions couramment utilisés dans les liquides ioniques :

- ❖ L'hexafluorophosphate (PF_6^-) et le tétrafluoroborate (BF_4^-) sont deux anions fréquemment utilisés. Les liquides ioniques contenant ces anions sont largement répandus et étudiés.
- ❖ L'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) ou triflate est également utilisé dans certains liquides ioniques.
- ❖ Les anions bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (NTf_2^-) sont de plus en plus utilisés dans les liquides ioniques, notamment en raison de leurs bonnes propriétés de stabilité et de conductivité.
- ❖ Les anions organiques mononucléaires, tels que l'anion dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), sont également présents dans certains liquides ioniques. Ces différents groupes d'anions offrent une diversité de propriétés et de comportements, ce qui permet d'adapter les liquides ioniques à différentes applications spécifiques.

I.4. Historique:

Le premier liquide ionique a été décrit par Gabriele Wainer en 1888 à température ambiante avec un point de fusion de 52-55°C. Nitrate d'éthylammonium (NH_3 et NO_3) et Au XIXe siècle, la première méthode de préparation de liquides ioniques était basée sur la méthode de Friedel-Kraft. Lors de la réaction de Friedel & Kraft entre le benzène et le chlorure de méthyle excité par l'acide de Lewis AlCl_3 , la seconde phase est représentée. Une forme "d'huile rouge". Prof. Jerry Atwood, Université du Missouri La structure de ce composé sera plus tard déterminée par la présence de résonances RMN et correspond à une réaction de Friedel & Kraft précédemment postulée du complexe médiateur : l'heptadichloroaluminate **(2)**. Sel liquide de nitrate d'alkylammonium, point de fusion 12°C. Des programmes de développement de tels véhicules seront lancés dans des applications telles que les fluides propulseurs pour la marine et l'artillerie navale, et conduiront à la découverte de nitrates plus complexes et à de nombreux brevets **(2)**. À l'époque, les scientifiques prêtaient peu d'attention à cette découverte, et seulement 40 ans plus tard, le premier brevet montrant les LI était déposé **(3)**. En fait, Hurley et al. Le développement des premiers chloroaluminates anioniques de synthèse a permis le dépôt électrolytique à basse température de l'aluminium **(4)**. Ce les chloroaluminates constituent la première génération de lithium. En 1934, Grenash eut l'idée d'utiliser des liquides ioniques comme solvant de la cellulose. Dans les années 1960, John Yok a mis au point un procédé de fabrication d'un liquide en combinant deux chlorures de cuivre solides et deux chlorures

d'ammonium. En 1961, Bloom a inventé le terme « liquides ioniques » ; sur les sels fondus. Au cours des années 1970 et 1980, ces LI étaient principalement utilisés dans le domaine de l'électrochimie. Bien qu'il s'agisse d'une avancée importante, les liquides à base de chloroaluminate, qu'ils soient composés de cations pyridinium ou imidazolium, sont très sensibles à l'eau et à l'hydrolyse. Une autre étape a été la production de lys stables à l'air qui peuvent être facilement préparés sans précautions particulières (5) (**Figure I.2**).

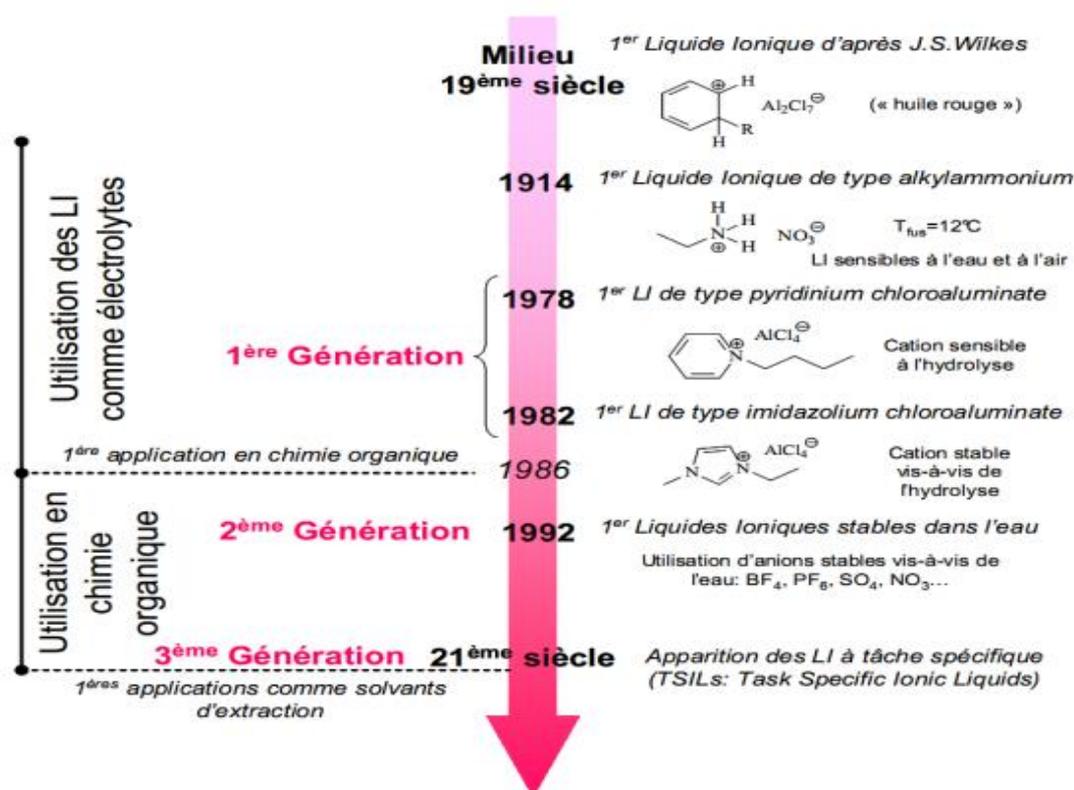


Figure I.2: Chronologie de l'apparition et du développement des Liquides Ioniques (7).

I.5. Synthèse des liquides ioniques:

Les liquides ioniques ont des propriétés inhabituelles et leur synthèse est simple. La synthèse de ces sels est effectuée en deux étapes (**Figure. I.3**) La première étape est une réaction de quaternisation de l'atome d'azote (de phosphore ou de soufre) par un halogénure d'alkyle. Typiquement cette réaction se fait au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours (8). L'utilisation des micro-ondes permet de diminuer considérablement ce temps de réaction(9). Cette quaternisation peut aussi se faire grâce aux ultrasons sans solvant (10). Les halogénures sont peu utilisés en tant que tel en chimie organique car LI sont très hygroscopiques. L'halogène a un caractère très coordonnant, et peut induire des réactions

parasites. Pour cela, ces sels sont ensuite modifiés lors de la deuxième étape par la métathèse anionique.

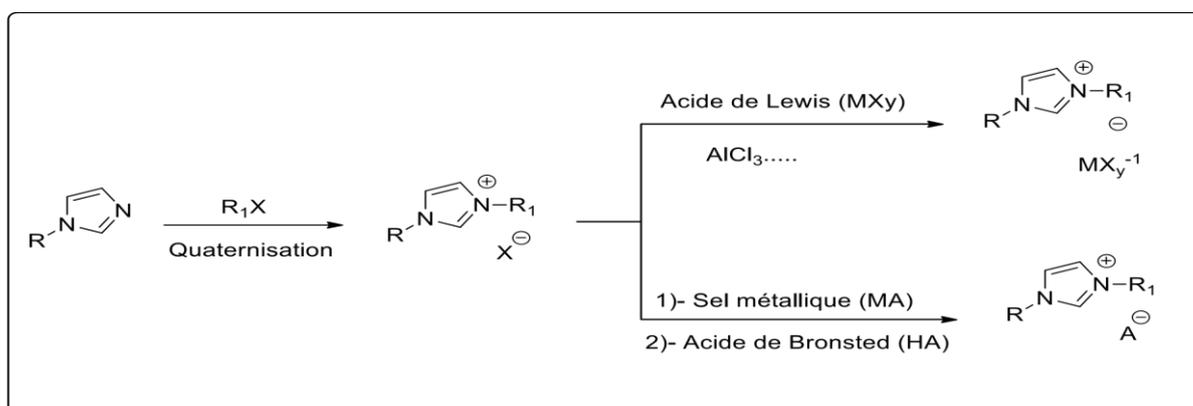


Figure I.3 : Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques. (8; 10)

Il existe deux méthodes différentes pour cette deuxième étape :

- La métathèse anionique
- La neutralisation acide.

I.5.1. Quelques exemples de synthèse ionique liquide :

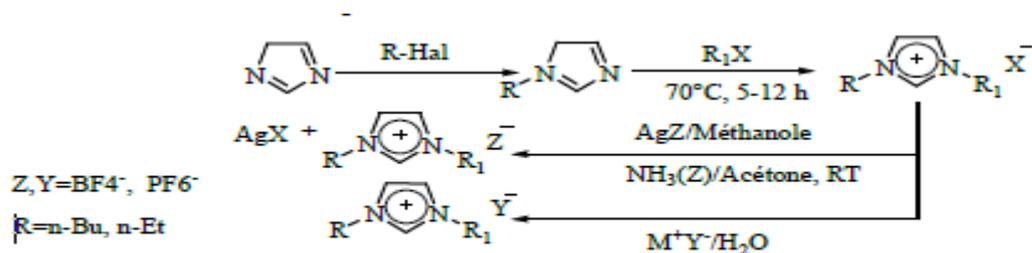


Figure I.4: Synthèse de liquides ioniques de sels de N, N'-dialkylimidazolium. (11).

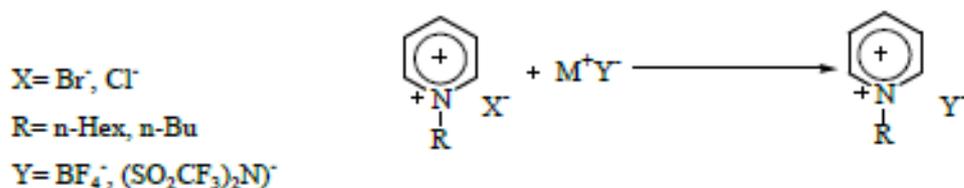


Figure I.5 : Synthèse de liquides ioniques de sels de N-alkyl pyridinium. (12).

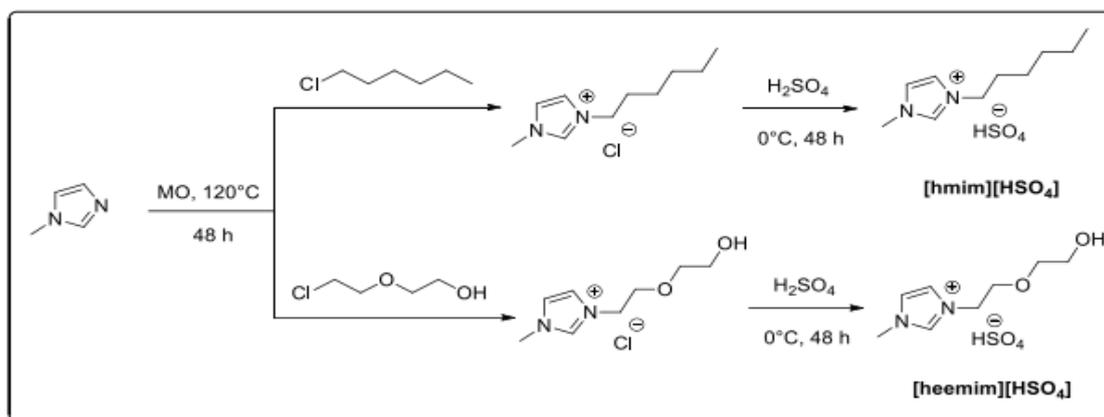


Figure I.6 : Synthèse de l'hydrogénosulfate de 1-[2-(2-hydroxy-éthoxy) éthyl]-3-méthylimidazolium [hmim⁺] [HSO₄⁻] ET [heemim⁺] [HSO₄⁻]. (13).

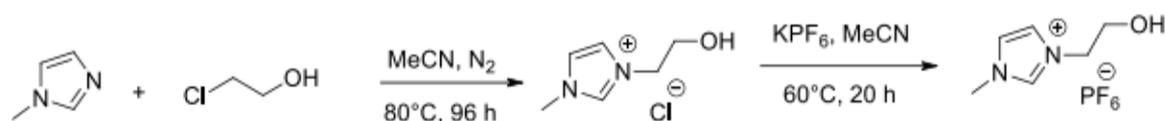


Figure I.7 : synthèse de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-hexafluorophosphate méthylimidazolium ([hydremim⁺] [PF₆⁻]). (14).

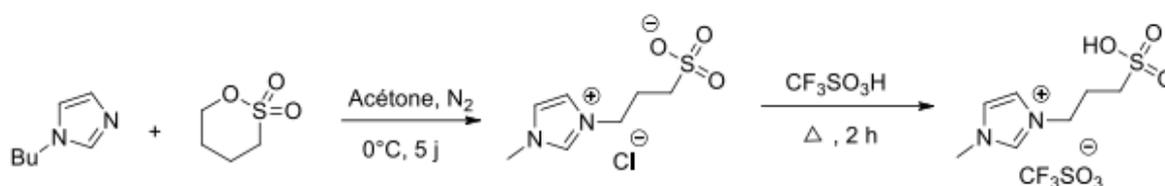


Figure I.8 : synthèse d'un liquide ionique à fonction acide sulfonique en bout de chaîne latérale à l'aide d'un 1,4-butasulfone. (15).

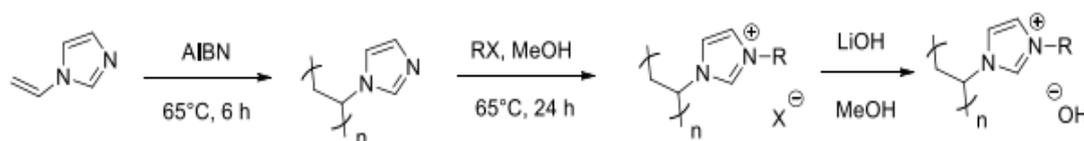


Figure I.9 : Synthèse de PLI-X et PLI-OH (16).

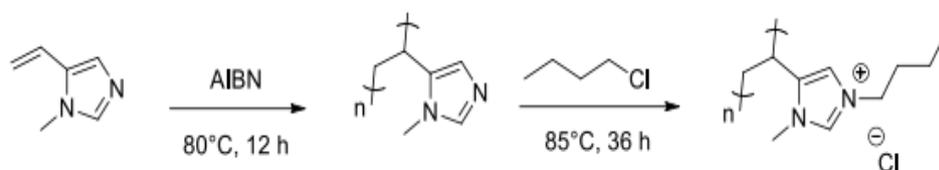


Figure I.10 : Synthèse de poly (1-butyl-3-méthyl-4-vinylimidazolium) (17).

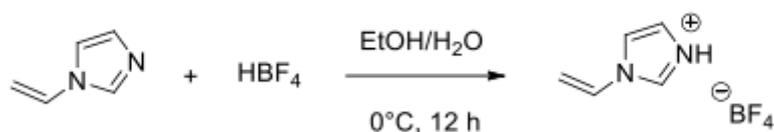


Figure. I.11:Préparation de monomères vinyliques cationiques (18).

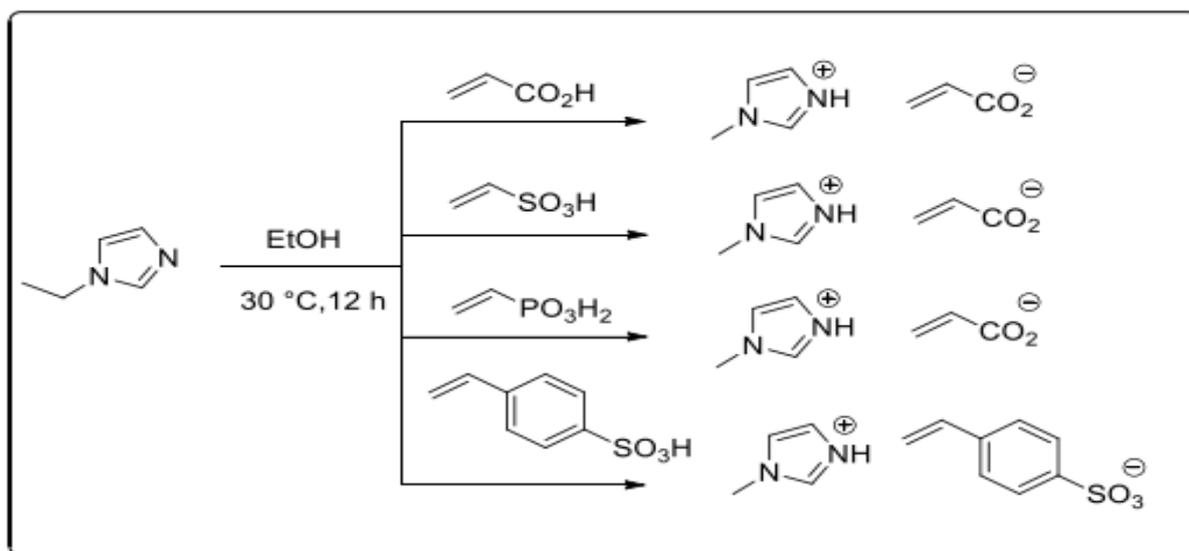


Figure I.12 : Préparation de monomères vinyliques anioniques à partir de différents acides polymérisables. (19).

I.6. Propriétés des liquides ioniques:

I.6.1. Propriétés générales des liquides ioniques:

Les principaux avantages de ces sels organiques sont les suivants :

- Leur tension de vapeur est négligeable, ce qui est un avantage pour éliminer les composés volatiles présents dans des liquides ioniques (20) .
- Ce sont de bons solvants vis-à-vis d'un grand nombre de composés organiques et inorganiques, permettant d'effectuer des réactions catalytiques en milieu homogène.
- LIs ne sont pas solubles dans la plupart des solvants organiques apolaires usuels, d'où la possibilité de réaliser des réactions catalytiques en milieu biphasique (20).
- LIs peuvent être utilisés comme solvant et catalyseur (21) .
- LIs sont généralement composés de cations et d'anions, ce qui est important pour les industries qui utilisent des catalyseurs dérivés de métaux de transition (22).
- Leur synthèse est généralement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.
- Il est possible de les recycler en utilisant un solvant adéquat (22) .
- Un simple changement de leur structure, de l'association anion-cation permet de moduler toutes ces propriétés (23).

I.7. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques:

I.7.1. Température de fusion:

L'une des propriétés les plus importantes pour l'évaluation d'un liquide ionique est son point de fusion. Un sel fondu est défini comme un liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C (24). La température de fusion peut être influencée par différents paramètres qui sont : (25)

- La répartition des charges sur les ions.
- La nature des cations.
- La nature des anions.
- La longueur des chaînes alkyle

I.7.2. Viscosité :

La viscosité des liquides ioniques à base de cations ammonium quaternaire est réduite lorsqu'une des chaînes alkyles est remplacée par une chaîne alcoxy(26). Une image microscopique du rôle joué par la fonction éther dans la diminution de la viscosité des liquides ioniques d'ammonium quaternaire est fournie ici par des simulations de dynamique moléculaire (DM). Un modèle pour le liquide ionique-éthyl-N, N-diméthyl-N-(2méthoxyéthyl) ammonium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide, MOENM₂E TFSI, est comparé à son homologue tétraalkylammonium. Le dérivé alcoxy a une viscosité plus faible, des coefficients de diffusion ionique plus élevés et une conductivité plus élevée que le système tétra alkyle à la même densité et à la même température. Une signature claire de la fonction éther sur la structure liquide est observée dans les corrélations cation-cation, mais pas dans les corrélations anion-anion ou anion-cation. Dans les liquides ioniques alkyles et alcoxy, il y a agrégation de longues chaînes de cations voisins dans des structures de type micelle. Les simulations MD indiquent que l'assemblage moins efficace entre les chaînes alcoxy plus flexibles, par rapport aux chaînes alkyle, est la raison structurelle de la mobilité ionique plus élevée dans MOENM₂E TFSI (26).

I.7.3. Conductivité:

Les liquides ioniques possèdent des conductivités ioniques meilleures que les systèmes solvants/électrolyte organiques (jusqu'à ~ 10 mS.cm⁻¹). A températures élevées vers 200°C, une conductivité de 100 mS.cm⁻¹ peut être atteinte pour quelques systèmes. La conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités (27). Les ions volumineux constituants des liquides ioniques réduisent la mobilité de l'ion, ce qui amène par suite à la diminution des conductivités. La conductivité des liquides ioniques est inversement proportionnelle à leur viscosité. L'augmentation de température augmente la conductivité et diminue la viscosité. En outre, la formation des paires d'ions et/ou l'agrégation des ions entraînent la diminution de la conductivité (27). La représentation de Walden permet de détecter non seulement l'existence de différentes formes d'association des cations avec les anions, mais aussi de mettre en évidence la présence des mobilités ioniques élevées (28).

I.7.4. Densité:

La grande majorité des liquides ioniques possèdent une densité plus importante que l'eau et comprise entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium (29). ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium. Généralement, la densité diminue dans l'ordre suivant: pyridinium>imidazolium> ammonium >piperidinium La densité est également affectée par l'anion et devient plus lourde par l'introduction d'éléments lourds tels que les chaînes fluor alkyles (30).

I.7.5.Pression de vapeur:

Les liquides ioniques n'ont pas une pression de vapeur mesurable, ce qui permettra l'efficacité de séparation des produits par simple distillation du mélange de réaction et le problème de la formation azeotrope entre le solvant et les produits est éliminé. Ainsi, nous récupérons et purifions facilement les produits de réaction par distillation sans que le solvant ne s'évapore ou se dégrade au cours des distillations (19).

I.7.6. Stabilité et acidité:

Plusieurs liquides ioniques sont non miscibles avec de l'eau selon la nature de l'anion, des sels hydrophiles [BMIM⁺][Br⁻], [BMIM⁺][CF₃COO⁻],[BMIM⁺][CF₃SO₃⁻] et [BMIM⁺][BF₄⁻] sont très solubles dans l'eau par contre les sels ioniques avec le même cation mais les anions hydrophobes tels que [PF₆⁻] et [CF₃SO₂]₂⁻ à 20°C forment un mélange biphasique (31). La réactivité du cation imidazolium est principalement liée à la forte acidité du proton en position 2 (pKa=21-24) (32). Qui est connu pour déprotonner dans les conditions de base ou en présence de métaux de transition riches en électrons et produire des carbènes (33). Certains LI peuvent même se comporter comme des superacides. Mais la désalkylation du cation par élimination de Hoffman est également possible en présence d'eau et de palladium, en sonochimie⁸¹ ou à des températures élevées⁸². Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 (34).

I.8. Application de liquides ioniques:

Depuis dix ans, les liquides ioniques ou les sels fondus représentent un champ en croissance. En plein essor pour leurs applications en synthèse organique, en catalyse, en phase stationnaire ou en électrolytes selon les domaines d'application. ... etc (25).

Sont traités comme la synthèse des métaux réducteurs, les dépôts électrolytiques, les conversions d'énergie, les applications électro-analytiques et celles qui concernent les matériaux nucléaires ainsi que les nanomatériaux.

I.9. Conclusion:

Les LI sont des liquides généralement formés par un cation organique et un anion organique ou inorganique et dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Leurs propriétés remarquables ont suscité un grand intérêt dans leurs applications. Potentiel dans de nombreux domaines industriels. En particulier, il est possible de créer des LI sur mesure pour des applications particulières en combinant cation et anion spécifique. Cependant, cet objectif exige une connaissance approfondie de l'origine au niveau moléculaire de leurs propriétés macroscopiques, et en particulier de leurs structures et dynamiques moléculaires (35).

Reference:

1. Rybińska-Fryca, A., Sosnowska, A., & Puzyn, T. (2018). Prediction of dielectric constant of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*.
2. Bharti, A., Verma, R., Namdeo, S., Malviya, A., Banerjee, T., & Sandler, S. I. (2018).
3. MACFARLANE, D., KA, M. et PRINGLE, J. M. - An Introduction to Ionic Liquids.
4. ZHOU, F., IZGORODIN, A., HOCKING, R. K., SPICCIA, L. et MACFARLANE.
5. VENKATRAMAN, V., EVJEN, S., KNUUTILA, H. K., FIKSDAHL, A. et ALSBERG, B. K. - Predicting ionic liquid melting points using machine learning. *J. Mol.*
6. S. Ghammamy, « A new Method of Synthesis, Characterization, Theoretical Calculations and Biological Studies of Sodium Tetrafluoroborate (III) », *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol. 39, p. 3772, 2000.
7. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.
8. J. B. S. Haldane, « NAMED EQUATIONS AND LAWS IN CHEMISTRY (H–Z) », 2000.
9. Guo Dingnan ET Xiao Mingqian, "Synthèse rapide par micro-ondes en deux étapes de liquide ionique et son application dans l'extraction de déchets liquides de métaux lourds", 2000.
10. J. Fraga-Dubreuil, M.-H. Famelart, et J. P. Bazureau, « Ecofriendly Fast Synthesis of Hydrophilic Poly (ethyleneglycol)-Ionic Liquid Matrices for Liquid-Phase Organic Synthesis. », *Organic process research & development*, vol. 6, no 4, p. 374–378, 200.
11. H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 2001, 26.
12. J. L. Thomas, J. Howarth, K. Hanlon, D. McGuirk, *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 413.
13. J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J. P. Bazureau, et J. Hamelin, « Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media », *Catalysis Communications*, vol. 3, no 5, p. 185–190, 2002.
14. X.-L. Tao, M. Lei, et Y.-G. Wang, « Ionic liquid supported synthesis of β -lactam library in ionic liquid batch », *Tetrahedron letters*, vol. 48, no 29, p. 5143–5146, 2007.
15. A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, et J. H. Davis, « Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no 21, p. 5962–5963, 2002.
16. K. P. Charan, N. Pothanagandhi, K. Vijayakrishna, A. Sivaramakrishna, D. Mecerreyes, et B. Sreedhar, « Poly (ionic liquids) as “smart” stabilizers for metal nanoparticles », *European Polymer Journal*, vol. 60, p. 114–122, 2014.
17. J. WANG et T. W. SMITH, « Synthesis and polymerization of liquid ionic 1-methyl-3-alkyl-5-vinylimidazolium salts », *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry*, vol. 45, no 2, p. 290–291, 2004.

18. M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, ET H. Ohno, « Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no 4, p. 1057–1062, 2001.
19. Y. François, K. Zhang, A. Varenne et P. Gareil, «New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid--molecular solvent mixtures,» *Analytica ch.*
20. BOUADD, A., GASMI, S., & SI MOUSSA, C. (2020). MODELISATION DE LA CAPACITE CALORIFIQUE DES MELANGES BINAIRES DE LIQUIDES IONIQUES A L'AIDE DES TECHNIQUES INFORMATIQUES INTELLIGENTES.
21. Lekhal, R., & Lazouzi, S. (2016). Synthèse, caractérisation et application catalytique des hydrotalcites dans la réaction de condensation de benzaldehyde (Doctoral dissertation, UMMTO).
22. MAZOUZ, E. H., & BERKANE, Z. (2017). Etude et préphase de réalisation d'un biocapteur à base de glucose oxydase et liquides ioniques (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
23. Touati, M. (2019). Synthèse de deux nouveaux liquides: le iodure et dihydrogénophosphate de 1-(butyl)-3-Vinylimidazolium.
24. AHMED, Amna et 2019, « Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques ». Juin.
25. Boumediene, Haddad et « Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium : Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique » juin 2012.
26. Zhou, Z. B., Matsumoto, H., & Tatsumi, K. (2005). Low melting, low viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chemistry—A European Journal*, 11(2), 752-766.
27. Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical chemistry chemical physics*, 8(18), 2101-2116.
28. Yoshizawa, M., Tamura, M., & Fujita, M. (2006). Diels-Alder in aqueous molecular hosts.
29. Dzyuba, S. V., & Bartsch, R. A. (2002). Influence of structural variations in 1 alkyl (aralkyl) 3 methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids. *ChemPhysChem*, 3(2), 161-166.
30. Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2005). Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity.
31. Francois, Y., 2006. Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. *Chimie ParisTech*.
32. N. V. K. A. Sudhir, J. F. Brennecke, A. Samanta, How polar are room-temperature ionic liquids? *Chem. Commun.* 2001, 413.

Référence

33. Thomazeau, C., et al.

34. Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 913-921.

35. Mohamed, R. S., Zineb, T. O. U. A. T. I., & Cherif SI, M. O. U. S. S. A. (2020).
MODELISATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES MELANGES BINAIRES DE
LIQUIDES IONIQUES A L'AIDE DE TECHNIQUES INFORMATIQUES
INTELLIGENTES.

Chapitre II

Bibliographie sur stress oxydatif

II. Introduction

Le stress oxydant se définit comme l'incapacité de l'organisme de se défendre contre les espèces réactives de l'oxygène (ERO) en raison de la perturbation d'équilibre endogène entre ces derniers et les agents oxydants (AO). Ce déséquilibre conduit potentiellement à des dégâts structuraux et fonctionnels. Les ERO sont des espèces chimiques oxygénées telles que les radicaux libres, ions oxygénés, peroxydes, rendues chimiquement très réactives par la présence d'électrons de valence non appariés dans l'orbitale la plus externe. L'équilibre est rétabli soit par oxydation (perte de cet électron libre) ou par réduction (gain d'un autre électron). Le caractère radicalaire de la molécule ne disparaît pas, l'électron libre peut passer sur d'autres molécules, c'est le phénomène d'oxydation en chaîne. Plusieurs facteurs influencent le stress oxydatif, certains augmentant la production des ERO comme la consommation élevée d'O₂ au cours d'une activité sportive intense consommatrice d'énergie, d'autres réduisent les capacités antioxydantes telles que le déficit enzymatique congénital en G6PD (1).

Le stress oxydatif, radicaux libres et antioxydants:

II.1. Stress oxydant:

Dans les situations normales, les radicaux libres sont produits par divers mécanismes physiologiques en petites quantités, ils ont des rôles comme : assurer les fonctions de certaines enzymes, la transduction des signaux cellulaires, la défense immunitaire contre les agents pathogènes etc. (2).

La production physiologique de radicaux libres est entièrement sous le contrôle du système antioxydant, qui s'adapte également au niveau de radicaux libres présents. Dans ces conditions normales, la balance antioxydant/prooxydant est considérée comme équilibrée (2). Cependant, dans des conditions pathologiques ou provoquées par des facteurs exogènes, une surproduction de ces composés est possible (3).

Un déséquilibre de la balance antioxydant en faveur de la production d'ERO constitue un stress oxydatif (**Figure. II. 1**) (3).

Le stress oxydatif est souvent à l'origine de dommages directs sur les biomolécules (oxydation de l'ADN, des protéines, des lipides et des glucides), ainsi que de dommages secondaires dues au caractère cytotoxique et mutagène des métabolites libérés, notamment lors

de l'oxydation des lipides (4;5). Le stress oxydatif dénature les lipides, les protéines, l'ADN et conduit à la pathologie (6).



Figure II.1 : Le déséquilibre entre la production des radicaux libres (oxydants) et les mécanismes de défense (antioxydants) (7).

Le stress oxydatif détruit les macromolécules intracellulaires, oxyde les lipides, l'ADN ou les protéines. De nombreux dysfonctionnements cellulaires résultent de cette lésion biochimique, variable selon le niveau de stress : hyperprolifération cellulaire, mort cellulaire par apoptose, dépôt lipidique, mutagénèse. En produisant de telles maladies, le stress oxydatif est en partie responsable de nombreuses maladies liées à l'âge telles que le cancer, les maladies cardiovasculaires, les maladies neurodégénératives (par exemple la maladie d'Alzheimer) (9).

II.2. Radicaux libres:

Un radical libre est défini comme toute molécule possédant un ou plusieurs électrons non appariés (10). La présence d'un électron rend les radicaux libres très réactifs, ils sont à la fois oxydants et réducteurs (11). En fait, les radicaux libres sont très instables et réagissent rapidement avec d'autres composants pour tenter de capturer les électrons nécessaires pour atteindre la stabilité (12). Une réaction en chaîne commence lorsque le radical libre attaque la molécule stable la plus proche, arrachant son électron et étant détruit devient elle-même un radical libre (13).

Les radicaux libres sont des espèces extrêmement dangereuses, capables de provoquer un nombre considérable de maladies, et sont également des espèces essentielles (14). Une source importante de radicaux libres est le mécanisme du cycle redox produit dans l'organisme, comme

les molécules oxydantes de la quinone. Les rayonnements et les particules inhalées (amiante, silice) peuvent également générer des radicaux libres (15).

II.2.1. Nature et sources des radicaux libres:

Les organismes utilisent l'oxygène pour oxyder les substrats riches en carbone et en hydrogène. Cependant, lorsque les molécules sont oxydées par l'oxygène, ce dernier est réduit et forme des intermédiaires de radicaux libres hautement réactifs appelés espèces réactives de l'oxygène (ERO) (**Figure. II.2**). Ces (ERO) sont des molécules contenant de l'oxygène, mais sont beaucoup plus réactives que les molécules d'O₂ (16).

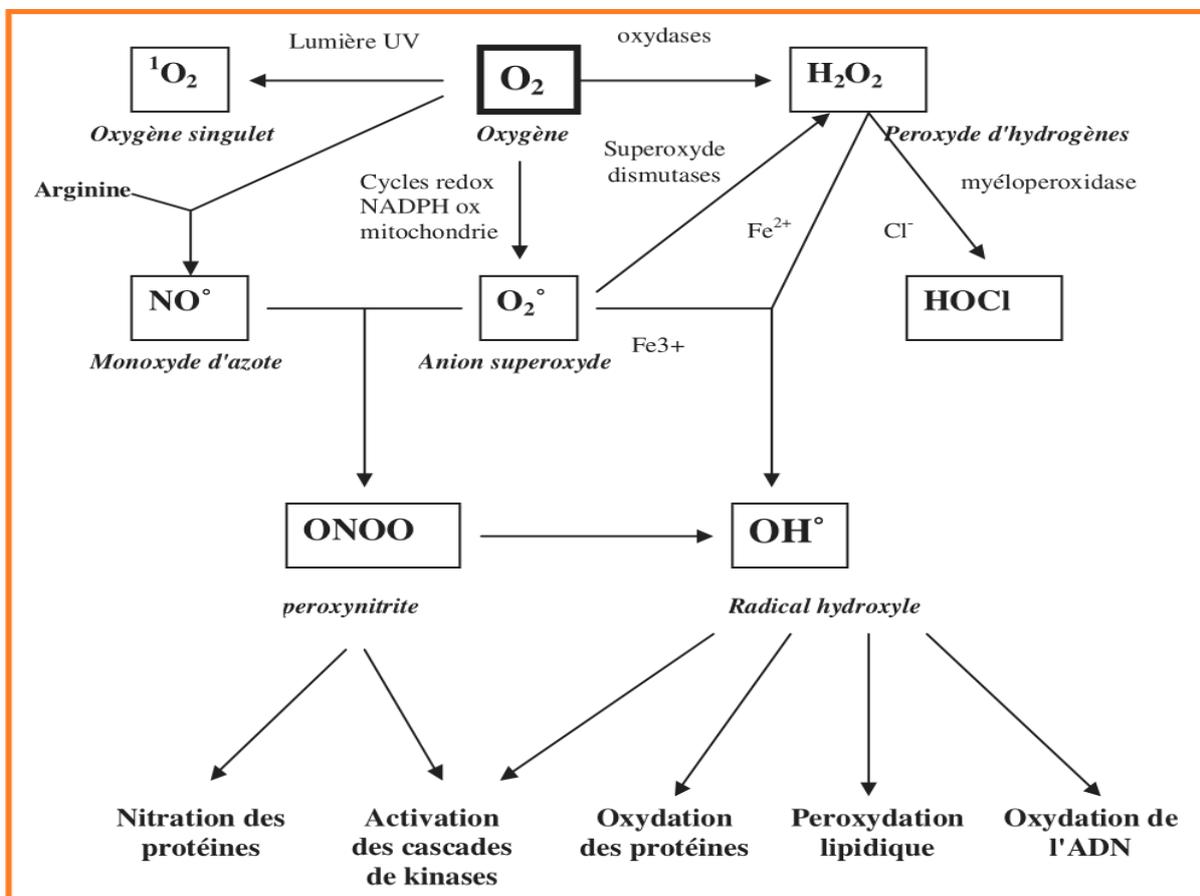


Figure. II. 2 : Origine des différents radicaux libres oxygénés et espèces réactives de l'oxygène impliqués en biologie. (2)

Ces ERO comprennent des radicaux libres tels que l'anion superoxyde (O₂⁻) ou le radical hydroxyle (HO.), le radical peroxyde (ROO.) et des espèces non radicalaires telles que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'oxygène singulet (O₂). Les anions superoxydes et les radicaux

hydroxyles sont très instables par rapport au H_2O_2 à diffusion libre et à durée de vie plus longue **(16)**.

En biologie, les radicaux libres sont formés le plus souvent par gain d'électron à partir de l' O_2 **(17)**. Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer trois groupes **(2)**.

- Les radicaux primaires, qui constituent un ensemble restreint de composés radicalaires et dérivent de l'oxygène par des réductions à un électron tels l'anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et le radical hydroxyle OH^{\bullet} , ou de l'azote tel le monoxyde d'azote NO^{\bullet} . Ils jouent un rôle particulier en physiologie **(8)**.

- Les radicaux secondaires se forment par réaction des radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule. D'autres espèces dérivées de l'oxygène dites espèces actives de l'oxygène, comme l'oxygène singulier (1O_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le nitroperoxyde ($ONOOH$), ne sont pas des radicaux libres, mais sont aussi réactives et peuvent être des précurseurs de radicaux.

II.3. Les antioxydants:

Les antioxydants sont l'ensemble des molécules susceptibles d'inhiber directement la production, de limiter la propagation ou de détruire les espèces réactives de l'oxygène **(Figure. II.3, II.4) (2)**.

Le corps humain possède un système de défense très efficace contre la surproduction d'ERO et d'ERN. Le terme antioxydant fait référence à toute substance qui, en faible concentration par rapport à un substrat d'oxygène, retarde ou inhibe significativement l'oxydation de ce substrat **(18)**. Ainsi, les cellules utilisent de nombreuses stratégies antioxydantes et dépensent de grandes quantités d'énergie pour contrôler leurs niveaux d'ERO. Les propriétés des systèmes antioxydants varient selon le type de tissu et de cellule et selon l'environnement intracellulaire ou extracellulaire. Dans le système de défense antioxydant de notre organisme, on distingue les systèmes enzymatiques et non enzymatiques **(19)**.

En parallèle, des plantes utilisées en médecine traditionnelle sont douées de propriétés antioxydants remarquables. Elles contiennent une grande variété d'antioxydants comme la vitamine C et E, les caroténoïdes, les oligoéléments et surtout les polyphénols **(20)**.

II.3.1. Différents types d'antioxydants:

II.3.1.a. Les antioxydants endogènes:

Les antioxydants endogènes sont soit enzymatiques soit non enzymatiques (ferritine, céruloplasmine, albumine, oligoéléments, etc.). Les principales enzymes antioxydantes sont : le superoxyde dismutase (SOD), la glutathion peroxydase (GPx) et la catalase (CAT). A côté de ces dernières, il existe d'autres enzymes (hème oxygénase 1, thiorédoxines, etc) ayant également des propriétés antioxydantes. La classe d'antioxydants non enzymatiques regroupe des composés endogènes de faible poids moléculaire (glutathion) (21).

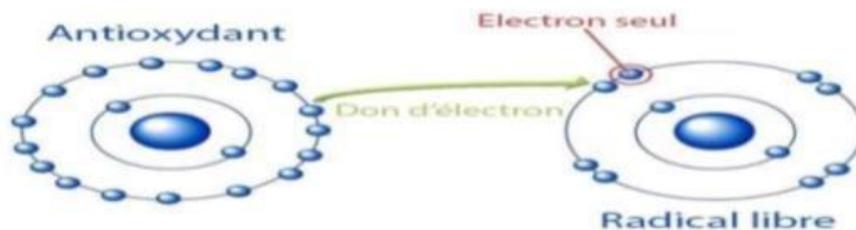


Figure. II. 3 : Neutralisation d'un radical libre par un antioxydant (22).



Figure II.4 : Action des antioxydants sur les radicaux libres (23).

II.3.1.b. Les antioxydants exogènes:

Toutes les défenses peuvent être renforcées par des apports exogènes par :

Les vitamines:

vitamine C (l'acide ascorbique):

Est généralement considéré comme l'antioxydant hydrosoluble, le plus efficace dans le plasma humain. C'est un cofacteur pour beaucoup des réactions enzymatiques importantes. Il

fournit la protection contre le stress oxydatif en agissant comme un boueur des ERO, directement ou indirectement en recyclant l'antioxydant liposoluble, l'alpha-tocophérol (la vitamine E) (24). Dans les cellules, il est maintenu dans sa forme réduite par la réaction avec le glutathion (25).

La vitamine E ou Tocophérols:

C'est une vitamine liposoluble. Elle prévient la peroxydation des lipides membranaires in vivo en captant les radicaux peroxydes (ROO[•]), empêchant ainsi la propagation de la peroxydation lipidique. Elle est présente dans les huiles végétales (huile d'arachide), ainsi que dans les noix, les graines de sésame, le lait et les œufs (26).

Les oligo-éléments:

Les oligoéléments (sélénium, cuivre, zinc) sont des cofacteurs des antioxydants enzymatiques, mais également des caroténoïdes, de l'acide urique et des polyphénols (27).

Les Polyphénols:

Les polyphénols sont caractérisés par la présence d'au moins un noyau benzénique auquel est directement lié au moins un groupement hydroxyle. Il existe également des structures plus complexes comme les flavonoïdes et les anthocyanes, qui présentent aussi dans leur structure un cycle benzénique plus ou moins substitué par des groupements hydroxyles. Ils sont naturellement capables de piéger des radicaux libres (28). Ceci est dû à leur propriété de donation d'atomes d'hydrogène disponibles dans les substituants hydroxyles de leurs groupes phénoliques ce sont d'excellents piègeurs des ERO et de très bons chélateurs des métaux de transition comme le fer et le cuivre (29). Leur effet protecteur est notamment connu dans le système cardiovasculaire. Ils sont particulièrement présents dans certaines boissons (thé, vin rouge...) ou les fruits et légumes (agrumes, carottes...) (28).

II.3.2. Rôle des antioxydants:

Les antioxydants endogènes de type enzymatique sont plutôt impliqués dans la neutralisation des ERO alors que les antioxydants non enzymatiques et ceux d'origine exogène sont des donneurs de proton ou d'électron. Les antioxydants peuvent également être différenciés selon leur mécanisme d'intervention, mais surtout selon le niveau auquel ils interviennent dans

le processus d'oxydation. Il apparaît également de façon plus en plus évidente, que les antioxydants peuvent agir directement en tant que messages cellulaires permettant une régulation des niveaux des ERO ou des enzymes nécessaires à la lutte contre les agressions d'oxydation (30).

Donc leur rôle est triple : ils empêchent la formation de radicaux libres, ils les éliminent quand ils sont en excès et ils réparent les cellules endommagées.

On peut utiliser les antioxydants dans plusieurs domaines comme :

- Dans l'industrie chimique : pour éviter le durcissement du caoutchouc ou en métallurgie pour protéger les métaux de l'oxydation.
- Dans l'industrie agro-alimentaire : pour éviter le rancissement des corps gras.
- Dans l'industrie teinturerie : pour éviter l'oxydation des colorants au soufre ou des colorants de cuve lors de la teinture (31).

II.4. Conclusion:

Plusieurs facteurs peuvent contribuer au stress oxydatif, tels que l'exposition aux polluants environnementaux, une alimentation déséquilibrée, le stress chronique, le manque d'exercice physique, les infections, le tabagisme et la consommation excessive d'alcool. Les conséquences du stress oxydatif sont vastes et peuvent toucher différents systèmes de l'organisme. Il a été impliqué dans le développement de maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires, le diabète, les maladies neurodégénératives (comme la maladie d'Alzheimer et la maladie de Parkinson), les maladies pulmonaires, les maladies auto-immunes et certains types de cancer. De plus, le stress oxydatif peut contribuer à l'inflammation chronique, affaiblir le système immunitaire et altérer la fonction cognitive. La prévention et la réduction du stress oxydatif sont essentielles pour maintenir une bonne santé. Une alimentation équilibrée riche en antioxydants provenant de fruits, de légumes et d'autres sources végétales peut aider à neutraliser les radicaux libres. L'activité physique régulière, la gestion du stress, le maintien d'un poids santé, l'évitement du tabac et de l'alcool en excès, ainsi que la protection contre les expositions environnementales nocives, sont également des mesures importantes pour réduire le stress oxydatif (32).

Références

1. Bensakhria, A. (2018). Le stress oxydatif. *Toxicologie générale*, 70-86.
2. Favier, A. (2003). Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *AC.*: 108-115.
3. Favier, A. (2003). Le stress oxydant. *L'actualité chimique*, 108(10), 863-832.
4. Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T., Mazur, M., & Telser, J. (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *The international journal of biochemistry & cell biology*, 39(1), 44-84.
5. Campbell P.G.C., Pelletier E., Denizeau F, 2004, *Ecotoxicologie moléculaire* :.
6. Sies H, 1991, *Oxidative stress: Introduction*. In: *Oxidative stress: oxidants and antioxidants* (Edited by H. Sies), pp XV-XXII. Academic Press Ltd, London.
7. R.Belaïch, S.Boujraf, Facteurs inflammatoires et stress oxydant chez les hémodialysés : effets et stratégies thérapeutiques, *Médecine Des Maladies Métaboliques*, 10, (2016), 38–42.
8. J.F.Curtin, M.Donovan, T.G.Cotter, Regulation and measurement of oxidative stress in apoptosis, *J.of Immunological Methods*, 265, (2002), 49.
9. Baudin B, 2006, *Stress oxydant et pathologies cardiovasculaires*. *MT Cardio*, 2(1),.
10. André R., Jacques B., (2004). *Biochimie métabolique Edellipses*. Paris. pp: 217-225.
11. Bonnefont-Rousselot, D., Raji, B., Walrand, S., Gardes-Albert, M., Jore, D., Legrand, A. ... & Vasson, M. P. (2003). An intracellular modulation of free radical production could contribute to the beneficial effects of metformin towards oxidative stress.
12. En ligne Martinez-Cayuela, M. (1995). Radicaux libres d'oxygène et maladies humaines. *Biochimie*, 77 (3), 147-161.
13. 147-161., Martinez-Caguella M. (1995). Oxygen free radicals and human disease. *Biochem*. 77.
14. C.Migdal, M.Serres, Espèces réactives de l'oxygène et stress oxydant, *médecine/sciences*, 27, (2011), 405.
15. Ghanem.Samir.Abdellatif, Boutebaig.Othman, Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne de l'huile essentielle de *Rétama sphaerocarpa*, thèse Master Académique, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2019).
16. Nardjess.Kehili, L'effet protecteur d'un antioxydant naturel contre le stress oxydatif induit par le chlorure de cadmium, Thèse de Doctorat Biologie Animale et Environnementale, Université Badji-Mokhtar-annaba, (2018).
17. Droge, W. (2002). Radicaux libres dans le contrôle physiologique de la fonction cellulaire. *Revue physiologique*, 82 (1), 47-95.
18. Gutteridge, JM et Halliwell, B. (2018). Mini-bilan : Stress oxydatif, stress redox ou succès redox ? *Communications de recherche biochimique et biophysique*, 502 (2), 183-186.

19. Joël, M. (2012). La sexualité en prison de femmes (Doctoral dissertation, Paris 10).
20. Willhalm, T., Popovici, N., Boshmaf, Y., Plattner, H., Zeier, A. et Schaffner, J. (2009). Balayage SIMD : balayage de table en mémoire ultra rapide à l'aide d'unités de traitement vectoriel sur puce. Actes de la dotation VLDB, 2 (1), 385-394.
21. Youzan.Ferdiand.Djouhan, Influence d'un régime riche en Huile de palme sur le statut antioxydant, la fonction mitochondriale et les désordres métaboliques associés à l'obésité, Thèse doctorale Sciences Chimiques et Biologiques pour la Santé, (2017).
22. Carange, J. (2010). Rôle antioxydant et anti-apoptotique des brassinostéroïdes, une nouvelle.
23. Hayat.TRABSA, Activité antioxydante et anti-inflammatoire des fractions des plantes médicinales : Sedum sediformeetLyciumarabicum, thèse Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Biochimie, SNV, (2015).
24. J.S. Kirkwood, K. M. Lebold, C. L. Miranda, C.L.Wright , G.W.Miller, R.L.Tanguay, C. L. Barton, M.G.Traber, J.F.Stevens, Lipidomics and H2O labeling techniques reveal increased remodeling of DHA-containing membrane phospholipids associated with abnor.
25. A.M.Kabel, Radicaux libres et antioxydants : role des enzymes et de la nutrition, Journal of Nutrition and Health, 2, (2014), 37.
26. Mimouni.Mansouria, Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles de Rosmarinusofficinalis de deux régions Mostaganem et Relizane, thèse Master en biologie\ Spécialité: Valorisation Des Substances Naturelles Végétales, (2016).
27. J.Haleng, J.Pincemail, J.O.Defraigne, C.Charlier, J.P.Chapelle, Le stress oxydant, 62, (2007), 631-632.
28. M.Laraba, A.Serrat, O.Ghania, Etude in vitro de l'activité antioxydante des polyphénols isolés à partir d'une plante médicinale, thèse Master Science biologiques, (2016), 14.
29. I.Gulcin, Z.Huyut, M.Elmastas, H.Y.Aboul-Enein, Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid, Arabian Journal of Chemistry, 3, (2010), 43-53.
30. D.Durand, M.Damon, M.Gobert, Le stress oxydant chez les animaux de rente : principes généraux, Cahiers de Nutrition et de Diététique, 48, (2013), 220-221.
31. Guerres.Chaima, Moussous.Khedidja, Effets antioxydants et anti-enzymes du brunissement des extraits de MarrubiumVulgare L, thèse Master Sciences Biologiques, Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira, (2018).
32. Dupuis, C. (2017). Effet de la bétaine, de la C-Phycocyanine ou de l'activité physique sur la croissance tumorale du cancer du poumon chez le rat (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne [2017-2020]).

Chapitre III

Partie expérimentale

1^{ère} Partie: Synthèse des liquides ioniques:

III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons la préparation de quatre liquides ioniques dérivés de l'imidazolium: bromure de triméthylène bis-Vinyle imidazolium ($[V(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$), l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_2IM_2^+][I^-]$), chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-méthylimidazolium $[VBMIM^+][Cl^-]$ et Chlorure 1-(éthanoïque) 3-éthanoïque imidazolium $[ETEIM^+][Cl^-]$.

Nous vous présentons ici le protocole de synthèse des liquides ioniques dicationiques dans chacune des trois expériences, afin d'explorer les différentes propriétés de ces liquides ioniques, telles que leur conductivité, leur viscosité et leur solubilité. De plus, les liquides ioniques obtenus après quaternisation et métathèse sont analysés par spectrométrie RMN et IR.

III.2. Synthèses des liquides ioniques, dérivés d'imidazolium (N-alkyl imidazolium):

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

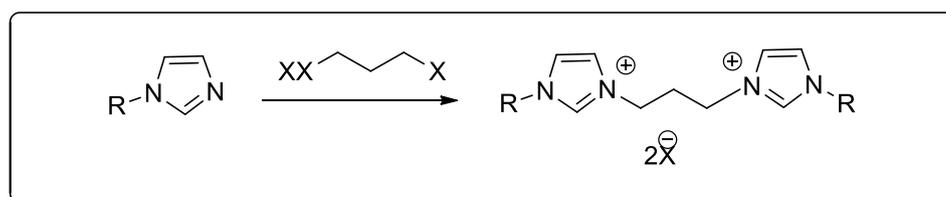


Figure III. 1 : Schéma de synthèse des liquides ioniques dérivés d'imidazolium (30)

III.2.1. Réactifs et matériaux:

Les réactifs utilisés dans cette étude sont, 1-méthylimidazole 99%, 1, 3-dibromopropane 99%, l'acétonitrile, l'éther diéthylique (99%), dichlorométhane, DMF. Tous ces réactifs sont utilisés sans aucune autre purification.

III.3. Synthèse et caractérisation de chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium**[EtOHMIM⁺][Cl⁻]:****III.3.1. Synthèse du bromure de triméthylène bis-Vinyle imidazolium ([V(CH₂)₃IM₂⁺]****[2Br⁻]):**

En suivant la même procédure décrite ci-dessus (Fig. III.2), 1-vinyleimidazole (9.07 ml, 100 mmol) et 1, 3-dibromopropane (5.21 ml, 49,98 mmol), 23 ml de DMF sont ajoutés dans un ballon de 100 ml. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant 4 heures en maintenant la température à 75°C. Le bromure de triméthylène bis-méthyle imidazolium a été obtenu sous forme d'un solide légèrement jaune.

III.3.2. Purification (6.60g, 17.12 mmol) avec un rendement de 63%.

Après refroidissement à l'ambiante, le produit obtenu (cristallin à température ambiante) est finement broyé, lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 80 ml) puis filtré avec papier filtre. Le produit est finalement séché sous pression réduite pendant 10 heures afin d'éliminer les traces de solvant(31).

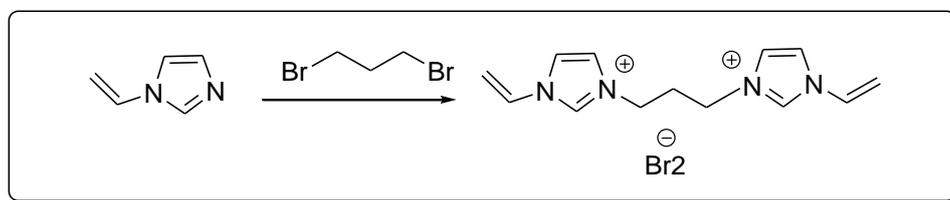


Figure III.2 : Réaction de quaternisation(31).

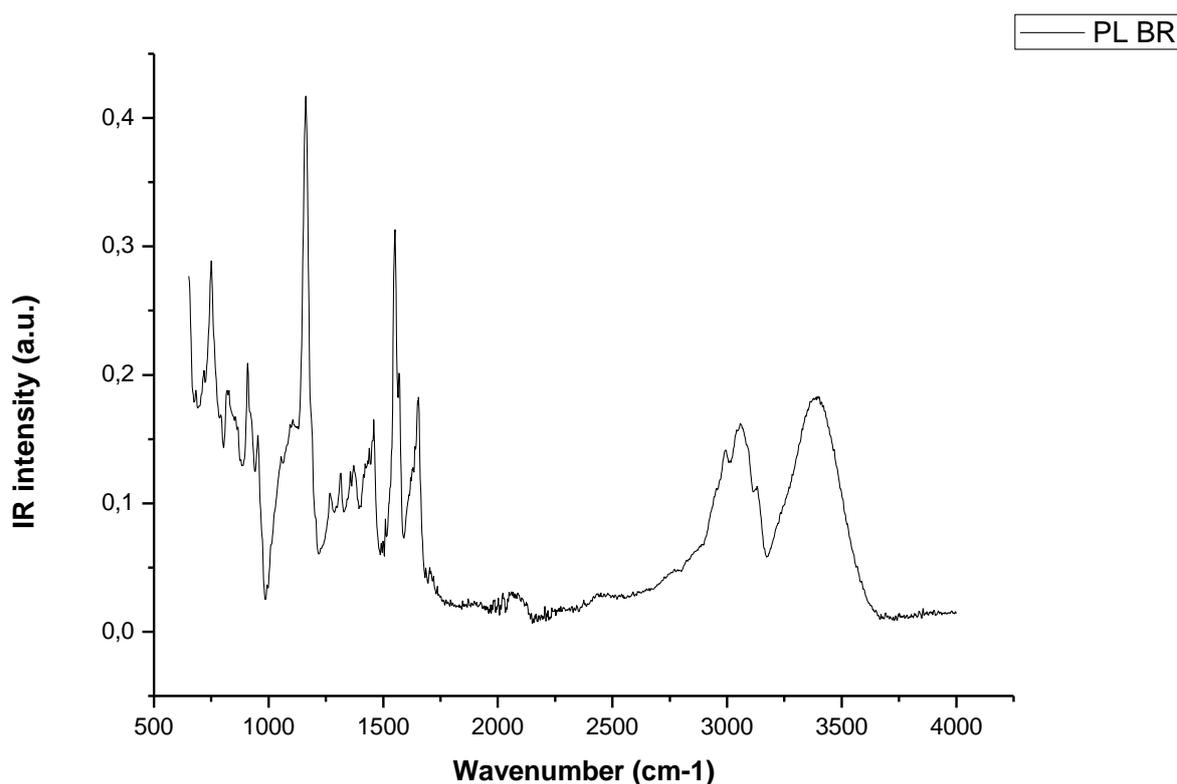


Figure III.3 : Synthèse du l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+]$ $[2I^-]$)

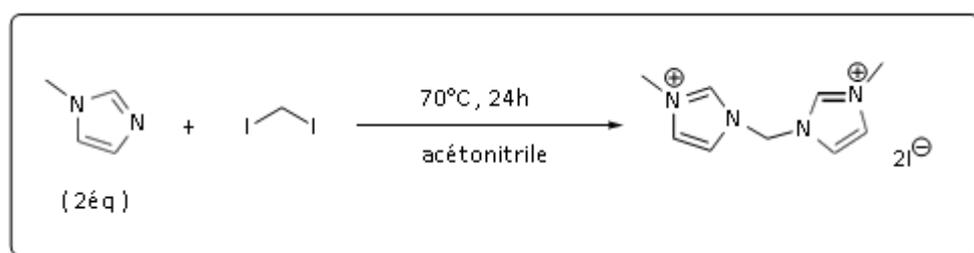


Figure III.2 : bromure de triméthylène bis-Vinyle imidazolium ($[V(CH_2)_3IM_2^+]$ $[2Br^-]$) (**31**).

Pour cette réaction de quaternisation (**figure III.4**), Nous avons pris, dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole (9.07ml, 100 mmol) et le 1-2- di iodométhane (5.07ml, 50 mmol) ont été dissous dans le toluène (15 ml) et le mélange à été agité à 70°C., pendant 5 heures. Le mélange réactionnel a été évaporé sous vide, et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). L'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium solide blanc, (13.20g, 31.86 mmol) a été obtenu avec un rendement de 95%. (**30**).

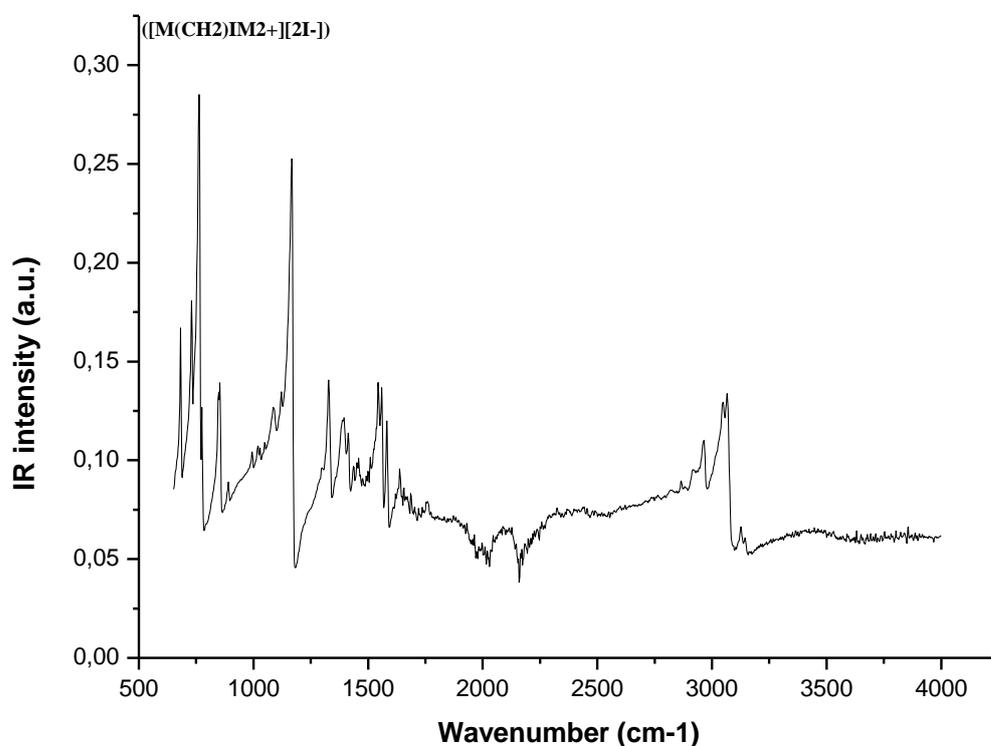


Figure III. 3 : Synthèse et caractérisation du chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-methylimidazolium [VBMIM⁺] [CL⁻]

Un mélange de chlorure de 4-Vinylbenzyl (1,4 mL, 10 mmol) et de 1-méthylimidazole (0,79 mL 10mmol) a été chauffé pendant 12 h à 70 ° C, Le produit brut, a été lavé avec Et₂O (3 x 80 ml) et séché sous pression réduite pendant 10 h. Un solide de couleur jaune est obtenu.

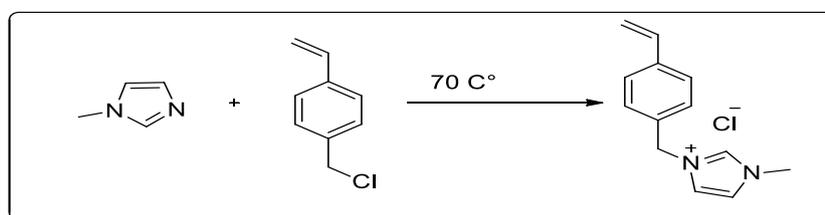


Figure. III. 4 : Chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-methylimidazolium(32).

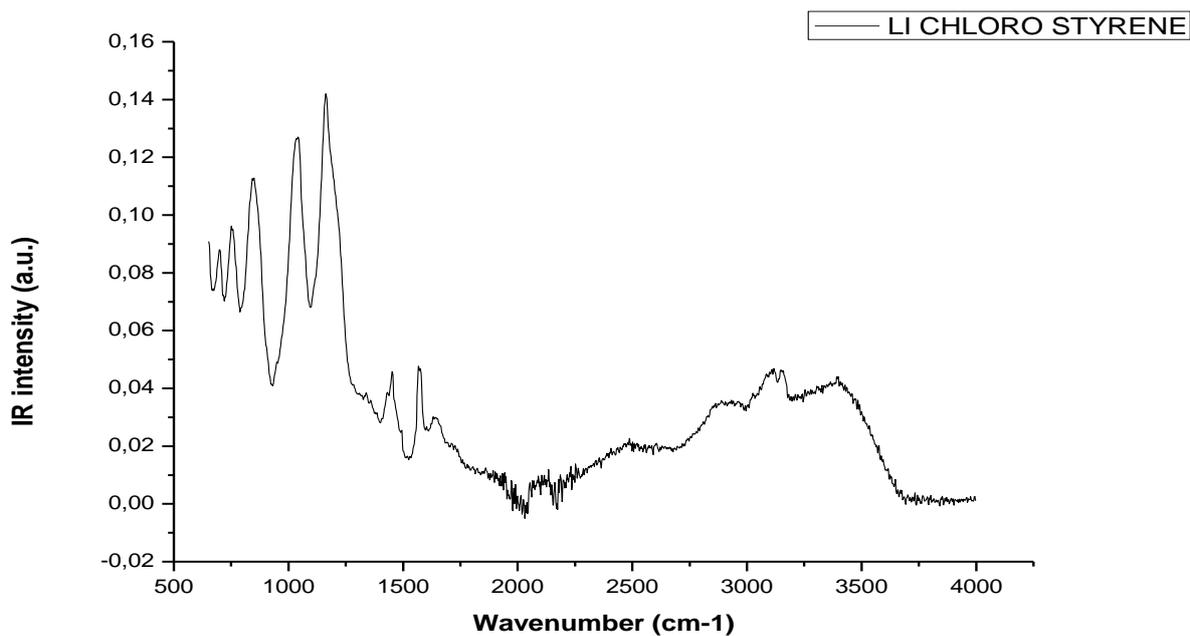


Figure III. 5: Synthèse et caractérisation du Chlorure 1-(éthanoïque) 3- éthanoïque imidazolium [ETEIM⁺] [CL⁻].

Un mélange de Acide chloroacétique (1,4 mL, 20 mmol) et de imidazole (0.79 mL 10mmol) a été chauffé pendant 12 h à 70 ° C, Le produit brut, a été lavé avec Et₂O (3 x 80 ml) et séché sous pression réduite pendant 10 h. Un solide de couleur jaune est obtenu.

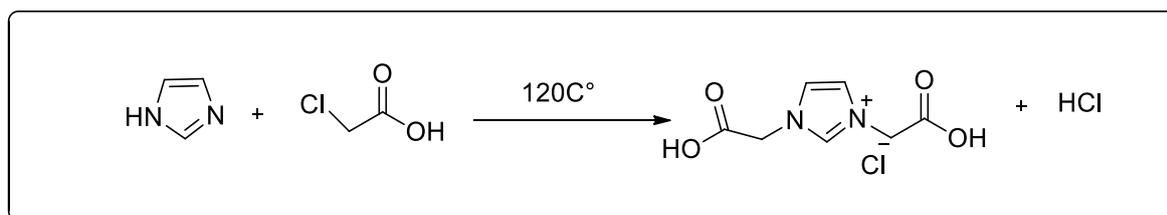


Figure III. 6 : Chlorure 1-(éthanoïque) 3- éthanoïque imidazolium(32).

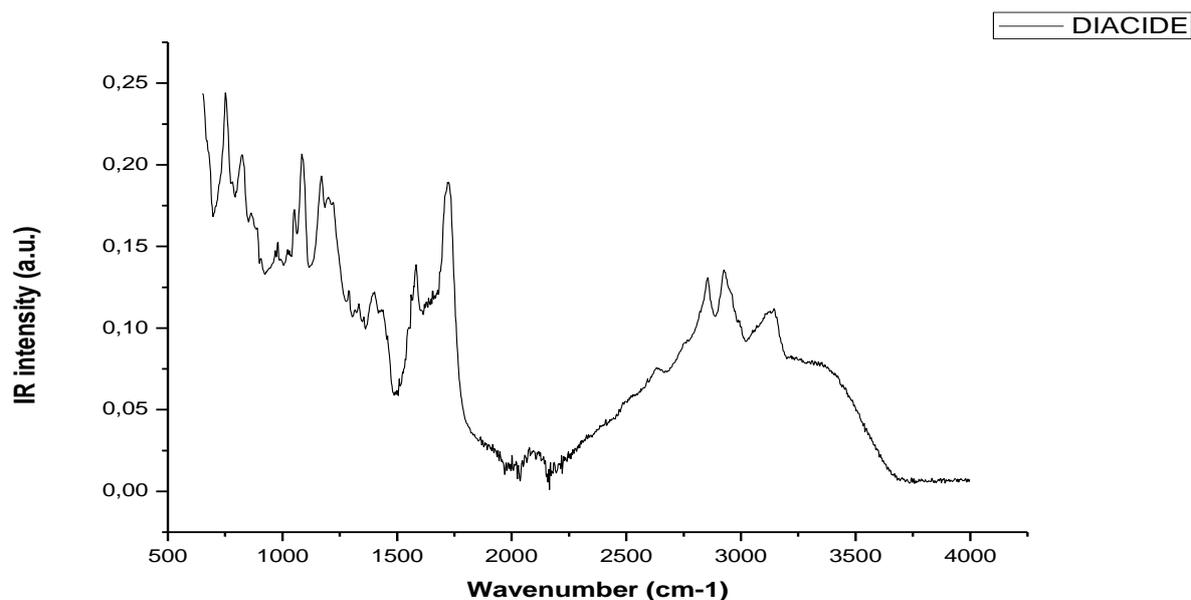


Figure III. 7 : Spectre FTIR/ATR

Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons chlorure : bromure de triméthylène bis-Vinyle imidazolium ($[V(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$), l'iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium ($[M(CH_2)_2IM_2^+][2I^-]$), chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-methylimidazolium $[VBMIM^+][Cl^-]$ et Chlorure 1-(éthanoïque) 3-éthanoïque imidazolium $[ETEIM^+][Cl^-]$ (vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str = stretch; δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric; as = antisymmetric).

Tableaux III.1 : résultat d'IR

$[M(CH_2)_2IM_2^+][2I^-]$	$[V(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$	$[VBMIM^+][Cl^-]$	$[ETEIM^+][Cl^-]$	ASSIGNEMENT
675(w)	675(w)	682 (w)	682 (w)	$\omega(N=C)$ / ω C-H cycle imidazol
730(m)	744(m)	730(m)	730(m)	$\omega(C-H)$ / CH_2 (N) Str
758(m)	799(m)	758(m)	758(m)	$\omega(C-H)$ cycle imidazol/ CH_2 (N) Str
848(m)	835(m)	827(m)	827(m)	(C=H) do asy
678 (vw)	/	762 (w)	762 (w)	(C=C) Str
		959(S)	959(S)	pas(CH_2)

				(P-O) stretch
1091(s)	1014(s)			CH3 (N)CN bend(CH2)
1176(sh)	1146(m)	966 (w)	966 (w)	CH2(N)CN+CH3(N)CN +C-HStr
1326(vw)	1167(w)	1111(m)	1111(m)	δ (C-H) / δ (CH3)
1388 (sh)	1270 (w)	1160(w)	1160(w)	δ asCH3p(C-H) de cycle imidazole SO2 asym str, ring ip sym str, SO2 asym str, ring ip sym str.
1437 (s)	1326(w)	1333(w)	1333(w)	ν (C-N)/(ν (C=N)de cycle imidazole δ s(CH2)+(C- H)
	1416(vw)	1554(w)	1554(w)	ν (C-N) de cycle imidazole
1465(vw)	1485(w)	1589(vw)	1589(vw)	δ (CH2)+ δ (CH3)+ δ (C=N)
1589(m)	1651(m)	1617(w)	1617(w)	ν (C=N) ν (C=C)/(C-H) de cycle imidazole
1630(w)	1700(w)	1631(w)	1631(w)	ν (C=C)de cycle imidazole
3036(w)	2954(w)	2115(m)	2115(m)	ν (C-H)de(CH3)/(C-H)de cycle imidazole
3071(m)	3009(sh)	2130(m)	2130(m)	δ (CH2)
3126(vw)	3057	2323	2323	ν (C-H)de(CH3)
3383(w)	3182(w)	2718(m)	2718(m)	ν (C-H) d'imidazole(CH2)
/	3217 (vw)	3036(w)	3036(w)	(C=C)de cycle imidazole
/	/	3071(m)	3071(m)	ν (C-H) d'imidazole

INTERPRETATION :

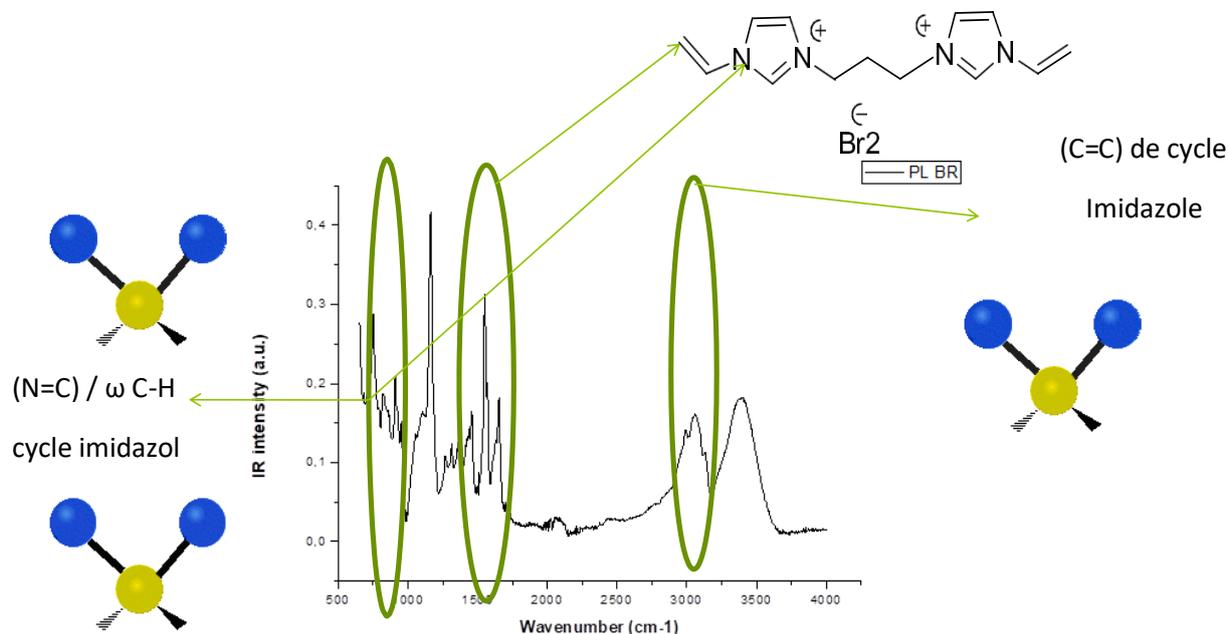


Figure III. 10 : Le spectre FTIR / ATR de bromure de triméthylène bis-Vinyle imidazolium ($[V(CH_2)_3IM_2^+][2Br^-]$) dans le domaine spectral 4000–600 cm^{-1} .

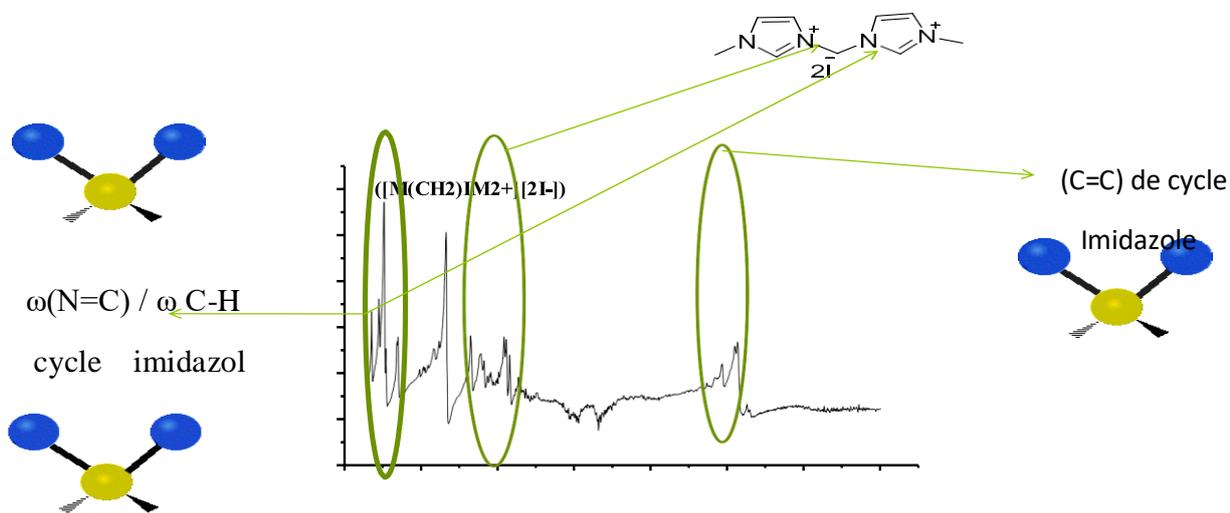


Figure III. 11 : Le spectre FTIR / ATR de l'iodure de méthylène bisméthyleimidazolium ($[M(CH_2)IM_2^+][2I^-]$) dans le domaine spectral 4000–600 cm^{-1} .

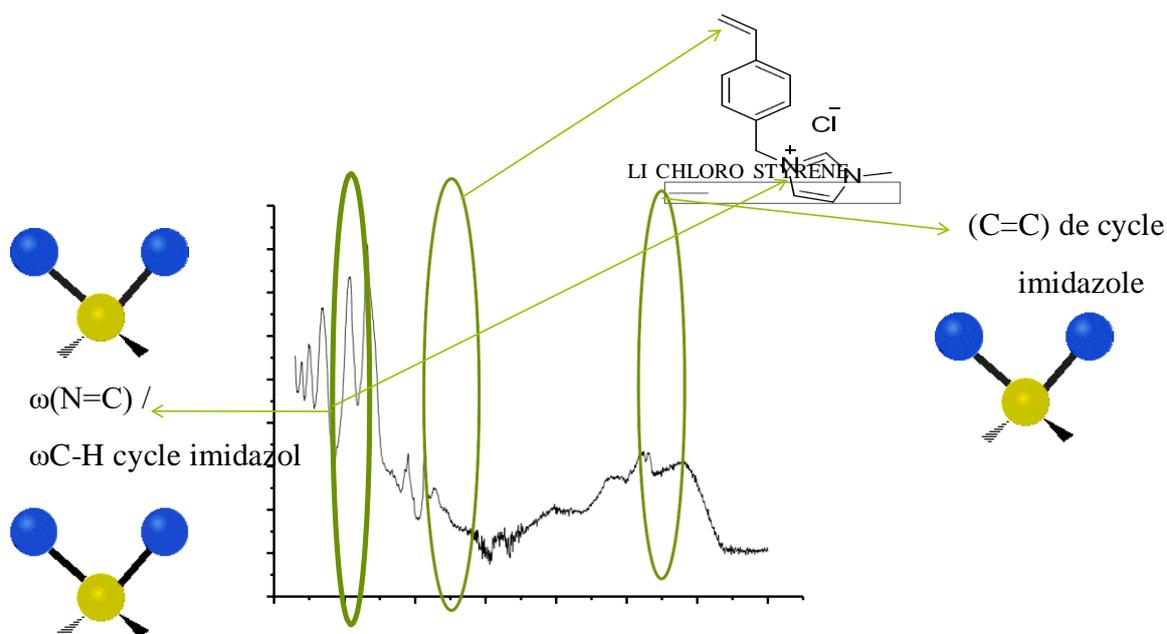


Figure III. 12 : Le spectre FTIR / ATR de chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-méthylimidazolium [VBMIM⁺][Cl⁻] dans le domaine spectral 4000-600 cm⁻¹.

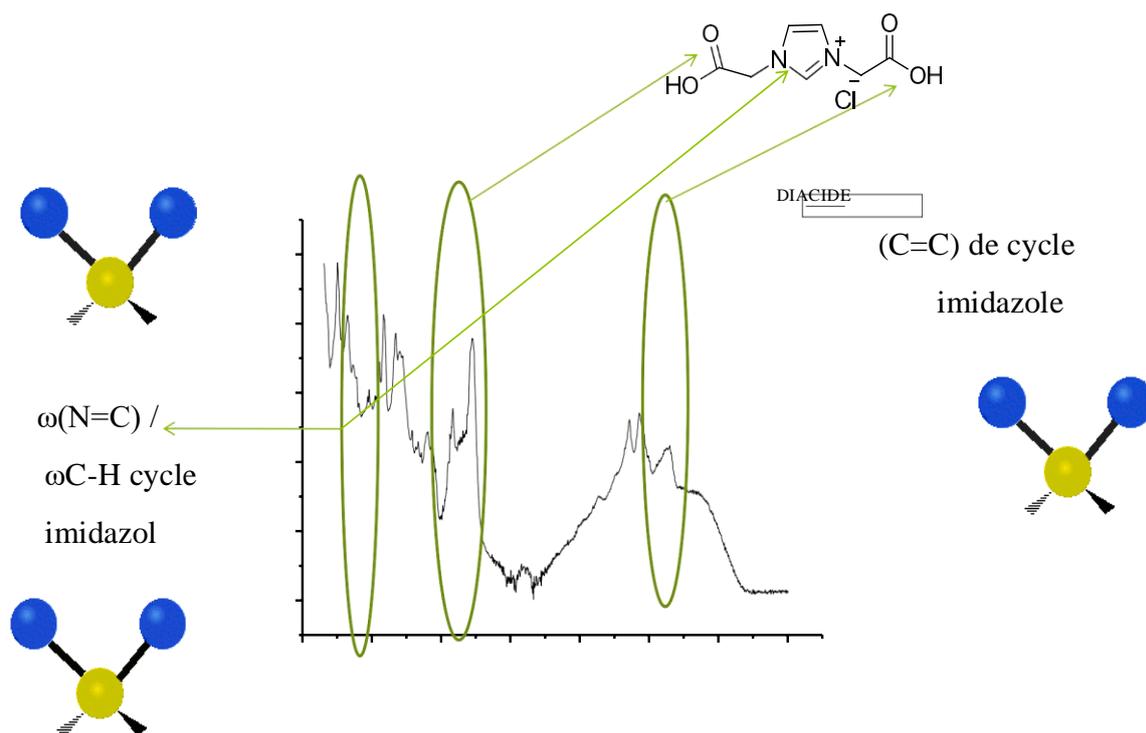


Figure III. 13 : Le spectre FTIR / ATR de Chlorure 1-(éthanoïque) 3-éthanoïqueimidazolium [ETEIM⁺][Cl⁻] dans le domaine spectral 4000-600 cm⁻¹.

2^{ème} Partie:

III.1. Matériel et méthode:

L'étude expérimentale est réalisée au niveau du laboratoire de la Faculté des Sciences et de la technologie, Université de Tissemsilt.

L'objectif est d'analyser comment les résultats de cette recherche peuvent fournir des informations sur la façon dont ce liquide ionique spécifique affecte les niveaux de stress oxydatif dans un système expérimental *in vitro*, ce qui pourrait avoir des implications dans divers domaines, tels que la toxicologie, la santé environnementale ou le développement de nouvelles applications pour les liquides ioniques des techniques analytiques appropriées sont utilisées pour mesurer cette information et évaluer l'effet du liquide ionique sur le stress oxydatif.

III.2. Préparation des solutions:

III.2.1. Réactifs:

- Les solvants organiques utilisés dans les différentes méthodes utilisées pour réaliser cette étude sont de grade analytique (Le méthanol, solution tampon phosphate (0,2M, PH=6,6), ferrocyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à 1%, DMSO). Les différents acides sont : Le Trichloroacide Acétique (TCA), et l'acide ascorbique, et l'acide gallique.
- Les réactifs chimiques sont le DPPH diphénylpicryl β hydrazyl,
- Les sels sont: Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 .
- D'autres produits chimiques utilisés : le Chlorure de fer ($FeCl_3$), le butylhydroxytoluène

III.3. Méthodes:

Détermination, *in vitro*, de l'activité antioxydante des liquides ioniques monocationique et dicationique par deux méthodes : le test de DPPH et le test de FRAP.

III.3.1. Test de DPPH:

III.3.1.a. Principe:

Le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle ($DPPH^\circ$) est un radical organique stable de couleur violette, qui absorbe à 517 nm. Sa stabilité est due au fait qu'il possède un électron non

apparié sur un atome du pont d'azote. En présence d'agents antioxydants qui sont des donneurs d'hydrogène (AH), le composé est réduit en une forme non radicalaire DPPH-H (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine)(**Figure III.14**) et vire au jaune (après réduction par l'agent antioxydant), ce qui entraîne une diminution de son absorbance (**1; 2**). L'absorbance est mesurable par spectrophotomètre JENWAY 7305 UV-Visible (**1**).

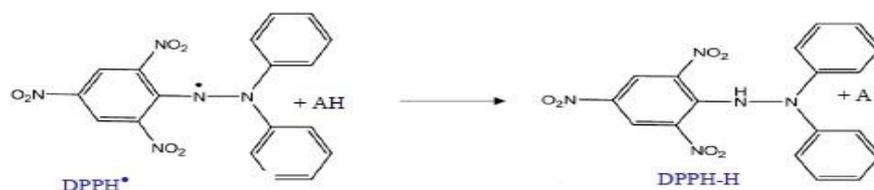


Figure III.14 : Mécanisme de réduction du radical libre DPPH par un antioxydant (**3**).

Mode opératoire

Le pouvoir antioxydant des liquides ioniques est évalué par la mesure la capacité de piégeage du radical DPPH selon la méthode décrite par (**4**),

Un volume de 100 μ l de chacune des solutions méthanoliques des liquides ioniques préparés à différentes concentrations (10, 50, 100, 250, 500 μ g/ml) est mélangé avec 2.9 ml d'une solution méthanolique de DPPH $^{\circ}$ à 0,004% (p/v). Après 30 min d'incubation à l'obscurité et à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 517 nm par spectrophotomètre JENWAY 7305 UV-Visible. Nous procédons de la même manière pour l'acide gallique (antioxydant de référence).

III.3.1.C. Détermination du pourcentage d'inhibition:

L'activité antiradicalaire est exprimée en pourcentage de réduction du DPPH $^{\circ}$ (**5**). D'après (**6; 7**), le pouvoir de réduction est déterminé en appliquant la formule suivante :

$$PR = (AC - AE) / AC \times 100$$

PR : Pouvoir de la réduction exprimé en pourcentage (%).

AE : Absorbance de la solution de DPPH en présence de liquide ionique ou de l'acide gallique.

AC : Absorbance du Blanc, la solution de DPPH° en absence de liquide ionique ou de l'acide gallique.

III.3.2. Test de FRAP: Pouvoir antioxydant réducteur ferrique

Principe:

Cette méthode est basée sur l'aptitude d'un antioxydant donné à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) présent dans le complexe ferrocyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) en fer ferreux (Fe^{2+}). La réaction est révélée par le virement de la couleur jaune du fer ferrique à la couleur bleu vert du fer ferreux. L'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie à 700nm **(8)**. Une absorbance élevée indique que l'échantillon possède un grand pouvoir réducteur **(9)**.

III.3.2.b. Mode opératoire:

Le pouvoir réducteur des liquides ioniques a été déterminé selon la méthode décrite par **(10)**. Pour ce faire, un volume de 1 ml de chacune des solutions méthanoliques de liquide ionique préparées à différentes concentrations (10, 50, 100, 250, 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$), est mélangé avec 2,5 ml d'une solution tampon phosphate (0.2 M, pH 6.6) et 2,5 ml d'une solution de ferrocyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 1%.

Mettre les tubes dans un bain-marie à 50°C pendant 20 min puis, laisser refroidir les tubes à température ambiante avant d'ajouter 2,5 ml d'acide trichloracétique à 10% pour stopper la réaction.

Le mélange est centrifugé à 3000 tours/min pendant 10 min. Puis, 2,5 ml de surnageant est mélangé avec 2,5 ml d'eau distillée et 0.5 ml d'une solution aqueuse de trichlorure de fer FeCl_3 à 0.1%. La mesure de l'absorbance du milieu réactionnel se fait 10 min après incubation à 700 nm par spectrophotomètre JENWAY 7305 UV-Visible contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'échantillon de liquide ionique par l'eau distillée. Une solution d'acide ascorbique préparée à différentes concentrations (comprise entre 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ et 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$) et dans les mêmes conditions est utilisée comme contrôle positif.

III.4. Expression des résultats:

Les résultats obtenus sont exprimés sous forme des histogrammes où l'abscisse est représentée par les différentes concentrations d'échantillon testées et l'ordonnée est représentée par le taux d'inhibitions obtenues.

Etude de l'activité antioxydant:

III.4.1.a. Test de DPPH:

L'évaluation de la capacité des liquide ionique à piéger le radical libre DPPH, a été réalisée par la mesure de son absorbance en présence de ce dernier, et ce, à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **figure(III.15) (01)**.

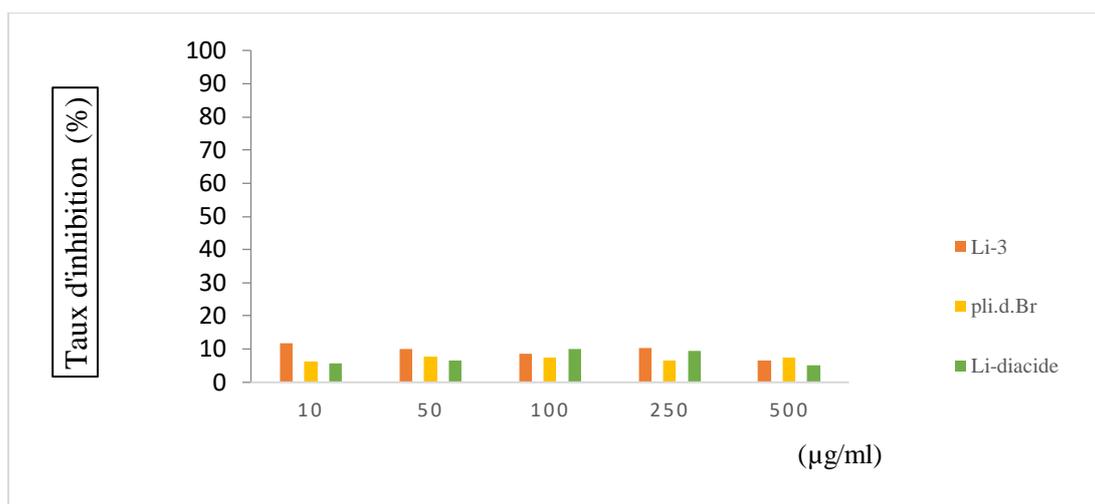


Figure III.15: Activité anti radicalaire de trois liquides ioniques mon cationique à déférents concentration par la méthode de DPPH.ml

Selon les résultats obtenus, on note que les pourcentages d'inhibiteurs des différents liquides ioniques montrent une légère différence pour toutes les concentrations étudiées, où le liquide ionique Li3 augmente à 11,79% à faible concentration (10µg/ml), et les pourcentages d'inhibition diminuent à la concentration de 250 mg/µl à (10,3%).

Il existe également une légère différence dans les concentrations du liquide ionique PLi.d.Br, qui varie entre (5% et 8%) par rapport à Li-3 et Li. diacide, car il est très faible. Quant au liquide ionique Li-diacide, on constate une augmentation dans les concentrations

(10 $\mu\text{g/ml}$, 100 $\mu\text{g/ml}$, 250 $\mu\text{g/ml}$) progressivement à (5.80%, 6.58%, 10.02%), puis diminution à la concentration 500 $\mu\text{g/ml}$ à 5%.

Ces concentrations ont indiqué des taux d'inhibition plus faibles par rapport à d'autres liquides ioniques tels que 2HSO_4^- , 2I^- , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ qui ont un effet antioxydant élevé (augmentation du taux d'inhibition avec l'augmentation de la concentration), qui ont été testés dans les mêmes conditions de laboratoire comme le montre la **figure III.16**

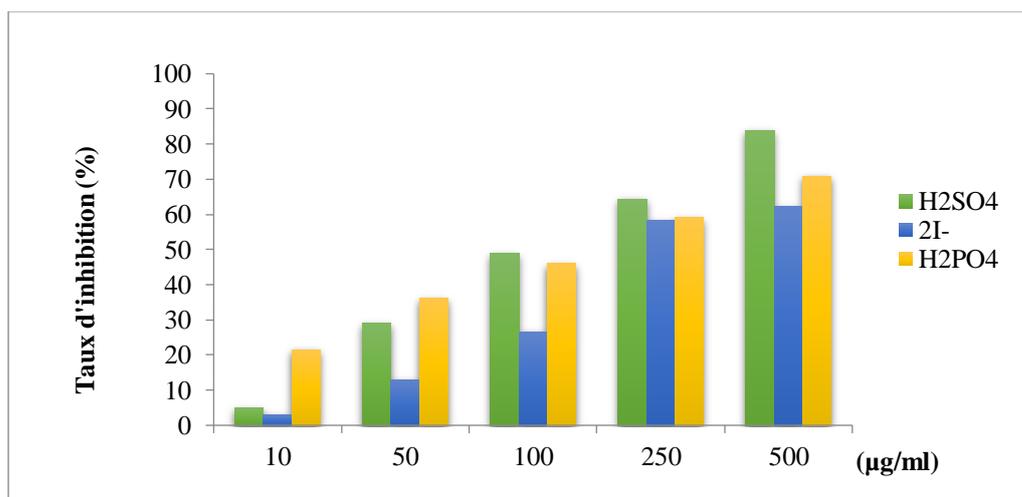


Figure III.16 : Activité anti radicalaire de trois liquides ioniques dicationique à différents concentration par la méthode de DPPH.

Concernant le meilleur pourcentage d'inhibition enregistré pour l'acide gallique est aux alentours d'une concentration de 400 $\text{mg}/\mu\text{l}$, avec une valeur de 99,8%.

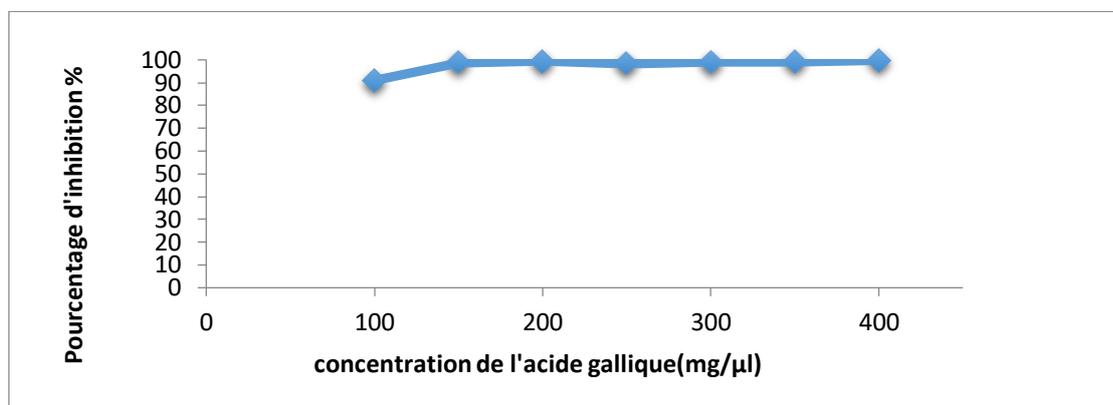


Figure III.17 : Activité anti radicalaire de l'acide gallique à une concentration de 400 $\text{mg}/\mu\text{l}$ par la méthode de DPPH.

D'après les résultats illustrés dans la **figure III.17** : qui présente les pourcentages de l'activité antioxydant des liquides ioniques testés et de l'acide gallique vis-à-vis du radical libre DPPH à une concentration de 400mg/μl, nous avons remarqué que l'acide gallique présente le plus haut pourcentage d'inhibition avec un taux de 99,8% par rapport aux autres liquides ioniques qui présentent des pourcentages d'inhibitions de 6,54% ; 7,33 et 5,01% aux concertations 500μg/ml respectivement. On n'observe que les liquides ioniques: Pli.d.Br, Li-3 et Li.diacide, ont une faible capacité et faible effet antioxydant par rapport à l'acide gallique pris comme standard et les autres liquides ionique dicationique : 2HSO_4^- , 2I^- , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

III.4.1.b. Test de FRAP:

L'évaluation de l'aptitude des liquides ioniques à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}), a permis d'obtenir les résultats présentés dans **la figure III.18** Nous remarquons que le pouvoir réducteur qui est exprimé en absorbances, mesurées à 700 nm, est proportionnel à l'augmentation des concentrations.

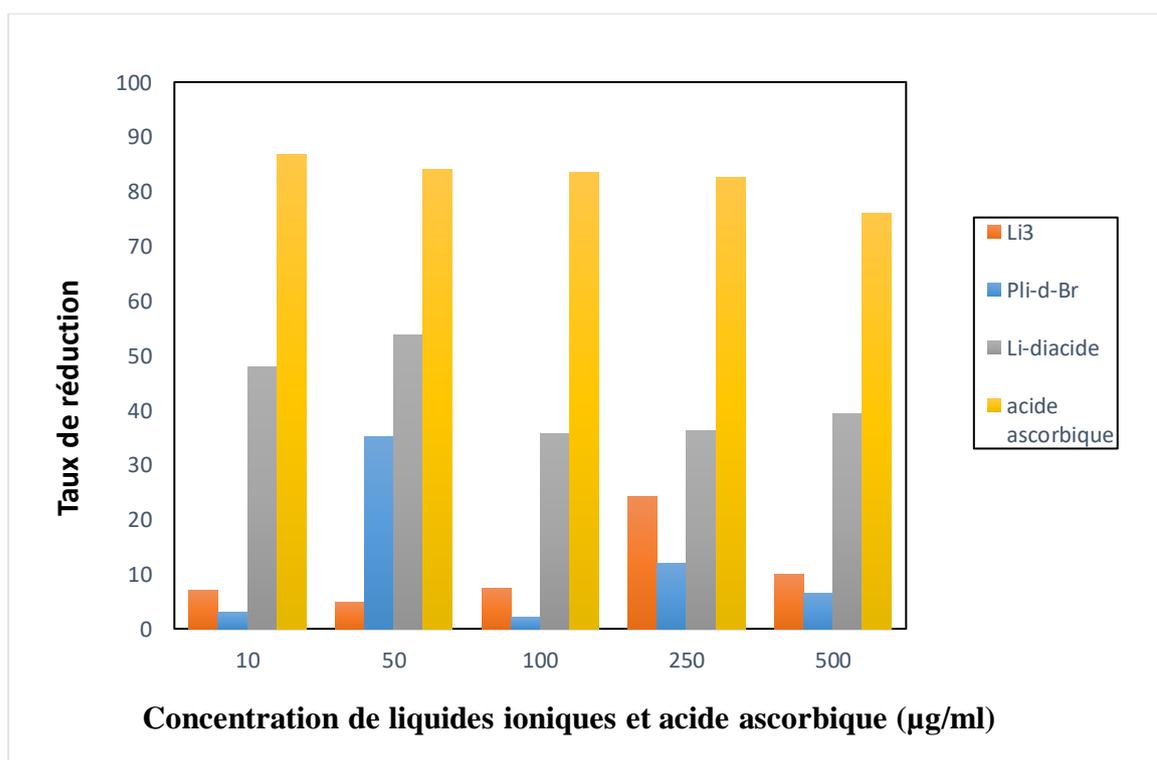


Figure III. 18 : histogramme des DO des liquides ioniques et acide ascorbique par méthode de FRAP en fonction de différentes concentrations.

La figure III.18 représente un histogramme qui exprime les variations de taux de réduction du fer ferreux en fer ferrique par le teste de FRAP pour les liquides ioniques Li-3, PLi.d.Br, Li-diacide et acide ascorbique est pris comme molécule de référence.

Nous remarquons que le Li-3 à une concentration de 10 μ g/ml à un faible pouvoir réducteur qui est de 7,07%, à une concentration de 50 μ g/ml, le pouvoir réducteur diminue à 4,89%, et à une concentration de 100 μ g/ml il augmente à 7,49%, puis à la concentration de 250 μ g/ml, le pouvoir réducteur atteint le pourcentage le plus élevé qui est de 24,24 %, tandis qu'à une concentration de 500 μ g/ml, il diminue pour atteindre 9,88 %.

Comme pour le liquide ionique PLi.d.Br, nous remarquons donc qu'à faible concentration, le pourcentage du pouvoir réducteur est très faible, il est de 3,01%, et à la concentration de 50 mg/ μ l, nous remarquons une augmentation et le pourcentage de réduction le plus élevé atteint 35,17%, puis il diminue jusqu'à la valeur la plus basse à la concentration de 100 μ g/ml, pour atteindre 2,08%, quant à la concentration de 250 μ g/ml, elle a augmenté à 11,96%, mais elle est revenue à la diminution de la concentration de 500 μ g/ml à un taux de 6,55 %.

Le liquide ionique Li-diacide, montre un taux de réduction élevé par rapport aux liquides ioniques précédents, on constate qu'à la concentration la plus faible le pourcentage de réduction est de 47,97%, mais lorsque la concentration est augmenté à 50 mg/ μ l, nous remarquons que le pourcentage de réduction le plus élevé a atteint 53,79 %. Mais à une concentration de 100 μ g/ml, il diminue à 35,69 %, puis il commence à augmenter avec l'augmentation de la concentration, à une concentration de 250 mg/l, il atteint 36,31 %, puis à la concentration la plus élevée, il est de 39,33 %.

Quant aux dernières colonnes, elles représentent les évolutions de l'acide ascorbique, où l'on note qu'il atteint le taux le plus élevé qui est de 89,3% à la concentration la plus faible, et le taux de réduction le plus faible est de 83,5% à la concentration de 500 μ g/ml.

L'acide ascorbique est considéré comme une molécule de référence utilisée pour la comparaison avec les liquides ioniques dans notre étude en raison de son effet antioxydant. On remarque à 10 μ g/ml, sa valeur est de 86,84%, et à 50 μ g/ml, sa valeur est de 84%. A 100 μ g/ml, on trouve sa valeur est de 83,5%, puis elle diminue progressivement à partir de la concentration de (100 à 500 μ g/ml), avec une valeur de 82,5% et 76%. Par rapport au liquide ionique Li-3, la valeur est faible, puisque la valeur la plus basse est de 4,89% à une concentration de 50 μ g/ml, et la

valeur la plus élevée atteint 24,24% à une concentration de 250 $\mu\text{g/ml}$. Comme pour le liquide ionique Pli.d.Br la valeur la plus élevée atteint 35,17% à une concentration de 50 $\mu\text{g/ml}$ et la valeur la plus faible est de 2,08% à une concentration de 100 $\mu\text{g/ml}$. Quant au liquide ionique Li-diacide, il est légèrement supérieur au reste des liquides ioniques. On note que la valeur la plus élevée atteint 53,79% à une concentration de 50 $\mu\text{g/ml}$, et sa valeur la plus basse est de 35,69% à une concentration de 100 $\mu\text{g/ml}$.

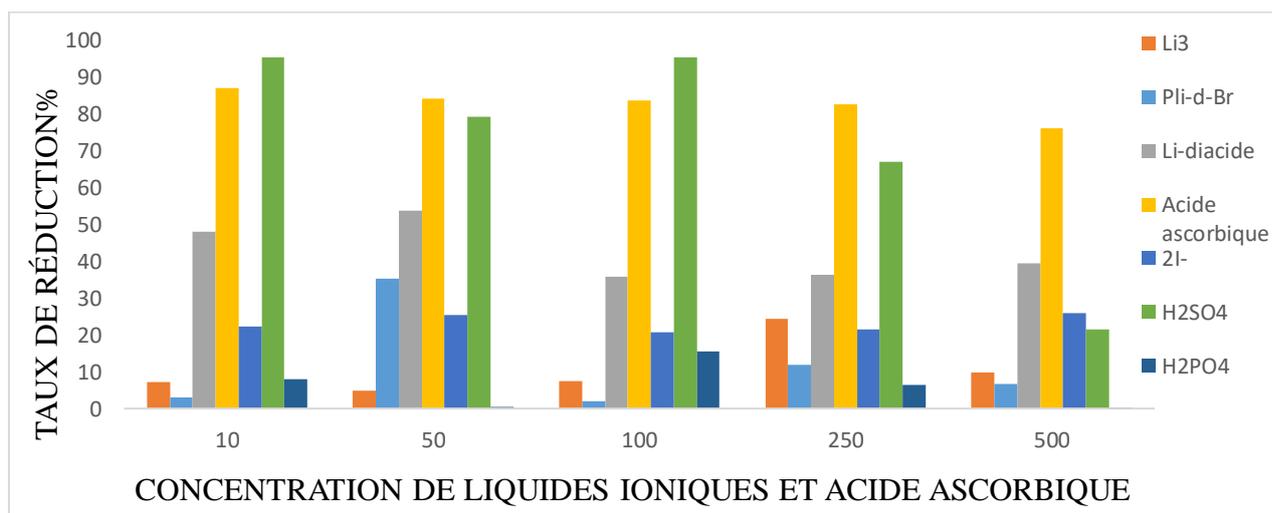


Figure III. 19 : histogramme des DO des liquides ioniques et acide ascorbique par méthode de FRAP en fonction de différentes concentrations

La figure III.19 : représente des colonnes graphiques qui expriment l'évolution de taux de réduction « FRAP » en fonction de concentration des différents liquides ioniques. Ainsi, nous allons comparer Li-3 avec le 2I^- et le PLi.d.Br avec le 2HSO_4^- et le Li-diacide avec le $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$, puis comparer tous les liquides ioniques précédemment étudiés avec de l'acide ascorbique, où l'on remarque que pour le Li-3 à concentration de 10 $\mu\text{g/ml}$, le taux de réduction atteint 7,07%, puis diminue, puis augmente progressivement jusqu'à atteindre 24,24% à 250 $\mu\text{g/ml}$, puis diminue à 9,88% à 500 $\mu\text{g/ml}$, par rapport au 2I^- où le taux de réduction atteint 22,34% à la concentration la plus faible, taux de réduction augmente ensuite jusqu'à 25,41% à 50 $\mu\text{g/ml}$, puis le taux de réduction augmente progressivement jusqu'à atteindre 25,97%, à la concentration la plus élevée de 500 $\mu\text{g/ml}$.

On note en ce qui concerne le taux de réduction du liquide ionique PLi.d.Br à 10 $\mu\text{g/ml}$ il atteint 3,01%, puis il augmente à 35,17% à la concentration 50 $\mu\text{g/ml}$, puis il diminue jusqu'au niveau le plus bas qui est de 2,08% à 100 $\mu\text{g/ml}$, puis il augmente jusqu'à 6,55% à 500 $\mu\text{g/ml}$,

par rapport à 2HSO_4^- , qui avait une valeur du taux de réduction élevée et avait un effet élevé par rapport au reste des liquides ioniques, car la valeur la plus élevée est de 95,24% à la concentration de 10 $\mu\text{g/ml}$, puis diminue à 79,22% pour la concentration 50 $\mu\text{g/ml}$, puis augmente jusqu'à atteindre 95,19% à 100 $\mu\text{g/ml}$, puis diminue progressivement avec les concentrations de 250 $\mu\text{g/ml}$ et 500 $\mu\text{g/ml}$ pour atteindre 66,97% et 21,57%.

Quant au Li-diacide, on remarque que le taux de réduction atteint sa valeur la plus élevée de 53,79% à la concentration 500 $\mu\text{g/ml}$ puis il diminue, donc sa valeur allant entre (35% à 39,33%) aux concentrations (100 $\mu\text{g/ml}$, 250 $\mu\text{g/ml}$, 500 $\mu\text{g/ml}$) respectivement par rapport au $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ qui indique un effet très faible, on remarque donc que le plus bas taux de réduction est de 0,19% à la concentration la plus élevée qui est de 500 $\mu\text{g/ml}$, tandis que le pourcentage le plus élevé est de 15,5% à 100 $\mu\text{g/ml}$.

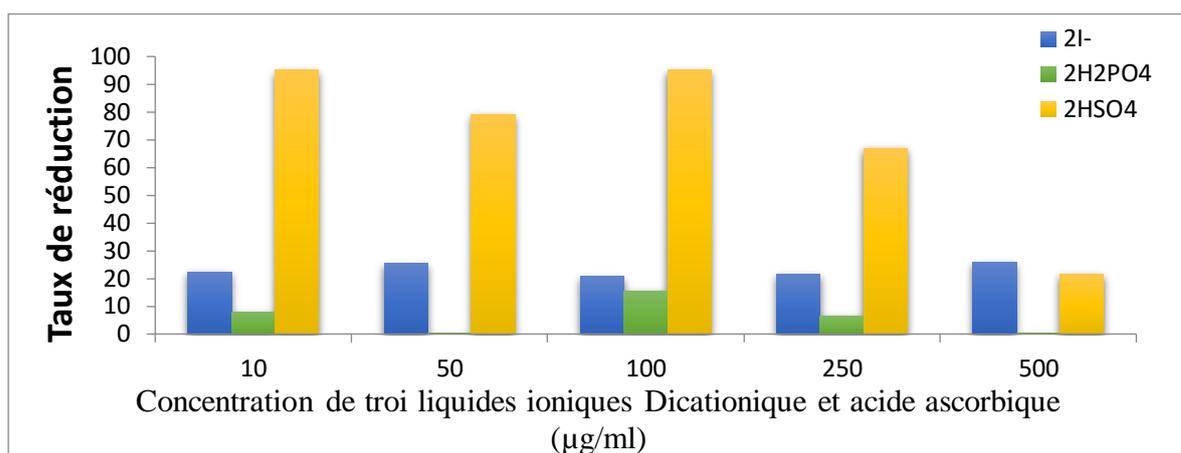


Figure III. 20 : histogramme des DO des liquides ioniques di cationique et acide ascorbique par méthode de FRAP en fonction de différentes concentrations

Discussion

L'acide gallique est connu pour ses propriétés antioxydants, ce qui signifie qu'il a la capacité de neutraliser les radicaux libres dans l'organisme. Le DPPH, qui est un radical libre stable de couleur violet foncé. Lorsque l'acide gallique réagit avec le radical DPPH, il lui transfère un électron, ce qui entraîne une réduction du radical DPPH en une forme stable et de couleur jaune. Cette réaction peut être observée visuellement, car le violet foncé se transforme en jaune pâle. La réaction chimique peut être représentée comme suit :



De la même manière, le liquide ionique a été testé. La réaction chimique peut être représentée comme suit :



Une diminution de l'absorbance indique une activité antioxydant élevée des différents liquides ioniques. Le test d'inhibition du radical DPPH fournit une méthode simple et rapide pour estimer l'activité antioxydant d'un composé. Cependant, il convient de noter que le test DPPH est une méthode *in vitro* et ne reflète pas nécessairement l'activité antioxydant réelle dans l'organisme. Les résultats obtenus dans le test DPPH peuvent varier en fonction de divers facteurs, tels que la concentration du composé testé, le temps d'incubation, la température, etc.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués par le fait qu'il existe des types de liquides ioniques qui ont un fort effet sur l'activité antioxydant tels que 2HSO_4^- , 2I^- et $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ tandis que les liquides ioniques Li-3, Pli.d.Br⁻ et Li-diacide a un effet faible en raison des radicaux libres présents dans les composés et de la capacité du liquide ionique à réduire le radical DPPH, on a remarqué que les dérivés azoïques de l'imidazole constituent une classe très importante de composés chimiques qui attirent l'attention dans la recherche scientifique (**11; 12**). Ils sont très colorés et ont été utilisés comme colorants et pigments pendant une longue période (**13; 14**). Ils sont importants dans les médicaments (**15**), les cosmétiques (**16**), et les activités biologiques, y compris les antibactériens (**17**). De plus, la molécule d'imidazole est une pharmacophore importante dans la détection de médicaments (**18**). De nombreuses études biochimiques et pharmacologiques ont confirmé que la molécule d'imidazole est associée à un large éventail d'activités biologiques, y compris les propriétés anticancéreuses, antifongiques, antioxydants, antihypertenseuses et anticoagulantes (**19; 20**). Les complexes métalliques qui s'y trouvent ont

été utilisés comme réactifs analytiques et ont été liés à de nombreuses réactions biologiques, telles que la fixation de l'azote, l'ADN, l'ARN et l'inhibition de la synthèse des protéines, carcinogénèse (21; 22).

Des imidazoles substitués ont été utilisés ces dernières années dans le cadre de la création de liquides ioniques qui adoptent une nouvelle approche de la chimie verte et de la micro-détermination de divers ions métalliques, en particulier les éléments de transition (23; 24).

En comparant l'activité antioxydante des nouveaux composés azoïques produits avec un antioxydant connu, comme l'acide ascorbique, leur activité antioxydante a été déterminée. Dans les essais de cytotoxicité effectués sur le complexe métallique (HPA-1-MeI) et Pd(II) à l'aide de la lignée de cellules cancéreuses du sein MCF-7 et comparés au WRL-68, l'efficacité anticancéreuse a évalué la viabilité des cellules, on peut conclure que Pd(II) complexe métallique possèdent une bonne propriété cytotoxique et sélectivité contre les cellules de la lignée de cellules cancéreuses du sein (MCF-7) (25).

L'absorption du fer est également un antioxydant puissant. Aide à protéger les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres, qui peuvent causer des dommages oxydatifs aux cellules, contribuant ainsi au vieillissement prématuré et à diverses maladies.

La méthode de FRAP est basée sur l'aptitude d'un antioxydant donné à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) présent dans le complexe ferrocyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) en fer ferreux (Fe^{2+}). La réaction est révélée par le virement de la couleur jaune du fer ferrique à la couleur bleu vert du fer ferreux. Une absorbance élevée indique que l'échantillon possède un grand pouvoir réducteur. Donc nous concluons que l'effet de l'acide ascorbique est plus forte que les liquides ioniques car à une absorbance très élevée et les liquides ioniques (Li-diacide, 2HSO_4^- , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$). A un pouvoir réducteur grand que les liquides ioniques (Li-3, Pli-d- Br^- , 2I^-) parce que à une faible absorbance.

Les résultats obtenus ont montré que l'acide ascorbique est plus actif que celui des liquides ioniques (Li-3, Li-diacide, Pli.d. Br^-) sur l'ensemble des deux tests effectués (DPPH, FRAP) Par ailleurs, dans les mêmes concentrations testées, le taux d'inhibition obtenus par le test du DPPH sont inférieurs à ceux de tests à FRAP des produits utilisés des liquides ioniques ceci pourrait s'expliquer par la présence de substances qui présentent des bandes d'absorption à

différentes longueurs d'ondes des deux tests, entraînant ainsi une augmentation de l'absorbance.

Concernant les liquides ioniques (Li-3^- , 2I^-) dans le taux de réduction est plus faible que celui des liquides ioniques (Pli-d-Br^- , Li-diacide, 2HSO_4^- , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$).

La structure poly cristalline des liquides ioniques leur permet d'être utilisés dans de nombreuses applications pratiques. Son utilisation dans les grands procédés techniques montre son importance par rapport à la technologie des procédés chimiques et des réactions chimiques. Il a également des applications en technologie biologique **(26; 27)**. Les liquides ioniques ont d'abord été utilisés comme électrolyte dans les piles à combustible, les batteries, les condensateurs électriques et les cellules photovoltaïques colorées et pour conférer aux métaux des propriétés spéciales. De plus, les liquides ioniques sont utilisés comme systèmes modèles pour les interfaces électrode-électrolyte**(28)**.

Il a d'autres applications dans le transfert de chaleur et son utilisation comme réfrigérant dans les réfrigérateurs **(29)**. Ainsi qu'un scellant ionique (pour éviter les fuites) et dans des analyses spéciales comme liquide hôte pour les réactions chimiques.

Il a également des utilisations comme solvants dans les titrages Karl-Fischer et comme intermédiaire dans les processus de cristallisation des protéines. Pour les décapages, ils peuvent être utilisés comme catalyseurs de réaction ainsi que comme solvants. Dans ce domaine, les liquides ioniques sont utilisés en chimie organique et en chimie inorganique dans la synthèse et la préparation de polymères et de nanoparticules.

III.4.2. Conclusion:

Les résultats obtenus ont montré que l'acide ascorbique et l'acide gallique est plus actif que celui des liquides ioniques sur l'ensemble des deux tests effectué (DPPH, FRAP) Par ailleurs, dans les mêmes concentrations testées, le taux d'inhibition obtenus par le test du DPPH et FRAP sont inférieurs pour les LIs monocationiques par rapport les LIs di cationiques sont un effet plus fort, ceci pourrait s'expliquer par la présence de substances qui présentent des bandes d'absorption à différentes longueurs d'ondes des deux tests et des radicaux libres dans ces structures, entraînant ainsi une augmentation de l'absorbance. Concernant les liquides ioniques (Li-3^- , 2I^-) dans le taux de réduction est plus faible que celui des liquides ioniques (Pli-d-Br^- , Li-diacide, 2HSO_4^- , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$).

References:

1. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C, 1995, Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol*, 28(1), 25-30p.
2. Maataoui B.S., Hmyene A., Hilali S, 2006, Activités anti-radicalaires d'extraits de jus de fruits du figuier de barbarie (*Opuntia ficus indica*). *Lebanese Science Journal*, 7(1), 3-8p.
3. Molyneux R.J., Nash R.J., Asano N, 1996, The chemistry and biological activity of calystegines and related nortropane alkaloids. In: *Alkaloids: Chemical and biological*.
4. Bektas T, Dimitra D, Atalay S, Munevver S, Moschos P. 2005 , Antimicrobial and antioxidant activities of essential oil and various extracts. *Food Chemistry*, 90 : 333340. (PDF) *Activité antioxydante des composés phénoliques*.
5. Dongmo P.M.J., Tchoumboungang F., Ndongson B., Agwanande W., Sandjon B., Zollo P.H.A., Menut C, 2010, Chemical characterization, antiradical, antioxidant and antiinflammatory potential of the essential oils of *Canarium schweinfurthii* and *Aucoumea klaineana*.
6. Dung N.T., Kim J.M., Kang S.C, 2008, Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and the ethanol extract of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr and Perry buds. *Food and Chemical Toxicology*, 46(12),.
7. Eyob S., Martinsen B.K., Tsegaye A., Appelgren M., Skrede G, 2008,.
8. Karagözler A., Erdag B., Calmaz Emek Y, 2008, Antioxidant activity and proline content of leaf extracts from *Dorystoechas hastate*. *Food Chemistry*,.
9. Gholivand M.B., Rahimi-Nasrabadi M., Batooli H., Ebrahimabadi A.H, 2010, Chemical composition and antioxidant activities of the essential oil and methanol extracts of *Psammogeton canescens*. *Food Chem. Toxicol*, 48(1), 24-28p.
10. Oyaizu M, 1986, Studies on product of browning reaction prepared from glucosamine. *Jpn J Nutr*, 44, 307-315p.
11. T.Mathur, U.S.Ray, J.C.WU,T.H.Lu,and C.Sinha, *J.Coord.Chem and* (2005), 58,399.
12. J. Koh, A.J. Greaves, *Dyes Pigments* 50 (2001) 117–126.
13. V.Vasic, J.Savic and, *Chim.Solv, Acta and* (2006), 53, 36-42.
14. Khalid.J.AL-adely, *J.Al-Qadisia for pure sci.*, (2007), 12(3), 134-146.
15. V.H.Patel, M.P.Patel and R.G.Patel and *J.Serb.Chem.Soc.*, (2002),67,727-734.
16. D.M. Marmion, *Hand book of us colourant*, Wiely, New York, 2, 1999, pp. 23 26.
17. Kyhoiesh, Hussein Ali Kadhim, and Khalid J. Al-Adilee. "Synthesis, spectral characterization and biological activities of Ag (I), Pt (IV) and Au (III) complexes with novel azo dye ligand (N, N, O) derived from 2-amino-6-methoxy benzothiazole." *Chem. Pap.* 7.
18. A. Taher, N.A. Khalil, Y.M. Ragab, *Chem. Pharm. Bull.* 60 (6) (2012) 778–784.
19. M. Hranjec, K. Starcevic, S.K. Pavelic, P. Lucin, K. Pavelic, Z.G. Karminski, *Eur. J.*

20. W.W. Mederski, D. Dorsch, S. Anzali, et al., *Bio org. Med Chem. Lett.* 14 (2004).
21. B.K. Rai, P. Choudhary, S. Rane, P., M. B. Halli, *J.Coord. Chem.*, 61, (2008), 2274- 2287.
22. M. Badea, A. Emandi, D. Marinescu, et al., *J. Therm. Anal. Calorim* 72 (2003).
23. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 39 (2000) 3772–3779.
24. K. Al-Adilee, H.A. Kyhoiesh, Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2- -(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl) azo]-imidazole and their spectral and thermal studies, *J. Molecul. Struct.*
25. Attri, P., Bhatia, R., Gaur, J., Arora, B., Gupta, A., Kumar, N., & Choi, E. H. (2017). Triethylammonium acetate ionic liquid assisted one-pot synthesis of dihydropyrimidinones and evaluation of their antioxidant and antibacterial activities. *Arabian Jour.*
26. Fred van Rantwijk, Roger A. Sheldon, "Biocatalyse dans les liquides ioniques" (en allemand), *Chemical Reviews* 107 (6): pp. 2757–2785, doi : 10.1021/cr050946x , ISSN 0009-2665.
27. Christoph Roosen, Pia Müller, Lasse Greiner, "Liquides ioniques en biotechnologie: applications et perspectives pour les biotransformations" (en allemand), *Applied Microbiology and Biotechnology* 81 (4): pp. 607–614, doi : 10.1007/s00253-008-1730-9 , ISSN.
28. Thomas Waldmann, Hsin-Hui Huang, Harry E. Hoster, Oliver Höfft, Frank Endres, "Imaging an Ionic Liquid Adlayer by Scanning Tunneling Microscopy at the Solid|Vacuum Interface" (en allemand), *ChemPhysChem* 12 (14) : pp . 2565–2567, doi : 10.1002/cphc.2011004.
29. Martina B. Hanel, Andreas Filzwieser, Iris Filzwieser, Stefan Ruhs. "ILTEC - LA SOLUTION DE REFROIDISSEMENT RÉVOLUTIONNAIRE DE METTOP POUR L'INDUSTRIE SIDÉRURGIQUE" (PDF) . Récupéré le 09/04/2019 .
30. Chaker, Y., likti. H. Debdab, M., Moumene, T., Belarbi, E. H., Wadouachi, A., & Bresson, S. (2016). Synthesis and characterization of 1-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids, *Joumal of Molecular Structure*, 1113. 182-190.
31. M.Goldman, Histoire de la RMN: autour de ses premiers acteurs... et après, l'actualité chimique - mars 2004 - n° 273, P 57-60.
32. K. Malek, A. Puc, G. Schroeder, V. I. Rybachenko, et L. M. Proniewicz, «< FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts >>, *Chemical physics*, vol. 327, n° 2, p. 439-451, 2006.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Les radicaux libres sont des molécules produites lorsque le corps décompose les aliments ou lorsque vous êtes exposé à la fumée de tabac ou aux radiations, etc... Les antioxydants sont des substances qui peuvent protéger les cellules contre les effets néfastes des radicaux libres, qui peuvent jouer un rôle dans les maladies cardiaques, le cancer et d'autres maladies. Les liquides ioniques ont la capacité de conduire l'électricité et sont utilisés dans plusieurs applications telles que les batteries. Ils se caractérisent par leurs propriétés thermiques et chimiques distinctives, ce qui en fait un matériau intéressant dans de nombreux domaines de recherche et d'application. Le but de notre étude est d'évaluer l'effet antioxydant *in vitro* pour une gamme de liquides ioniques à l'aide de deux tests: DPPH et FRAP. L'effet d'inhibition du DPPH était faible de 3,08% à la concentration la plus faible de 10 $\mu\text{g/ml}$ du liquide ionique 2I^- et à la concentration la plus élevée il atteignait 62,16%, et on obtenu un effet d'inhibition de DPPH de 83,81% à la concentration élevée de 500 $\mu\text{g/ml}$ du liquide ionique 2HSO_4^- et le plus faible pourcentage de 5,01% à une concentration de 10 $\mu\text{g/ml}$. Les liquides ioniques ($2\text{H}_2\text{PO}_4^-$, 2HSO_4^- , 2I^-) ont un effet plus important que les liquides ioniques (Li-3, PLi.d.Br, Li-diacide), car leurs pourcentages sont faibles. Quant au test FRAP, nous avons constaté que la réduction était de 0,19 % à une concentration élevée de 500 $\mu\text{g/ml}$, et la plus élevée de 15,5 % à une concentration de 100 $\mu\text{g/ml}$, avec le liquide ionique $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$, tandis que les liquides ioniques PLi. d. Br, Li-3, 2I^- , $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$, leurs pourcentages de réduction étaient proches et variaient quelque peu, et augmentaient de 95,24% à la concentration de 10 $\mu\text{g/ml}$, et les plus faibles de 21,57% à la concentration la plus élevée de 500 $\mu\text{g/ml}$ dans 2HSO_4^- . Les molécules di cationique ont un bon effet antioxydant parce qu'a une des fonctions et des électrons doubles et deux cation et deux anion par report au liquide ionique mono cationique. Les résultats ont montré que les liquides ioniques étudiés possèdent des propriétés antioxydants à différents niveaux, ce qui pourrait être dû à des différences dans la composition et la structure de ces liquides ioniques non liées auxquelles l'effet antioxydant pourrait être dû. Ces études devraient porter sur la recherche de fonctions actives dans les liquides ioniques utilisés et l'évaluation de l'effet de ces composés. L'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse constitue une première étape de la recherche. Il serait intéressant de soutenir ce travail, davantage études sur les liquides ioniques et leur effet biologique sont nécessaires et la confirmation des activités *in vitro* et la gravité ou l'absence d'effets secondaires devraient être étudiées plus avant, en particulier l'évaluation de l'activité antioxydant.

Résumé :

Ces dernières années ont vu un regain d'intérêt pour l'utilisation des liquides ioniques pour l'extraction. En plus de cette croissance, il y a une grande préoccupation concernant l'effet des liquides ioniques, donc le but de ce travail était d'étudier l'effet de l'activité antioxydante des liquides ioniques fabriqués, en particulier le liquide monocationique ionique, dans lequel nous avons trouvé un effet faible. Quant aux liquides ioniques dicationiques dans les deux essais, DPPH et FRAP, leur effet était fort en raison de la différence de structure et des radicaux libres. Il est important de noter la différence d'effet de ces liquides en fonction de l'application et des propriétés des antioxydants et des liquides ioniques utilisés. Certes, en conclusion bien que les liquides ioniques puissent réduire l'efficacité des antioxydants, il est crucial de considérer les interactions chimiques, la solubilité, la répartition et les propriétés spécifiques pour évaluer pleinement cet effet, d'autres recherches sont en cours. Nécessaires pour évaluer leur effet et les différentes applications sur eux.

Abstract:

Recent years have seen a resurgence of interest in the use of ionic liquids for extraction. In addition to this growth, there is a great concern regarding the effect of ionic liquids, so the aim of this work was to study the effect of antioxidant activity of manufactured ionic liquids, in particular the ionic monocationic liquid, in which we found a weak effect. As for the dicationic ionic liquids in the two trials, DPPH and FRAP, their effect was strong due to the difference in structure and free radicals. It is important to note the difference in effect of these liquids depending on the application and the properties of the antioxidants and ionic liquids used. Certainly in conclusion although ionic liquids may reduce the effectiveness of antioxidants, it is crucial to consider chemical interactions, solubility, distribution and specific properties to fully assess this effect, further research is ongoing. Necessary to evaluate their effect and the different applications on them.

المخلص :

شهدت السنوات الأخيرة عودة الاهتمام باستخدام السوائل الأيونية للاستخراج. بالإضافة إلى هذا النمو ، هناك قلق كبير فيما يتعلق بتأثير السوائل الأيونية ، لذلك كان الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير النشاط المضاد للأكسدة للسوائل الأيونية المصنعة ، وخاصة السائل أحادي الموقع الأيوني ، والذي وجدنا فيه ضعفاً ضعيفاً. تأثير. أما بالنسبة للسوائل الأيونية في التجريبتين DPPH و FRAP ، فقد كان تأثيرها قوياً بسبب الاختلاف في البنية والجذور الحرة. من المهم ملاحظة الاختلاف في تأثير هذه السوائل اعتماداً على التطبيق وخصائص مضادات الأكسدة والسوائل الأيونية المستخدمة. بالتأكيد في الختام على الرغم من أن السوائل الأيونية قد تقلل من فعالية مضادات الأكسدة ، فمن الأهمية بمكان النظر في التفاعلات الكيميائية وقابلية الذوبان والتوزيع والخصائص المحددة لتقييم هذا التأثير بشكل كامل ، إلا أن مزيداً من البحث مستمر. ضروري لتقييم تأثيرها والتطبيقات المختلفة عليها.