



**Université Ibn Khaldoun - Tiaret**

**Faculté des Sciences de la Matière**

**Département de Physique**



# THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en Physique

Spécialité : Génie des Matériaux

Présentée par : **ZAOUI Tayeb**

## **Synthèse et caractérisation de biocapteurs à base de liquides ioniques**

Soutenue publiquement le 24 juin 2025

Devant le jury composé de :

BENABDELLAH Abdelkader	Pr. Université Ibn Khaldoun - Tiaret	Président
BELARBI Mostefa	Pr. Université Ibn Khaldoun - Tiaret	Examineur
BELHOCINE Mohamed	Pr. Université Tissemsilt	Examineur
ASLI Boubeker	MCA. Université Tissemsilt	Examineur
DEBDAB Mansour	Pr. Université Ibn Khaldoun - Tiaret	Encadrant
BELARBI El habib	Pr. Université Ibn Khaldoun - Tiaret	Co-encadrant

### Remerciements

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant pour sa grâce et sa générosité, car il nous a permis d'accomplir ce travail duré et minutieux. Nous Le prions, Bienheureux et Très-Haut, que la même œuvre profite au pays et au peuple, et la place dans la balance de nos bonnes actions le jour de la Résurrection !*

*Fiers que nous ayons réalisé les tâches expérimentales au Laboratoire de synthèse et catalyse (LSCT) de l'université « Ibn Khaldoun » Taret, sous la direction de monsieur BELARBI EL-Habib, professeur à cette université ; à qui nous adressons notre plus haute appréciation et reconnaissance pour l'accueil affable qu'il nous a réservé, et pour son rôle de co-encadrement dont la moindre récompense est de lui dire : Merci infiniment !*

*Nous nous inclinons devant notre encadreur, monsieur DEBDAB Mansour, l'un des meilleurs professeurs à l'université « Ibn Khaldoun » Taret ; nous exprimons notre plus profond hommage et louange pour la qualité de son enseignement, ses conseils et son intérêt inébranlable envers tous les étudiants, ainsi que pour nous avoir accompagné, guidé, soutenu et conseillé.*

*Aussi, on souhaite exprimer notre remerciement spécial envers Mr BENABDELLAH Abdelkader, professeur à l'université « Ibn Khaldoun » Taret, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Nos examinateurs : Mr BELARBI Mostefa, professeur à la même université ; Mr BELHOCINE Mohamed, professeur à l'université de Tissemsilt et Mr ASLI Boubeker, maître de conférences à cette université. Ils méritent notre ample respect avec nos remerciements chaleureux pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail et avoir accepté de l'évaluer.*

*Nous remercions également les étudiants et personnel de l'Université de Taret sans exception ; et nous adressons notre franc reconnaissance à chacun dont l'engagement et la compassion ont rendu les moments passés ensemble si agréables et enrichissants.*

*En guise de dernier remerciement, nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à mener à bien cet humble stade, et surtout ceux qui nous ont enseignés depuis le premier cycle de l'éducation jusqu'à ce que nous atteignons ce niveau académique élevé afin d'obtenir le grade de doctorat.*

## Dédicaces

- ❖ *À mes honorables parents, qui ont eu à cœur de bien m'élever et de prendre soin de moi tout au long de ma vie ; Ma mère bien-aimée, que Dieu la protège, et mon père, que Dieu tout-puissant ait pitié de lui ;*
  
- ❖ *Aux âmes pures de chacun de mes frères décédés : Boudaoud, Aisha, Hakoum et tous mes proches et êtres chers que j'ai perdus, que Dieu ait pitié d'eux tous ;*
  
- ❖ *À mon épouse compagne et à mes précieux enfants : Sabaa Manar El-islam, Mohamed Lokmane et "Amdjed" la prunelle de mes yeux ;*
  
- ❖ *À tous ceux qui ont eu l'honneur de me connaître et qui m'ont souhaité bonne chance, ainsi qu'à tous ceux qui aiment la connaissance ou aspirent au succès et à l'excellence ;*
  
- ❖ *À vous tous,*
  
- ❖ *Je dédie ce labeur !*

## Table des matières

### **Avant-propos :**

Remerciements : .....	i
Dédicaces : .....	ii

### **Listes explicatives :**

Liste des abréviations : .....	iii
Liste des symboles : .....	vi
Liste des figures : .....	vi
Liste des tableaux : .....	viii

### **Introduction générale**..... 1

### **Chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques**

I.1. Introduction : .....	5
I.2. Historique : .....	7
I.3. Définition : .....	10
I.4. Structure : .....	10
I.4.a. Les cations : .....	10
I.4.b. Les anions : .....	12
I.5. La synthèse : .....	14
I.5.a. Synthèse par réaction d'alkylation : .....	15
I.5.b. Synthèse par réaction acide-base : .....	15
I.5.c. Synthèse par échanges d'ions : .....	16
I.6. Pureté et purification : .....	17
I.7. Désignation et nomenclature : .....	18
I.8. Propriétés générales et applications : .....	20
I.8.a. Propriétés utiles : .....	20
I.8.b. Propriétés physico-chimiques : .....	21
➤ Densité : .....	21
➤ Viscosité : .....	22
➤ Point de fusion : .....	23
➤ Transition vitreuse et domaine liquide : .....	25
➤ Température de décomposition : .....	25
➤ Polarité : .....	26
➤ Solubilité : .....	26
➤ Stabilité chimique et thermique : .....	28
➤ Toxicité et dégradabilité : .....	29
I.8.c. Applications : .....	30

---

I.8.c.i. Les liquides ioniques à taches spécifiques : .....	30
➤ Fonctionnalisation pour la catalyse : .....	30
➤ Capture de CO <sub>2</sub> : .....	31
➤ Extraction et séparation des métaux lourds : .....	31
I.8.c.ii. Applications en synthèse organique : .....	32
I.8.c.iii. Applications dans d'autres domaines : .....	32
I.9. Conclusion : .....	36
Références bibliographiques : .....	39

## **Chapitre II : Bibliographie des biocapteurs**

II.1. Introduction : .....	47
II.2. Historique : .....	48
II.3. Définition : .....	49
II.4. Principe de fonctionnement : .....	49
II.5. Qualités métrologiques : .....	50
II.6. Classification des biocapteurs : .....	51
II.7. Composants d'un biocapteur : .....	52
II.7.a. Le biorécepteur : .....	52
II.7.a.i. Types de biorécepteurs : .....	52
➤ Les cellules entières : .....	53
➤ Les tissus végétaux ou animaux : .....	54
➤ Les enzymes : .....	55
➤ Récepteurs membranaires : .....	56
➤ Les anticorps : .....	57
➤ Les acides désoxyribonucléiques : .....	58
II.7.b. Le transducteur : .....	58
II.7.b.i. Modes de transduction : .....	59
➤ Transduction électrochimique : .....	59
➤ Transduction optique : .....	59
➤ Transduction piézoélectrique : .....	59
➤ Transduction thermique : .....	59
II.8. Différents types de biocapteurs : .....	60
II.8.a. Biocapteurs électrochimiques : .....	60
II.8.a.i. Biocapteurs potentiométriques : .....	61
II.8.a.ii. Biocapteurs ampérométriques : .....	62
II.8.a.iii. Biocapteurs conductimétriques : .....	63
II.8.a.iv. Biocapteurs impédancemétriques : .....	65
II.8.b. Biocapteurs manométriques : .....	66
II.8.c. Biocapteurs piézoélectriques : .....	66

---

II.8.d. Biocapteurs thermiques :.....	68
II.8.e. Biocapteurs optiques :.....	68
II.8.f. Biocapteurs mesurant l'absorbance ou fluorescence :.....	69
II.8.g. Les biocapteurs à fibre optique :.....	69
II.8.h. Les biocapteurs à SPR :.....	70
II.8.i. Biocapteurs à ondes acoustiques :.....	71
II.8.j. Biocapteurs à base de liquides ioniques :.....	71
II.9. Applications des biocapteurs :.....	73
II.9.a. Le domaine environnemental :.....	73
II.9.b. Le domaine agro-alimentaire :.....	74
II.9.c. Le domaine médical et biomédical :.....	75
II.10. Conclusion :.....	77
Références bibliographiques : .....	78

### **Chapitre III : Aperçu de l'analyse des données**

III.1. Introduction :.....	85
III.2. Outils théoriques :.....	87
III.2.a. Analyse en composante principale (ACP) :.....	87
III.2.a.i. Définition :.....	87
III.2.a.ii. Principe de l'ACP :.....	88
III.2.a.iii. Étapes de l'ACP :.....	88
III.2.a.iv. Applications de l'ACP :.....	89
III.2.b. Modélisation :.....	90
III.2.b.i. Définition : .....	90
III.2.b.ii. Types de modélisation :.....	90
> Modèle physique : .....	91
> Modèle mathématique : .....	91
> Modèle informatique : .....	91
III.2.b.iii. Principe de modélisation : .....	91
III.2.b.iv. Applications de de modélisation :.....	92
III.2.c. Simulation :.....	94
III.2.c.i. Définition : .....	94
III.2.c.ii. Étapes de simulation :.....	95
> Définition du problème :.....	95
> Construction du modèle :.....	95
> Validation du modèle : .....	95
> Exécution de la simulation :.....	95
> Analyse des résultats : .....	95
III.2.c.iii. Types de simulation : .....	96
> Simulations stochastique : .....	96

---

> Simulation déterministe : .....	96
> Simulation continue : .....	96
> Simulation discrète : .....	96
> Simulation hybride : .....	96
III.2.c.iv. Avantages de simulation : .....	97
III.2.c.v. Applications de simulation : .....	98
III.3. Techniques expérimentales : .....	100
III.3.a. La spectroscopie RMN : .....	100
III.3.a.i. Principe de la RMN : .....	101
III.3.a.ii. Applications de la RMN : .....	101
III.3.b. Les spectroscopies vibrationnelles : .....	103
III.3.b.i. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : .....	103
> Clarification : .....	103
> Domaine spectral : .....	104
> Principe : .....	105
> Théorie des Vibrations : .....	106
• Les vibrations de valence : .....	107
• Les vibrations de déformation : .....	107
• Vibrations des molécules polyatomiques : .....	109
• Vibration d'élongation des liaisons O-H : .....	109
III.3.b.ii. La spectroscopie Raman : .....	110
> Théorie de la diffusion Raman : .....	111
> Effet Raman : .....	111
> Le spectre Raman : .....	111
> Principes : .....	113
> Structure d'un spectromètre Raman : .....	114
> Champ d'application : .....	115
III.4. Conclusion : .....	116
Références bibliographiques : .....	118

## **Chapitre IV : Phase pratique et expérimentale**

IV.1. Introduction : .....	123
IV.2. Application d'ACP : .....	125
IV.2.a. Modèle expérimental : .....	125
IV.2.b. Analyse des résultats d'ACP : .....	125
IV.3. Partie expérimentale : .....	129
IV.3.a. Matériaux et méthodes : .....	129
IV.3.a.i. Synthèse et caractérisation : .....	129
IV.3.a.ii. Analyse par spectroscopie RMN : .....	130

---

# Sommaire

---

IV.3.a.iii. Mesures FTIR/ATR : .....	132
IV.3.a.iv. Mesures FT-Raman : .....	133
IV.3.a.v. Mesures thermiques : .....	133
IV.4. Résultats et discussion : .....	135
IV.4.a. Caractérisation par spectroscopie RMN : .....	135
IV.4.b. Analyse expérimentale par spectroscopie vibratoire : .....	136
IV.4.b.i. La comparaison entre les spectres FTIR/ATR des ILs : .....	136
> Région 1300-600 $\text{cm}^{-1}$ : .....	137
> Région 1800-1300 $\text{cm}^{-1}$ : .....	138
> Région 3500-2400 $\text{cm}^{-1}$ : .....	139
IV.4.b.ii. La comparaison entre les spectres Raman des ILs : .....	140
> Région 1000-45 $\text{cm}^{-1}$ : .....	142
> Région 1700-1000 $\text{cm}^{-1}$ : .....	143
> Région 3500-2700 $\text{cm}^{-1}$ : .....	144
IV.5. Propriétés thermiques : .....	145
IV.5.a. Thermogramme DSC : .....	146
IV.5.b. Stabilité thermique : .....	147
IV.6. Conclusion : .....	150
Références bibliographiques : .....	151
<b>Conclusion générale</b> .....	158
<b>Résumé</b> : .....	

---

## Liste des abréviations :

### Chapitre I :

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• IL : Liquide Ionique</li><li>• RTIL : Liquide Ionique à Température Ambiante</li><li>• STIL : Liquides Ioniques à Taches Spécifiques</li><li>• AlCl<sub>3</sub> : trichlorure d'aluminium</li><li>• BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : Tétrafluoroborate</li><li>• PF<sub>6</sub><sup>-</sup> : Hexafluorophosphate</li><li>• SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> : Hexafluoroantimonate</li><li>• ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> : Trichlorozincate</li><li>• SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> : Trichlorostannate</li><li>• CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> : Dichlorocuiivre</li><li>• F<sup>-</sup> : Fluorure</li><li>• Cl<sup>-</sup> : Chlorure</li><li>• Br<sup>-</sup> : Bromure</li><li>• I<sup>-</sup> : Iodure</li><li>• NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Nitrate</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> : Perchlorate</li><li>• AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> : Tétrachloroaurate</li><li>• AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> : Hexafluoroarsenate</li><li>• C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Benzènesulfonate</li><li>• CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> : Sulfates de méthyle</li><li>• C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> : Acétate</li><li>• C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> : Lactate</li><li>• CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Méthanesulfonate</li><li>• CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Trifluorométhanesulfonate</li><li>• CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (OTs) : Tosylate</li><li>• CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> : Trifluoroacétate</li><li>• OTf : Triflate</li><li>• Acro<sub>c</sub> : Acronyme du cation</li><li>• Acro<sub>a</sub> : Acronyme de l'anion</li><li>• N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (DCA) : L'anion dicyanamide</li><li>• T<sub>fus</sub> : Point de fusion</li><li>• T<sub>g</sub> : Transition vitreuse</li></ul> |
|--|---|

- C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P<sup>-</sup> (FAP) : Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate
- C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> (NTf<sub>2</sub> ou TFSI) : Bis(trifluorométhane)sulfonimide

### Chapitre II :

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• GOD ou GOx : Enzyme Glucose Oxydase</li><li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peroxyde d'Hydrogène (eau oxygénée)</li><li>• SPR : Résonance des Plasmons de Surface</li><li>• ADN : Acide Désoxyribonucléique</li><li>• A : Adénine</li><li>• C : Cytosine</li><li>• G : Guanine</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• HSA : Albumine de Sérum Humain</li><li>• GCE : Électrode en Carbone Vitreux</li><li>• Nf : Nafion</li><li>• HRP : Péroxydase de raifort</li><li>• 3DMPTMSPA : 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane</li><li>• ITO : Oxyde d'indium-étain</li><li>• Chi ou CS : Chitosane</li></ul> |
|---|--|

- T : Thymine
- P2X : Récepteurs trimériques
- ATP : Adénosine Triphosphate
- ANP : Acide Nucléique Peptidique
- EGF : Facteur de Croissance des Fibroblastes
- NGF : Facteur de Croissance des Neurones
- QCM : Microbalance à Quartz
- K<sup>+</sup> : Ion potassium
- Cl<sup>-</sup> : Ion chlorure
- Ca<sup>2+</sup> : Ion calcium
- F<sup>-</sup> : Ion fluorure
- H<sup>+</sup> : Ion hydrogène
- Na<sup>+</sup> : Ion sodium
- CO<sub>2</sub> : Dioxyde de Carbone
- O<sub>2</sub> : Dioxygène
- Ag : Argent
- AgCl : Chlorure d'Argent
- Pt : Platine
- Au : Or
- ISE : Électrode Sélective d'Ions
- ISFET : Transistor à Effet de Champ Sélectif aux Ions
- LAPS : Capteur Potentiométrique Adressable par Lumière
- GA : Glutaraldéhyde
- AChE : Acétylcholinestérase
- GR : Graphène
- CILE : Électrode de Couche Interfaciale Conductrice
- BMIMPF<sub>6</sub> : 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate
- PB : Bleu de Prusse
- MP-11 : Microperoxidase-11
- Ir : Iridium
- BMI : 1-butyl-3-méthylimidazolium
- PPO : Polyphénol Oxydase
- Tf<sub>2</sub>N : Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
- Nujol : Huile minérale
- Choline : 2-hydroxyéthyl-triméthylazanium
- ChOx : Choline Oxydase
- Ni-PB : Nickel-Polyphosphate
- BG : Biomatériau/Gel
- GC : Électrode de verre carboné
- Raman : Spectroscopie Raman
- FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
- UV-visible : Spectroscopie dans les domaines ultraviolet et visible
- TEM : Microscopie électronique en transmission
- EIS : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
- CV : Voltammétrie cyclique
- C-A : Chronoampérométrie
- DPV : Voltammétrie à impulsions différentielles
- SWV : Voltammétrie à ondes carrées
- X-ray : Techniques des rayons X
- FET : Transistors à Effet de Champ
- VIH : Virus de l'Immunodéficience Humaine
- COVID-19 : Coronavirus SARS-CoV-2

### Chapitre III :

- APC : Analyse par Composantes Principales
- CP1 : Première composante principale
- CP2 : deuxième composante principale
- MD : dynamique moléculaire
- DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité
- MC : Monte Carlo
- FEM : méthodes des éléments finis

- LAMMPS : Simulateur atomique/moléculaire massivement parallèle à grande échelle.
- VASP : Vienna Ab initio Simulation Package
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- IRM : Imagerie par Résonance Magnétique
- ATR : Réflectance totale atténuée
- CW : Onde continue
- CPM : Channeltron Photomultiplier
- CCD : Dispositif à transfert de charges

### Chapitre IV :

- t-BuOH : 2-Méthylpropan-2-ol
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- DTG : Thermogravimétrie dérivée
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
- [BMIM]BF<sub>4</sub> : 1-Butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate
- GCE : Électrode de carbone vitreux
- MWNTs ou MWCNTs : Nanotubes de carbone à parois multiples
- ICPTES : Isocyanatopropyltriéthoxysilane
- [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] : chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium
- [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] : 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium dihydrogénophosphate
- TXI : Sondes à triple résonance
- D<sub>2</sub>O : Oxyde de deutérium
- DMSO : Diméthylsulfoxyde

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Tétroxyde de fer
- SWCNTs : Nanotubes de carbone à paroi simple
- HA : Acide hyaluronique
- NH<sub>2</sub> : Groupement amine
- [EMIM]Br : 1-éthyl-3-méthylimidazolium bromide
- [BMIM]PF<sub>6</sub> : Hexafluorophosphate de 1-butyle-3-méthylimidazolium
- OPUS : Réseau de publication en ligne de l'Université de Stuttgart
- CN : Cyanure
- NCH<sub>2</sub> : Méthylidène imine
- NCH<sub>3</sub> : Méthylène imine
- CH<sub>2</sub>O : Méthanal (formaldéhyde)
- OH : Hydroxyle
- CH<sub>2</sub>OH : Hydroxyméthyle
- Ge : Germanium

- |                                      |                               |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| • AuNPs ou GNP : Nanoparticules d'or | • CH <sub>2</sub> : Méthylène |
| • Silica sol-gel : Sol-gel de silice | • H <sub>2</sub> O : L'eau    |
| • AuE : Électrode d'or               | • CH <sub>3</sub> : Méthyle   |

### Liste des symboles :

- ° C : Degré Celsius (unité de mesure de la température).
- K : Kelvins (unité de mesure de la température absolue).
- mPa × s : Milli-pascal × seconde (unité de la viscosité).
- S × m<sup>-1</sup> ; mS × cm<sup>-1</sup> : Siemens par mètre ; Milli-siemens par centimètre (unités de la conductivité).
- g × cm<sup>-3</sup> : Grammes par centimètre cube (unité de la densité).
- M ; mM ; μM : Mètre ; Millimètre ; micromètre (unités de la limite de détection).
- Min ; s : Minute ; seconde (unités du temps de réponse).
- mg × mL<sup>-1</sup> ; mol × L<sup>-1</sup> : Milligrammes par Millilitre ; mole par litre (unités de la concentration).
- J : Joule (unité d'énergie).
- C : Coulomb (unité de charge électrique).

### Liste des figures :

#### Chapitre I :

- Figure I-1 : Structure du chloroaluminate de sodium.
- Figure I-2 : Structure du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium chloride.
- Figure I-3: Chronologie d'apparition et de développement des liquides ioniques.
- Figure I-4 : Formules structurales des cations les plus utilisés.
- Figure I-5 : Quaternisation du noyau imidazole par un halogénure d'alcane.
- Figure I-6 : Protonation des imidazoles par un acide.
- Figure I-7 : Traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis.
- Figure I-8 : L'échange de l'anion des sels d'imidazolium.
- Figure I-9 : Domaines des utilisations potentielles des liquides ioniques.

#### Chapitre II :

- Figure II-1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur.
- Figure II-2 : Image microscopique de certains microorganismes utilisés dans la fabrication de

biocapteurs microbiens.

- Figure II-3 : Représentation schématique de la réaction de transformation entre le substrat et l'enzyme immobilisée au transducteur.
- Figure II-4 : Schéma de principe de l'interaction antigène/anticorps dans les immunocapteurs.
- Figure II-5 : Représentation schématique d'un biocapteur manométrique.
- Figure II-6 : Exemples de cristaux commerciaux de quartz utilisés dans la synthèse des biocapteurs piézoélectrique.

### **Chapitre III :**

- Figure III-1 : Domaine de la lumière infrarouge.
- Figure III-2 : Graphique d'une onde sinusoïdale d'amplitude  $E_0$  et de longueur d'onde  $\lambda$ .
- Figure III-3 : Représentation schématique des vibrations de valence.
- Figure III-4 : Représentation schématique des vibrations de déformation.
- Figure III-5 : Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.
- Figure III-6 : Schéma de principe du spectromètre Raman.
- Figure III-7 : Informations qualitatives et quantitatives délivrées par une raie Raman.

### **Chapitre IV :**

- Figure IV-1 : Graphique des variables.
- Figure IV-2 : Biplot des axes F1 et F2.
- Figure IV-3 : Voie synthétique de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .
- Figure IV-4 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .
- Figure IV-5 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (600 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .
- Figure IV-6 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .
- Figure IV-7 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .
- Figure IV-8 : Spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ .
- Figure IV-9 : Spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 1300-600  $\text{cm}^{-1}$ .
- Figure IV-10 : Spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 1800 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ .
- Figure IV-11 : Spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 3500-2400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Figure IV-12 : Spectres Raman de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 3500 - 45  $\text{cm}^{-1}$ .

- Figure IV-13 : Spectres Raman de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans la gamme spectrale 1000 - 45 cm<sup>-1</sup>.
- Figure IV-14 : Spectres Raman de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans la gamme spectrale 1700 - 1000 cm<sup>-1</sup>.
- Figure IV-15 : Spectres Raman de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans la gamme spectrale 3500 - 2700 cm<sup>-1</sup>.
- Figure IV-16 : Thermogrammes DSC de liquides ioniques [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] de -100 °C à 200 °C.
- Figure IV-17 : TGA et DTG de liquides ioniques ; [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] de 20 °C à 400 °C et [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] de 20 °C à 600 °C).
- Figure IV-18 : Diagramme spectrométrique de masse des gaz échappés de liquides ioniques ([EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>], 20 °C à 400 °C) et ([EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>], 20 °C à 600 °C).

### Liste des tableaux :

#### Chapitre I :

- Tableau I-1 : Nomenclatures de quelques anions inorganiques de liquides ioniques.
- Tableau I-2 : Nomenclatures de certains anions organiques de liquides ioniques.
- Tableau I-3 : Nomenclature pour certains liquides ioniques.
- Tableau I-4 : Valeurs de viscosité à 20 °C pour quelques liquides ioniques.
- Tableau I-5 : Influence de variation de l'anion sur le point de fusion du liquide.
- Tableau I-6 : Influence du changement du cation et/ou de la longueur de la chaîne alkyle sur le point de fusion du liquide ionique.
- Tableau I-7 : Valeurs de conductivité à 20 °C pour quelques liquides ioniques.
- Tableau I-8 : Applications industrielles des liquides ioniques.

#### Chapitre II :

- Tableau II-1 : Les transducteurs électrochimiques et les méthodes de mesure correspondantes.
- Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de quelques biocapteurs à base de liquides ioniques.

#### Chapitre III :

- Tableau III-1 : méthodes et techniques de modélisation fréquemment employées en sciences de la matière.
- Tableau III-2 : quelques applications pratiques de la simulation.

**Chapitre IV :**

- Tableau IV-1 : Structures des biocapteurs.
- Tableau IV-2 : Caractéristiques des biocapteurs.
- Tableau IV-3 : bandes FTIR/ATR observées et leur attribution de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium avec des anions chlorure et dihydrogénophosphate.
- Tableau IV-4 : Bandes FT-Raman observées et leur affectation au 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium avec des anions chlorure et dihydrogénophosphate.
- Tableau IV-5 : Propriétés thermiques de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>].

---

---

**Introduction**

**Générale**

---

---

### Introduction générale

Notre monde vit aujourd'hui une course effrénée à l'acquisition de facteurs de force pour lever le niveau de vie, augmenter les indicateurs économiques et promouvoir le développement social ; cela a fait rivaliser ses entités pour la maîtrise de l'économie du savoir en s'appuyant sur les sciences modernes et les moyens technologiques, en employant l'intelligence artificielle et aussi à travers le passage à la diversité industrielle et au renouvellement énergétique.

Face à ces challenges, les pays devraient suivre le rythme d'énormes évolutions à différents niveaux qui ont entraîné des changements climatiques et causé des impacts directs sur l'environnement. Ainsi, la communauté internationale était contrainte de promulguer des lois et des réglementations strictes pour réglementer les relations économiques et les transactions commerciales entre ses membres, y compris celles liées au contrôle de l'élimination des déchets et des rejets de polluants.

Par conséquent, les gouvernements s'efforcent actuellement d'établir un système de santé solide afin de préserver la vie des citoyens et d'assurer la sécurité alimentaire et la validité des biens et des produits. En outre, tous les organismes et représentants de la société civile sont tenus d'inclure dans leurs programmes des plans et des opérations qui préserveraient l'environnement et protégeraient les êtres vivants. Notamment en contribuant à lutter contre la pollution et la dégradation des terres, en augmentant et en maintenant le couvert végétal, ainsi qu'en réduisant les émissions de carbone et de gaz toxiques.

Tous ces faits constituent les principaux effets de la révolution industrielle et des formidables progrès que connaît le monde à l'heure actuelle. L'une des répercussions les plus importantes de cela est peut-être notre besoin croissant au fil du temps de moyens techniques et d'outils technologiques qui répondent à nos exigences, en particulier dans l'aspect économique, et nous permettent, en les employant, d'affronter les complexités de notre vie et de mener à bien nos activités quotidiennes. Où il est devenu nécessaire pour les institutions et les individus de posséder les raisons matérielles et morales qui assurent l'efficacité du travail et

l'abondance de la production, en plus de celles qui aident au diagnostic et à la reconnaissance ; ainsi, l'accès à des informations suffisantes et des données requises pour atteindre l'efficacité dans tous les domaines et secteurs.

Parmi les outils dont nous parlons dans ce contexte figurent les dispositifs d'exploration et de détection, y compris les capteurs, car ce sont des appareils de mesure qui ont prouvé leur efficacité et leur attractivité dans les domaines où ils sont utilisés. À titre d'exemple, les biocapteurs plus durables, dont la production prend de plus en plus d'importance, permettent le développement de solutions technologiques pour plusieurs industries, telles que celles des secteurs de la santé, de la chimie et de l'alimentation [1]. Cela a suscité un grand intérêt de la part des organismes de recherche et des scientifiques spécialisés.

Les instruments d'analyse traditionnels pour le décèlement d'une espèce chimique ou biologique sont généralement coûteux, volumineux, complexes et souvent difficiles à mettre en tâche. Les progrès de l'informatique et de l'électronique ont fourni de puissants outils de simulation, d'analyse et de synthèse. Et ces nouvelles méthodes ont permis l'essor de la chimie et de l'ensemble des sciences, permettant aux chimistes de répondre à la demande croissante de composés chimiques, et en général permettant aux scientifiques d'améliorer et d'enrichir leurs affectations.

Les améliorations apportées à la microfabrication, à la nanotechnologie et aux technologies de détection ont permis de rendre les biocapteurs plus petits et plus portables [2]. La petite taille des biocapteurs, leur facilité d'utilisation et la possibilité de réaliser des mesures sur site font l'intérêt essentiel de ces instruments. Ce qui a conduit à considérer le biocapteur comme une solution alternative particulièrement intéressante aux techniques analytiques traditionnelles.

Au cours des vingt dernières années, les biocapteurs ont gagné en popularité. La vie moderne a grandement bénéficié des biocapteurs innovants et des avancées scientifiques et technologiques. Ces dernières années, l'utilisation de biocapteurs pour la surveillance continue des processus biologiques et synthétiques dans la chimie industrielle et clinique a augmenté [3].

D'autre part, les liquides ioniques ont retenu l'attention de plusieurs chercheurs en raison de leurs énormes propriétés et de leur réponse aux exigences de nombreuses applications et industries avancées. Ils ont été utilisés, par exemple, comme éléments de fondement pour la conception et l'amélioration des caractéristiques de différents biocapteurs. En ce sens, des études ont montré que la sélection des liquides ioniques impliqués dans la conception des biocapteurs pouvait améliorer les propriétés de ces derniers [4-6].

Sur cette base, l'idée d'appliquer une approche théorique efficace et, plus important encore, de synthétiser un nouveau liquide ionique pouvant conférer des propriétés utiles a servi de pierre angulaire à la méthodologie que nous avons adoptée pour traiter la problématique qui devrait être posée dans ce manuscrit et peut être directement inspirée d'intitulé.

Le premier but de ce travail de thèse consiste à établir une stratégie de synthèse permettant d'accéder à une nouvelle variété de liquides ioniques fonctionnalisés ou à tâche spécifique, en modifiant l'anion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) obtenu après une réaction de quaternisation par un anion dihydrogénophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Ce dernier est obtenu par une réaction de métathèse anionique.

Dans un sens plus large, l'objectif principal de notre projet de recherche est d'utiliser ces liquides ioniques fonctionnalisés comme biocapteurs après avoir étudié leurs propriétés thermiques et spectroscopiques vibrationnelles.

Le travail présenté entre dans la thématique du laboratoire (LSCT) où il s'agit de faire la synthèse des liquides ioniques variés, l'étude de leurs propriétés thermiques et spectroscopiques vibrationnelles et de leurs applications.

Au cours de ce labeur, nous avons élaboré le liquide ionique que nous avons ciblé. Ce dernier, que nous envisageons de développer comme biocapteur, pourrait apporter dans le domaine des gains significatifs.

Après une introduction générale, le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous passons en revue les généralités sur les liquides ioniques. Nous présentons également ici les deux étapes de la formation des liquides ioniques ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications.

Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les biocapteurs. Un descriptif assez fourni des différents types de ces dispositifs et de leurs diverses utilisations est ensuite abordé.

Au troisième chapitre, nous décrivons un aperçu de l'analyse des données en mettant l'accent sur la méthode d'analyse en composantes principales (ACP) qui a été appliquée et discutons des techniques de caractérisations utilisées pour identifier les échantillons produits, à savoir l'RMN, Raman et FT-IR/ATR.

Quant au quatrième chapitre, il est dédié à la partie importante du travail, car il concerne l'aspect applicatif et les démarches opérationnelles suivies pour préparer les liquides ioniques prévus, puis l'interprétation des résultats obtenus avec des explications détaillées et la conclusion générale à la fin.

- 
- [1] V. Bernardo, P. Hugo, P. Tiago Santos et R. Campos ; *Exploration des modèles de production et de recherche scientifiques des biocapteurs : une analyse bibliométrique*. Capteurs, 2024, 24 (10), 3082.
- [2] M.R. Ali, M.S. Bacchu, M.R. Al-Mamun, M.I. Hossain, A. Khaleque, A. Khatun, D.D. Ridoy, M.A.S. Aly et M.Z.H. Khan ; *Recent advanced in mxene research toward biosensor development*. Crit. Rev. Anal. Chem. (2022), p. 1-18.
- [3] M. Tahir ul Gani, W. Atif Khurshid, A. Nahid, K. Vaidehi, S. Saurabh, K. Ulhas Sopanrao et H. Jong Chan ; *Advancing biological investigations using portable sensors for detection of sensitive samples*. Heliyon, (2023), Volume 9, Issue 12, e22679.
- [4] T. Abhinay et K. Ashish ; *Exploring the potential of ionic liquid-based electrochemical biosensors for real-time biomolecule monitoring in pharmaceutical applications: From lab to life*. Results in Engineering (2023), Volume 20, 101533, p. 4-15.
- [5] S. V. Muginova, D. Mikimoto, S. Kazarian et T. N. Shekhovtsova ; *Applications of Ionic Liquids for the Development of Optical Chemical Sensors and Biosensors*. Analytical Sciences (2017), 33(3), p. 261-274.
- [6] P. Ranjan, S. Yadav, M. A. Sadique, R. Khan, J. P. Chaurasia et A. K. Srivastava ; *Functional Ionic Liquids Decorated Carbon Hybrid Nanomaterials for the Electrochemical Biosensors*. Biosensors (2021), 11(11), 414.

## **Chapitre I**

---

# **Généralités sur les liquides ioniques**

## **I.1. Introduction :**

Les liquides ioniques ont été initialement reconnus pour leurs propriétés électrochimiques intrigantes. Ils ont ensuite été évolués à partir de sels fondus ordinaires à haute température.

La recherche de sels fondus utiles avec des températures de fusion plus basses a conduit aux sels stables à l'eau et à l'air, qui sont actuellement considérés comme des outils puissants pour concevoir des protocoles de synthèse efficaces et respectueux de l'environnement. Ils peuvent également être utilisés à la fois comme catalyseurs et comme solvants verts [1].

Mais seulement le fait de les qualifier pour une utilisation significative est en soi un défi ; alors, il a fallu quelques décennies, de la découverte au développement, jusqu'à ce que ces milieux deviennent des solvants de réaction importants et couramment utilisés. Et depuis lors, l'intérêt pour ce type de composé ne cesse de croître.

En se référant à certains documents de recherche reliés aux liquides ioniques et selon les détails que nous avons trouvés disponibles dans la littérature, on peut dire que le début du XXI<sup>e</sup> siècle a été le tournant dans l'histoire de leur développement, la séparant en deux phases distinctes (voir Figure I-3, présentée dans l'historique).

Durant la première période, ces nouveaux composés, et surtout dans leur première génération, n'étaient pas bien connus de la plupart des chimistes. Il y avait donc eu très peu de publications scientifiques sur le sujet, et peut-être pas assez sur la deuxième génération de ces composés (liquides ioniques à basse température de fusion).

Pour ce qui est de la deuxième phase, dans laquelle s'émergeait la troisième génération (liquides ioniques à tâche spécifique), le nombre de publications et de brevets les rapportant en conséquence a été considérablement augmenté, atteignant des niveaux records. Ceci a contribué à enrichir les études physicochimiques, qui ont de plus en plus facilité la compréhension des propriétés de ces solvants.

En effet, grâce à leurs compositions chimiques, les liquides ioniques possèdent des propriétés spécifiques qui ont suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique, et ils se révèlent être des solvants non-inertes dans les réactions chimiques auxquelles ils sont mis en jeu comme réactifs.

D'autre part, les liquides ioniques avaient nécessité des études précieuses afin de résoudre certains problèmes liés à leur synthèse et de leur donner une classification précise en termes de critères de qualité catalytique. Ce but a incité les spécialistes à mener des recherches pour déterminer tous les phénomènes particuliers pouvant se produire dans ces solvants.

Certains chercheurs ont déjà soulevé leurs éventuels défauts, comme par exemple poser des problématiques de solvatation, leur toxicité et leur biodégradabilité. Ce qui rend, d'après quelques opinions, l'utilisation absolument pratique et bénéfique de ces milieux discutable et à éprouver !

Néanmoins, en combinant à la fois la nature organique des solvants organiques et la nature ionique des sels inorganiques, les liquides ioniques acquièrent des propriétés plus avantageuses que les solvants organiques conventionnels. Par conséquent, des applications exécutées décrivent ces entités comme des composés de choix comme solvants de substitution pour la synthèse et la catalyse, et aussi comme étant inéluctables dans l'électrochimie et le génie des procédés.

Et de manière générale, on peut dire que ces matériaux présentent de nombreux avantages intéressants, qui en ont fait des matières premières dans diverses industries. Ainsi, leurs propriétés physiques et chimiques profitables ont conduit à plusieurs applications prometteuses dans les technologies des énergies renouvelables [2].

Dans ce chapitre, nous aborderons une étude descriptive des liquides ioniques, en nous concentrant sur la présentation de leurs caractéristiques principales et en essayant de montrer le prévaloir des avantages contre les inconvénients sur différents plans de leur utilisation ; et par la suite, nous expliquerons la raison pour laquelle nous avons les choisies comme éléments de base dans notre projet de recherche.

## I.2. Historique :

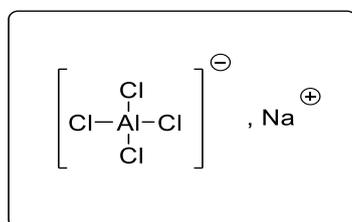
Les sources font fréquemment remonter la description du liquide ionique initial au milieu du dix-neuvième siècle, après qu'il ait été produit comme deuxième étape de la réaction de Friedel-Crafts entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ). Il s'était agi d'un composé sous la forme d'une « huile rouge », dont la structure a plus tard été déterminée par le professeur Jerry Atwood à l'université du Missouri : c'est le sel d'heptadichloroaluminate [3].

Peu de temps après, l'une des découvertes les plus célèbres apparaissait ; c'est le nitrate d'éthanolammonium, qui a un point de fusion compris entre 52 et 55 °C. Il a été signalé en 1888 [4].

Pendant la Première Guerre mondiale et exactement en 1914, un grand jalon fut fait quand Paul Walden décrivit et fabriqua le nitrate d'éthylammonium [5]. Ce sel est liquide à température ambiante (son point de fusion est de 12 °C), ce qui a été le résultat des premiers efforts de recherche, notamment dans la synthèse des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums, et en général fit la naissance de l'ère des liquides ioniques.

Bien que le terme générique « liquide ionique » (en anglais : ionic liquid) soit apparu dès 1943 [6], pour désigner les sels liquides connus à l'époque. Cependant, le développement de ces sels ne s'est bien rétabli qu'après la Seconde Guerre mondiale.

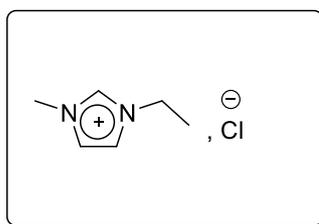
En fait, vers la fin des années quarante du même siècle, des recherches avaient repris sur les premiers LIs, de type ammonium puis de type pyridinium. Pendant ce temps, Hurley et Weir réalisaient leurs travaux expérimentaux par le dépôt électrolytique de métaux à partir de sels fondus d'ammonium quaternaire et de solutions non aqueuses [7, 8].



**Figure I-1** : Structure du chloroaluminate de sodium (découvert en 1951) [7].

De plus, jusqu'à la fin des années 1970 et au-delà, que ces systèmes avaient été étudiés en profondeur, lorsque d'importantes découvertes étaient faites par les groupes d'Osteryoung [9] et de Wilkes [10] ; où ils ont réussi à préparer des liquides ioniques à température ambiante (RTIL), sous forme des masses fondues de chloroaluminate de n-butylpyridinium et de dialkylimidazolium.

Depuis le début des années 1980, l'évolution des liquides ioniques chloroaluminate s'était encore étendue, donnant l'essor à l'étude des complexes de métaux de transition. Les investigations atteignaient en pertinence les aspects électrochimiques [11] ; ainsi, des expériences spectroscopiques et de la chimie complexe ont été suivies, via des réactions catalysées [12].



**Figure I-2** : Structure du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium chloride (sa découverte était en 1982 par Wilkes et coll).

Ces liquides ioniques connus au temps présentaient un inconvénient majeur, car ils étaient peu stables à l'air ambiant et très hygroscopiques, ce qui en limitait leurs applications industrielles, notamment dans les réactions de substitution électrophile aromatique.

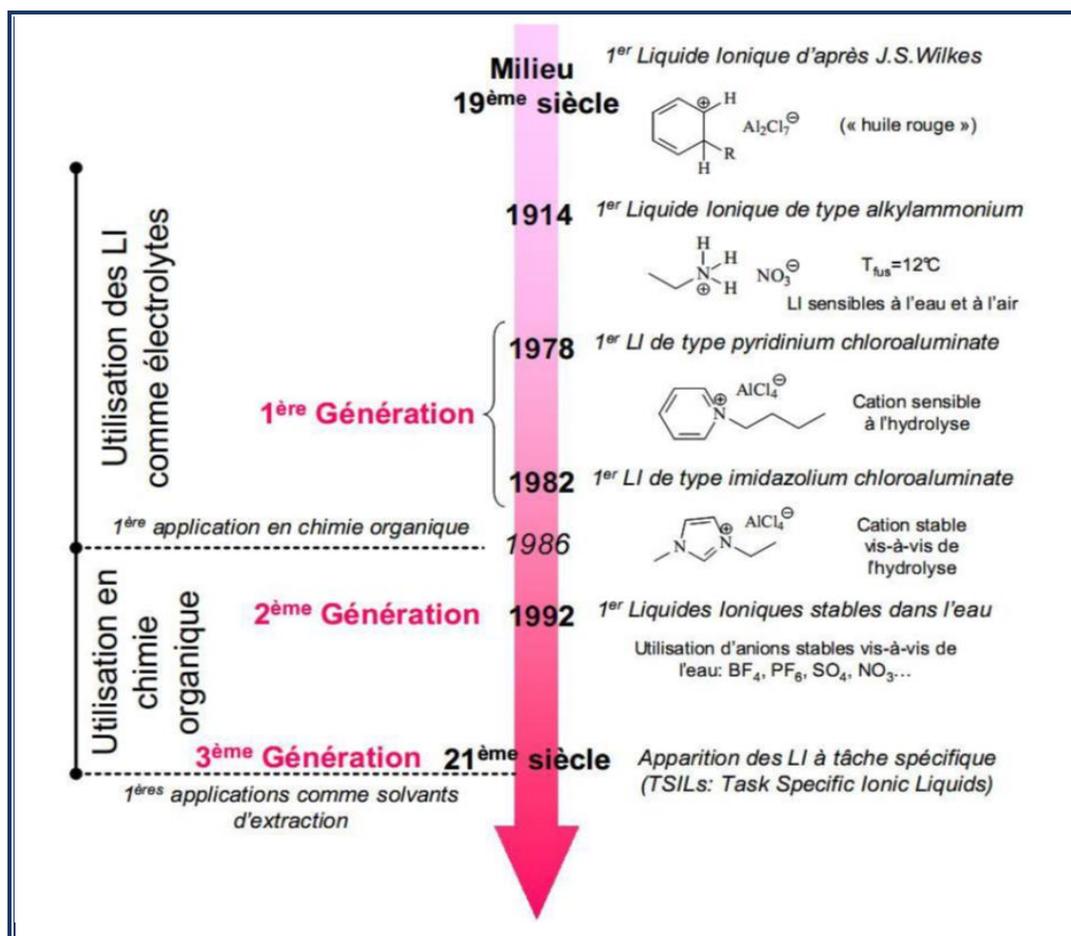
En 1992, Wilkes a décrit le tétrafluoroborate d'éthyle et de méthyle imidazolium [13], qui était à cette époque le premier liquide ionique stable dans l'air et l'eau ; et a été utilisé avec succès en catalyse homogène.

Cette découverte a été considérée comme un point de départ pour les utilisations des liquides ioniques en chimie organique. Ainsi, le développement de plusieurs procédés a fortement encouragé l'utilisation des liquides ioniques, en montrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie [14-17].

C'est principalement grâce aux travaux et réalisations scientifiques dont nous avons parlé que les liquides ioniques sont devenus plus familiers à un large public.

Et à ce jour, ils sont largement utilisés et développés dans différentes régions du monde, et une variété d'entre eux sont actuellement commercialisés par plusieurs producteurs [18], [19].

Le schéma ci-dessous montre la chronologie d'apparition et de développement des liquides ioniques.



**Figure I-3 :** Chronologie d'apparition et de développement des liquides ioniques [20].

### **I.3. Définition :**

Un liquide ionique signifie tout sel organique possédant une température de fusion inférieure à 100 °C. Et plus spécifiquement, il a un point de fusion près de la température ambiante (25 °C).

Les solvants peuvent également être définis comme un grand groupe de composés qui comprennent à la fois : les solvants organiques (liquides moléculaires), les métaux liquides (liquides atomiques), les sels fondus. Les solvants sont aussi classés selon le type de liaisons qui attachent leurs entités chimiques.

En effet, les liquides ioniques, où prédominent les interactions ioniques, sont des sels liquides qui représentent un sous-ensemble des sels fondus ; mais qui diffèrent de ces derniers par de nombreuses fonctionnalités exceptionnelles et pratiques et sont donc plus utilisés.

### **I.4. Structure :**

Au sens électrostatique, typiquement, il n'y a aucun composant neutre dans l'organisation interne des liquides ioniques ; parce qu'ils sont des substances contenant des espèces ioniques, ils se distinguent entièrement des solvants de nature moléculaire qui sont formés d'une seule espèce neutre.

Or, les espèces qui entrent dans la structuration des liquides ioniques créent une neutralité électrique dans le milieu, grâce à l'opposition de charge électrique qui existe au niveau de chaque couple associé entre eux, assurant la liaison structurale de base.

Alors, la structure moléculaire de tous liquides ionique est à l'origine formée d'un cation, le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Les combinaisons cations-anions possibles dans les liquides ioniques sont très nombreuses ( $>10^6$ ), et il s'avère que beaucoup d'entre elles sont encore explorées [21].

#### **I.4.a. Les cations :**

Les cations sont des éléments chimiques portant des charges électriques (ions positifs) ; et un cation est donc un atome (ou une molécule) qui a perdu un ou plusieurs électrons, de sorte que sa charge électrique globale devient positive.

Ces éléments chimiques sont en général volumineux et ont une faible symétrie (dissymétriques). Concernant les liquides ioniques, parmi les cations les plus fréquemment utilisés, on retrouve ceux définis par les formules suivantes :

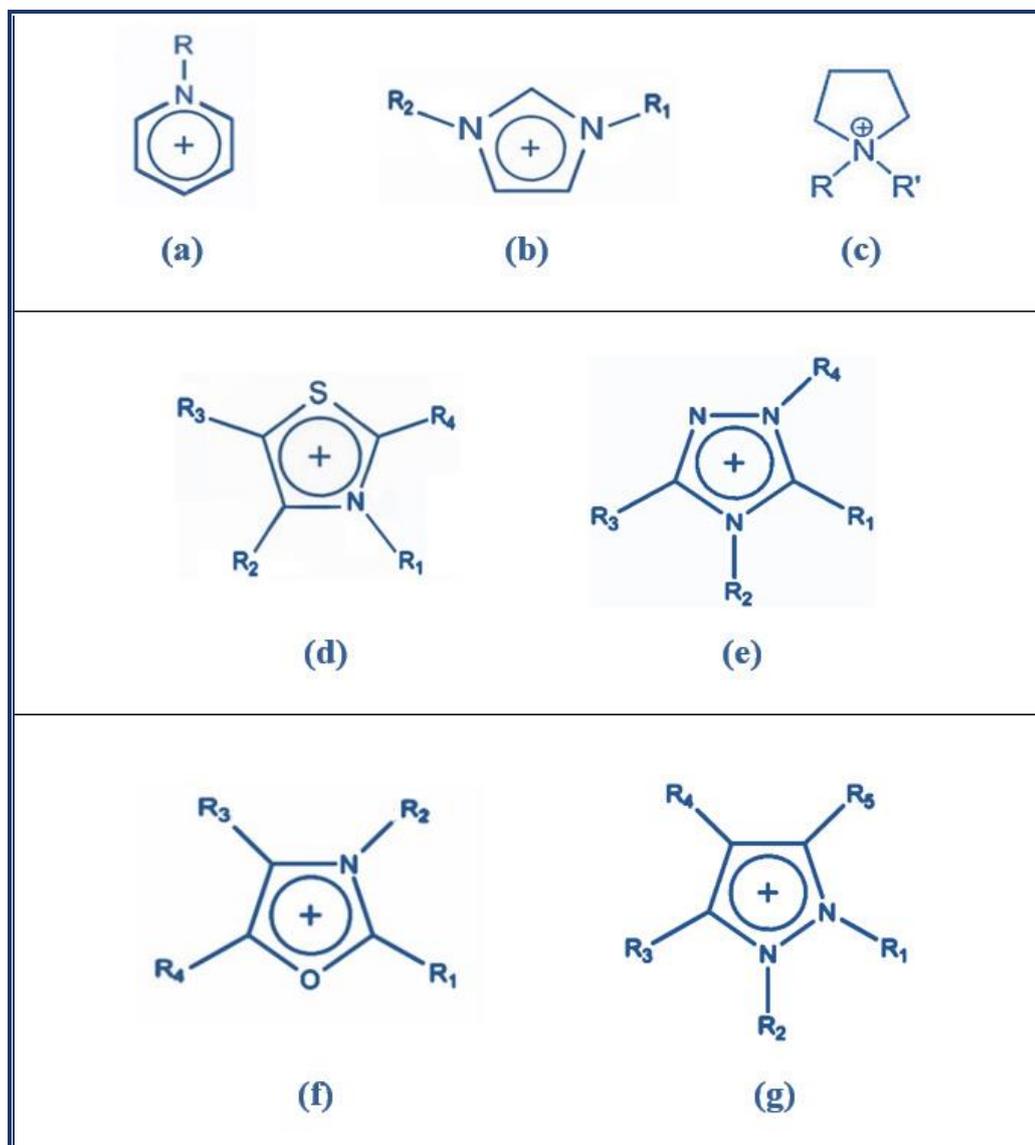
- $\text{NR}_x\text{H}_{(4-x)}$  : ammonium [22] ;
- $\text{SR}_x\text{H}_{(4-x)}$  : sulfonium [23] ;
- $\text{PR}_x\text{H}_{(4-x)}$  : phosphonium [24].

Et d'autres aussi, dont les formules structurales sont schématisées ci-dessous dans la figure I-4.1, qui sont :

- (a): pyridinium [25] ;
- (b): imidazolium [26, 27] ;
- (c): pyrrolidinium [28] ;
- (d): thiazolium [29] ;
- (e): triazolium [30] ;
- (f): oxazolium [31] ;
- (g): pyrazolium [32].

Les sels d'imidazolium diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone sont les plus étudiés ; ce qui a rendu le cation imidazolium très populaire et a souvent fait le sujet de recherches scientifiques liées aux liquides ioniques. Par conséquent, plusieurs applications sur les solvants de réaction ou pour des tâches spécifiques ont été réalisées en travaillant et en modifiant des liquides ioniques à base du cation imidazolium.

Par ailleurs, en plus des cations chiraux synthétisés [33-36], d'autres types de cations fonctionnalisés ont été développés, tels que ceux portant d'un groupement : vinyle [37], allyle [38], alcool ou acide carboxylique [39,40], ester ou bien éther [40,41], amine ou encore nitrile [42,43], et aussi d'alcyne [44], thiol et même d'urée [45,46].



**Figure I-4 :** Formules structurales des cations les plus utilisés.

#### I.4.b. Les anions :

Contrairement au cation, un anion est un atome (ou une molécule) qui a gagné un ou plusieurs électrons. Tant que l'électron a une charge négative, alors l'anion est un ion chargé négativement.

En tant que base, outre les cations, tous les liquides ioniques sont constitués d'anions relativement gros, qui peuvent être organiques ou bien minéraux [47].

Les anions inorganiques mis en œuvre sont communément monoatomiques, halogénures ou polyatomiques de diverses sortes, les plus représentatifs sont énumérés dans le Tableau I-1.

Il est évident que cette classe comprend également des anions complexes inertes, dont parmi les plus répandus figurent les tétrafluoroborates ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), hexafluoroantimonate ( $\text{SbF}_6^-$ ), trichlorozincate ( $\text{ZnCl}_3^-$ ), trichlorostannate ( $\text{SnCl}_3^-$ ), et aussi les dichlorocuiivre ( $\text{CuCl}_2^-$ ).

Cette catégorie concerne pareillement des bases de Lewis [48], donc les anions avec des formules par exemple : ( $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_7^-$ ) en font partie ; ainsi tous polynucléaires déterminés par dérivation de la formule [ $\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$ ] ou de la formule [ $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$ ] sont autant inclus.

Anions inorganiques			
Monoatomiques		Polyatomiques	
Dénomination	Formule	Dénomination	Formule
Fluorure	$\text{F}^-$	Nitrate	$\text{NO}_3^-$
Chlorure	$\text{Cl}^-$	Perchlorate	$\text{ClO}_4^-$
Bromure	$\text{Br}^-$	Tétrachloroaurate	$\text{AuCl}_4^-$
Iodure	$\text{I}^-$	Hexafluoroarsenate	$\text{AsF}_6^-$

**Tableau I-1** : Nomenclatures de quelques anions inorganiques de liquides ioniques.

Quant à la deuxième catégorie, les anions organiques les plus utilisés sont du type : acétate, lactate, mésylate, triflate ou tosylate (le Tableau I-2 en décrit des exemples).

En outre, les trifluoroacétates et les anions dérivés sulfoniques comme :  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$  et  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$  sont appartenant à cette classe ; et ils ont été largement étudiés.

Les benzènesulfonates ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ), les sulfates de méthyle ( $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ), les anions de type organoboranes tels que :  $\text{R}_4\text{B}^-$ ,  $\text{R}_3\text{BOH}^-$ ,  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$  et des hydroxyborates [49] ; compte tenu de leurs nombreux avantages, ils sont tant mis en œuvre.

D'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés, notamment des anions fonctionnalisés par des nitriles [50] ou des anions chiraux [51,52].

Anions organiques	
Dénomination	Formule
Acétate	$C_2H_3O_2^-$
Lactate	$C_3H_5O_3^-$
Méthanesulfonate (Mésylate)	$CH_3SO_3^-$
Trifluorométhanesulfonate (Triflate)	$CF_3SO_3^-$
Sulfate de méthyle	$CH_3SO_4^-$
Benzènesulfonate	$C_6H_5SO_3^-$
Tosylate	$CH_3C_6H_4SO_3^-$
Trifluoroacétate	$CF_3CO_2^-$

**Tableau I-2** : Nomenclatures de certains anions organiques de liquides ioniques.

### **I.5. La synthèse :**

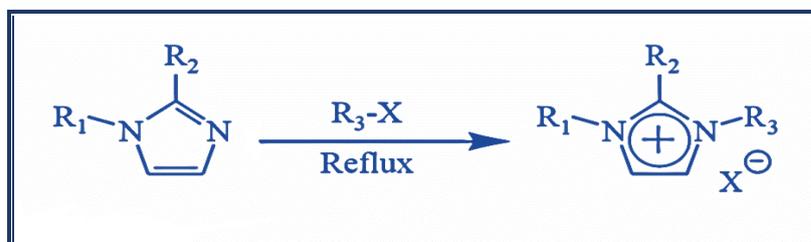
Actuellement, après que des procédés de synthèse performants sont employés et rentablement incorporés, la préparation des liquides ioniques n'est plus aussi difficile qu'auparavant.

En général, la synthèse des liquides ioniques s'effectue de différentes façons, dont les plus répandues sont :

- Synthèse par substitution nucléophile.
- Synthèse par réaction acide-base.
- Synthèse par échanges d'ions.

**I.5.a. Synthèse par réaction d'alkylation :**

Cette méthode est basée sur la quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane (Figure I-5). Il est possible ici soit de jouer sur l'halogénure X (Cl, Br, I), de les remplacer par des triflates (OTf) ou des tosylates (OTs) ; soit de modifier la longueur de la chaîne alcane. La substitution nucléophile se produit à la fois pour les imidazoles et pour les halogénoalcanes [3].



**Figure I-5 :** *Quaternisation du noyau imidazole par un halogénure d'alcane.*

À partir de cette réaction, on peut obtenir les halogénures d'imidazolium correspondants, avec des rendements allant de 80 à 85 pour cent [53,54]. Une telle réaction nécessite de longs temps, par exemple pour les chloroalcanes, elle peut atteindre plusieurs jours. Cependant, les temps de réaction peuvent être réduits si elle est effectuée sous pression, en utilisant des ultrasons [55] ou des micro-ondes [56].

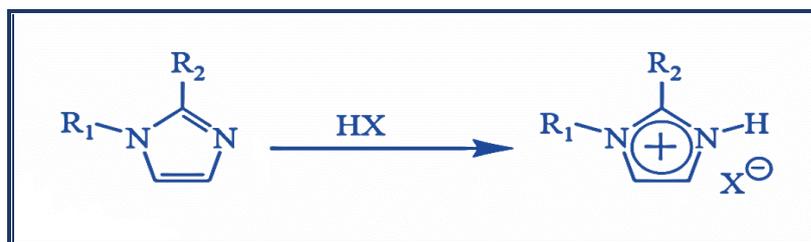
Il y a un avantage majeur dans cette synthèse, qui est la possibilité d'employer des réactifs à faible coût. Mais en fin de réaction, une décantation est indispensable afin d'éliminer l'excès de réactifs n'ayant pas réagi ; aussi, avant l'utilisation, il est nécessaire de faire un traitement sous vide pour éliminer toute trace d'eau ou de produits volatils [3].

Plusieurs lavages de liquides ioniques synthétisés peuvent également être effectués avec un solvant non miscible tel que l'acétate d'éthyle [54]. Dans l'ensemble, la synthèse par réaction nucléophile est la plus propre des autres méthodes.

**I.5.b. Synthèse par réaction acide-base :**

Dans ce mode de préparation, un milieu acide doit être utilisé ; de sorte que le liquide ionique peut être synthétisé par une simple réaction acide-base.

Le processus qui se déroule ici s'appelle "protonation" de l'imidazole par un acide de type HX (Figure I-6, dans lequel X soit : Cl, NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub> ou PF<sub>6</sub>). Ce processus conduit directement aux sels recherchés [53, 54].



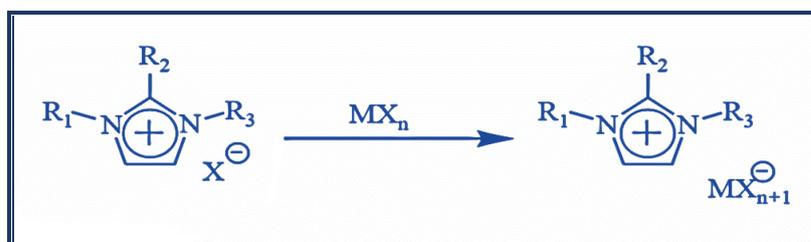
**Figure I-6 :** Protonation des imidazoles par un acide.

En fait, cette technique est limitée en ce qu'elle ne permet pas la préparation des sels d'imidazolium trialkylés (en position 3) [53, 54].

On peut dire que la synthèse par réaction acide-base est la plus rapide, seulement, pour assurer la pureté, il faut faire un lavage des produits préparés très soigneusement.

### **I.5.c. Synthèse par échanges d'ions :**

Cette synthèse peut se produire de deux manières, la première est le traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis (Figure I-7). Dans ce cas, il y aura formation d'un contre-ion métallique [57, 58]. Cette réaction doit être réalisée en conditions anhydres et est exothermique [21].

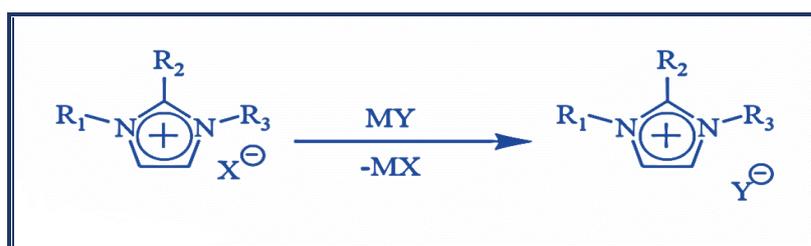


**Figure I-7 :** Traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis  $\text{MX}_n$   
( $M = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Zn}$  et  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Quant au second, elle consiste en réaction d'échange par métathèse d'anions (Figure I-8). C'est-à-dire en réalisant l'échange de l'anion du sel d'imidazolium avec

un autre sel inorganique. Cette réaction conduit à des liquides ioniques avec des rendements élevés et une pureté supérieure. Toutefois, si l'échange anionique n'est pas complété, ce traitement présente des limitations en termes de purification du liquide ionique que l'on désire obtenir [3].

La métathèse est parfois utile pour précipiter des sels généralement insolubles dans le solvant de réaction. Ce type de synthèse peut s'effectuer dans l'eau [59] ; les solvants aqueux ou organiques comme l'acétone, l'acétonitrile, le méthanol et le dichlorométhane sont principalement très utilisés.



**Figure I-8** : L'échange de l'anion des sels d'imidazolium

( $MY = \text{LiNTf}_2, \text{NaOTf}, \text{NaPF}_6, \text{NaBF}_4$  et  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

## **I.6. Pureté et purification :**

Les liquides ioniques sont souvent incolores, mais cela n'indique pas toujours qu'ils sont exempts d'impuretés. Leur pureté est un facteur important pour la plupart des applications dans lesquelles ils sont utilisés, et particulièrement dans le domaine de l'électrochimie qui nécessite des matériaux de haute pureté.

En fait, les propriétés physicochimiques des liquides ioniques peuvent être fortement affectées par la présence d'impuretés, et la même influence se produit pour la réactivité des systèmes catalytiques [60 - 63].

Pour cela, il est nécessaire d'éliminer les éventuelles impuretés présentes en réalisant des étapes de purification, qui se résument essentiellement aux procédés de lavage et de séchage. Lors d'une métathèse, par exemple, enlever par la suite les sels formés se fait par un simple lavage-filtration.

Étant des solvants à très faible volatilité, la purification des liquides ioniques par distillation ne se fait que dans des conditions sévères [64]. Et tant qu'il n'est pas aisé de trouver des méthodes de lavage efficaces, il vaut mieux donc synthétiser les liquides ioniques avec la plus grande précision afin de limiter au maximum possible les impuretés présentes dans les produits obtenus, notamment les traces d'eau et de réactifs employés dès le départ (halogénures, imidazoles...) [65].

Et plus, avant l'utilisation, il est plus approprié d'identifier toutes les impuretés présentes dans les liquides ioniques ; d'autant plus qu'il n'est plus impossible de le faire, surtout au vu de la disponibilité des méthodes d'analyse et de caractérisation modernes.

Il est désormais possible, par exemple, de déterminer la quantité d'eau présente dans les liquides ioniques par un dosage Karl-Fischer [66], par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [67], par spectroscopie ultra-violet (UV) ou encore par spectrométrie de masse [68].

On peut déceler les traces d'halogénures par un test au nitrate d'argent et même les quantifier par chromatographie ionique [69] ou par électrophorèse capillaire [70]. Aussi, avec un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II), il est possible de détecter la présence d'imidazole de départ [71].

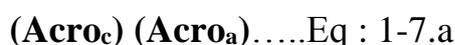
### **I.7. Désignation et nomenclature :**

Après la synthèse de tout nouveau liquide ionique, il convient de le nommer afin qu'il soit ouvert à l'exploitation pratique et scientifique sans septums ni ambiguïtés. Mais, compte tenu du grand nombre des liquides ioniques qui peuvent être préparés, trouver une nomenclature rassemblant tous ces derniers semble inévitable et, en même temps, pas une tâche facile.

En réalité, les liquides ioniques ne sont pas suffisamment disponibles dans les catalogues les concernant, car il n'existe pas de nomenclature intégralement spécifique à tous les solvants ioniques dans la littérature. Cependant, il y a une désignation typique des liquides ioniques selon leurs structures moléculaires (le tableau 1-3 contient

quelques exemples de nomenclatures différentes malgré la présence du même cation ou anion).

Ainsi, en fonction du type des ions contribuant à la composition, une dénomination est couramment employée en dépendant de la notation suivante :



Sachant qu'à gauche le mot ( $\mathbf{Acro}_c$ ) est l'abréviation du terme « acronyme du cation » et à droite la notation ( $\mathbf{Acro}_a$ ) qui signifie l'acronyme de l'anion associé.

Et parce qu'il joue un rôle prépondérant dans la réactivité et la sélectivité des liquides ioniques, la plupart des désignations sont basées sur le cation. Il existe par conséquent d'autres dénominations concise qui ont pour écriture :



Où, la lettre (C) renvoie à l'atome de carbone ; (n) et (m) sont des chiffres qui indiquent les longueurs des chaînes carbonées substituant le cation ; (A) et (B) se réfèrent respectivement à l'ion positive (le cation) et son analogue négatif (l'anion).

Parfois, la dénomination précédente est exprimée par cette formule :



Ici, le symbole (R) représente les groupements alkyles qui sont attachés au cation (M pour méthyle, E pour éthyle...) ; (x) est un nombre indiquant leurs positions, et qui peut ne pas apparaître en l'acronyme si tous les radicaux alcanes sont écrits dans l'ordre par position.

Dans ce cas, si (A) est l'ion d'imidazole, par exemple, on le note par le préfixe « **Im** » qui signifie le cation imidazolium ; s'il est le pyrrolidinium, on le remplace par le préfixe qui le signifie « **Pyrr** ».

De la même manière, on se réfère aux autres cations connus ; et aussi pour les anions associés, dont les acronymes (B) s'écrivent souvent par les formules brutes, tels que :  $\mathbf{Cl}^-$ ,  $\mathbf{Br}^-$ ,  $\mathbf{PF}_6^- \dots$

Cations	Anion	Liquides ioniques
1,3-diéthylimidazolium	Bromure (Br <sup>-</sup> )	[C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> -Im][Br] (Eq : 1-7.b)
	Hexafluorophosphate (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	[EEIm][PF <sub>6</sub> ] (Eq : 1-7.c)
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	Bis- (trifluorométhane) sulfonimide (NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	[BMMIm][NTf <sub>2</sub> ] (Eq : 1-7.c)
1-butyl-1-méthylpyrrolidinium		[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> -Pyrr][NTf <sub>2</sub> ] (Eq : 1-7.b)
1-octyl-1-méthylpyridinium		[OMPyri][NTf <sub>2</sub> ] (Eq : 1-7.c)

**Tableau I-3** : Nomenclature pour certains liquides ioniques.

## **I.8. Propriétés générales et applications :**

### **I.8.a. Propriétés utiles :**

Les propriétés inhabituelles des liquides ioniques ont suscité un intérêt croissant, en particulier chez les chimistes et des spécialistes, ainsi que chez les utilisateurs en général.

En raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur, les liquides ioniques sont considérés en tant que des solvants de réaction pratiquement alternatifs, et présentent des caractéristiques évidemment utiles d'un point de vue d'ingénierie de procédés [21].

De plus, ces composés possèdent des avantages catalytiques remarquables pour de nombreuses industries, du fait qu'ils sont constitués de cations et d'anions en coordination non restreinte.

Par conséquent, il est permis d'apporter des ajustements sur leurs structures, et cela se produit soit en choisissant ou changeant les associations cation-anion, soit par la variation des substituants qu'il porte le cation ; donnant aux liquides ioniques une

particularité qualitative, qui est la possibilité d'obtenir des propriétés souhaitées.

Par exemple, la présence du cation (dialkylimidazolium) asymétrique donne des propriétés physicochimiques importantes, dont la plus intéressante est le faible point de fusion. Aussi, si les hexafluorophosphates sont associés avec des imidazoliums substitués par des groupements alkyles de manière symétrique, le liquide ionique formé reste liquide à température ambiante [72].

D'autre part, les liquides ioniques ont une auto-organisation claire, ce qui le démontre par diverses études physiques par spectroscopie infrarouge, diffraction aux rayons X, diffraction de neutrons, analyse Raman et par la résonance magnétique nucléaire. C'est aussi ce qui a été prouvé par des calculs théoriques en dynamique moléculaire.

Bien que certains liquides ioniques soient complètement non volatils jusqu'à leur température de décomposition (typiquement supérieure à 300 °C), tous ils possèdent un caractère liquide prédominant et ont également une propriété vitreuse [64]. Ainsi, au niveau microscopique, il présente une hétérogénéité, où l'on distingue des régions fortement polaires par rapport à l'eau et des régions apolaires par rapport aux solvants organiques. Cette propriété explique la conductivité ionique élevée de ces solvants et justifie leur utilisation comme bons électrolytes [3].

### **I.8.b. Propriétés physico-chimiques :**

#### **➤ Densité :**

La majorité des liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de masse volumique allant de 1 à 1,6 g.cm<sup>-3</sup>. Dans la plupart des cas, avec l'augmentation de la chaîne alkyle portée par les cations imidazolium, la densité diminue [73].

Et en général, la densité des liquides ioniques est liée à l'encombrement des ions et dépend également de la nature de l'anion ; et d'autre part, elle augmente linéairement avec la diminution de la température [74].

➤ Viscosité :

En apparence, tout milieu liquide relativement résistant à l'écoulement est décrit comme visqueux. Quant à l'échelle microscopique, il existe des phénomènes particuliers qui déterminent ce caractère ; les forces d'interaction de Van der Waals et la tendance à former des liaisons hydrogène, sont les principaux facteurs régissant la viscosité des liquides ioniques [75].

Comparés aux solvants moléculaires, les liquides ioniques ont généralement une viscosité plus élevée [73]. Ainsi, leurs valeurs de viscosité sont plusieurs fois supérieures (de 1 à 10) à celles des solvants organiques usuels [3].

Par exemple, à la température ambiante, la valeur de viscosité (calculée en  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) de l'eau est proche de 1, et avec la même unité est d'environ 16 pour l'éthylène glycol ; alors que pour certains liquides ioniques, elle atteint jusqu'à  $10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

La viscosité des liquides ioniques paraît être principalement liée à la sélection de l'anion [76]. Ainsi, une faible viscosité peut être observée dans le cas de certains liquides ioniques constitués d'anions qui ont une grande délocalisation de charge ou de faibles liaisons hydrogène.

Le cation à son tour joue un rôle considérable dans les changements de ses valeurs ; à mesure que s'allongent les chaînes carbonées des cations, la viscosité du liquide ionique les constituant s'accroît.

D'autre part, en augmentant légèrement la température ou en ajoutant de petites quantités d'un cosolvant organique aux liquides ioniques, leurs viscosités peuvent être réduites.

Liquide ionique	Viscosité (mPa×s)	Référence bibliographique
[EMIm] [OTf]	45	[77]
[EMIm] [BF <sub>4</sub> ]	60	[78]
[EMIm] [FAP]	75	[78]
[BMPyri] [TFSI]	240	[79]
[OMPyri] [TFSI]	370	[79]

**Tableau I-4 :** Valeurs de viscosité à 20 °C pour quelques liquides ioniques

([FAP]= C<sub>6</sub>F<sub>18</sub>P<sup>-</sup> : tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ;

[TFSI]=C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup> : bis(trifluorométhane)sulfonimide).

➤ **Point de fusion :**

La basse température de fusion, par rapport au point d'ébullition de l'eau, est la propriété importante qui distingue les liquides ioniques des solvants organiques traditionnels.

Selon ce qui a été prouvé, cette caractéristique est influencée entre autres par la structure des ions constituants et les interactions entre eux ; et plus exactement, par la nature de l'anion mis en jeu [80] et par la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation [72], [81],[82].

En effet, la température de fusion est d'autant plus faible que l'anion est volumineux tout en conservant la même charge [83]. Avec une influence presque similaire, le point de fusion diminue si le cation est encombré ou porte des substituants asymétriques ; même dans le cas de faibles interactions intermoléculaires et d'une bonne distribution de la charge dans le cation, la température de fusion est également réduite.

Liquide ionique		Température de fusion (°C)	Référence bibliographique
Avec cation imidazolium (EMIm <sup>+</sup> ) et anions variables	[EMIm] [Cl]	89	[20]
	[EMIm] [Cl]	87	[84]
	[EMIm] [PF <sub>6</sub> ]	62	[20]
	[EMIm] [TFSI]	-15	[20], [84]
	[EMIm] [OTf]	-15	[77]
	[EMIm] [DCA]	-21	[85]
	[EMIm] [FAP]	-37	[86]
Avec cation imidazolium (BMIm <sup>+</sup> ) et anions variables	[BMIm] [Cl]	65	[87]
	[BMIm] [TFSI]	-4	[87]
	[BMIm] [PF <sub>6</sub> ]	-8	[87]
	[BMIm] [FAP]	-50	[86]

**Tableau I-5 :** Influence de variation de l'anion sur le point de fusion du liquide ionique (DCA=N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> : l'anion dicyanamide).

Liquide ionique		Température de fusion (°C)	Référence bibliographique
Avec l'anion (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) et cations imidazolium variables	[MMIm] [BF <sub>4</sub> ]	100	[81]
	[EMIm] [BF <sub>4</sub> ]	11	[20], [84]
	[EMIm] [BF <sub>4</sub> ]	15	[88]
Avec l'anion (TFSI <sup>-</sup> ) et cations pyrrolidinium variables	[EMPyrr] [TFSI]	90,1	[89]
	[HMPyrr] [TFSI]	-1,6	[89]
	[BMPyrr] [TFSI]	-6,3	[89]
	[MOPyrr] [TFSI]	-15,2	[89]
Avec l'anion (TFSI <sup>-</sup> ) et cations pyridinium variables	[EMPyri] [TFSI]	87,3	[89]
	[HMPyri] [TFSI]	17,9	[89]
	[BMPyri] [TFSI]	-6,1	[89]
	[MOPyri] [TFSI]	-9	[89]

**Tableau I-6 :** Influence du changement du cation et/ou de la longueur de la chaîne alkyle sur le point de fusion du liquide ionique.

➤ **Transition vitreuse et domaine liquide :**

En outre de la caractéristique primordiale des liquides ioniques, qui est leur point de fusion très modéré et proche de la température ambiante ; ils présentent aussi un large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide, allant de 200 à 300 °C. Les liquides ioniques ont également une plage de stabilité thermique très grande [90, 91].

Suivant certaines études, on peut dire que les liquides ioniques ont une propriété de surfusion, dans laquelle ils sont caractérisés par un point de fusion ( $T_{\text{fus}}$ ) et/ou par une transition vitreuse ( $T_g$ ). L'analyse (DSC) a montré que les liquides ioniques peuvent rester à l'état liquide, bien qu'ils soient mis à des températures inférieures à celle de leur température de solidification ; apparaissant ainsi sous forme de phases semi-amorphes, voire s'assembler sous forme de liquides cristallins [83].

En général, lorsque les cations ont de courtes chaînes alkyles, le liquide ionique correspondant est un solide cristallin dans lequel les interactions sont fortes à l'état solide [3]. Si la chaîne alkyle est de longueur moyenne, le liquide ionique présente un large domaine liquide avec une tendance importante à se solidifier à l'état vitreux. Dans le dernier cas, où les chaînes alkyles sont longues, le liquide ionique a un caractère amphiphile et conduit à la formation de mésophases et à la cristallisation en feuillets [81].

➤ **Température de décomposition :**

La température est l'un des facteurs pouvant affecter les propriétés physiques des liquides ioniques et contrôler leurs transitions de phase ; contrairement à la pression, car ils ont une très faible pression de vapeur. Leur température maximale d'utilisation est donc établie par la température de décomposition [73]. En fait, la majorité d'entre eux possèdent habituellement des hautes températures de décomposition.

Concernant l'influence de l'identité des cations, si l'on prend des liquides ioniques constitués de cations ammonium pour les comparer à d'autres, par exemple ceux ayant des cations imidazolium ; ces derniers ont les températures de

décomposition les plus élevées, rendant possible de les utiliser à des grandes températures, qui pouvant dépasser 250 °C et même supérieures à 400 °C dans certains cas [81].

En revanche, la température de décomposition est également affectée par le type d'anion. Plus les interactions intermoléculaires engendrées par les anions sont faibles, plus la température de dégradation du liquide ionique qui les compose est tant élevée.

➤ **Polarité :**

Les liquides ioniques se comportent avec les solutés polaires et avec les solutés non polaires. C'est pourquoi ils sont considérés comme des sels organiques d'un caractère polaire assez particulier, ayant parfois une forte polarité.

Certaines études fournissent des données utiles sur la polarité des liquides ioniques. À cet égard, on peut mentionner que le [BMIM] [PF<sub>6</sub>] possède une polarité voisine à celle du 1-butanol [92], et le [BMIM] [BF<sub>4</sub>] qui a une polarité proche de celle du méthanol [93].

Quant à considérer les liquides ioniques comme des solvants polaires mais peu coordonnants, c'est parce que leur polarité est comparable à celle de l'acétonitrile, du (N, N-diméthylformamide), des alcools à courte chaîne [94] ou du dichlorométhane[95].

Dans l'ensemble, en raison des interactions coulombiennes qui se produisent entre leurs ions, les effets dipolaires et de la polarisabilité des liquides ioniques sont plus forts par rapport aux solvants moléculaires habituels.

➤ **Solubilité :**

Les liquides ioniques constituent de bons solvants pour une majorité de composés organiques, inorganiques et polymériques ; et sont non miscibles avec les solvants organiques. Ils interagissent principalement avec les solutés via des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les liquides ioniques, mais ce n'est pas le cas concernant les forces dipolaires [96].

Les propriétés de solubilité des liquides ioniques sont liées aux caractères acide/basique (donneur ou accepteur de liaison hydrogène) vers lesquels ils peuvent tendre, et cela dépend de la nature du cation et de l'anion [97, 98].

En faisant changer l'anion ou en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation, ces propriétés peuvent être modulées. Ainsi, selon la nature des ions formant le liquide ionique, le moment dipolaire ionique varie en fonction de la charge, de la taille et du type de ces ions [96].

Compte tenu des caractéristiques hygroscopiques pouvant apparaître dans un solvant ionique, qu'il soit hydrophile ou hydrophobe, une propriété particulièrement intéressante des liquides ioniques est leur miscibilité avec de l'eau. Cela est grâce à leurs anions, car il a été montré que dans les liquides ioniques, les molécules d'eau adsorbées sont à l'état "libre" en interaction avec des anions par des liaisons hydrogènes [67], [99].

L'anion du liquide ionique a donc un rôle essentiel pour contrôler cette propriété ; et le cation a également un effet secondaire, parfois important, surtout pour les liquides ioniques imidazolium [100].

De ce fait, certains liquides ioniques se mélangent complètement avec de l'eau. Tandis que d'autres ne se mélangent pas avec toutes leurs compositions, en raison de l'atteinte du stade de saturation ; ce qui peut éventuellement conduire, enfin, dans ce cas, à la formation d'un milieu diphasique.

Et en ce qui concerne la miscibilité avec les autres solvants, la majorité des liquides ioniques sont totalement miscibles avec les solvants organiques polaires (dû à leur constante diélectrique élevée) tels que : l'alcool à courte chaîne, l'acétone, l'acétonitrile, tétrahydrofurane, le dichlorométhane et le chloroforme. Inversement, la plupart des liquides ioniques sont généralement non miscibles dans les solvants organiques non polaires (en raison de leur faible constante diélectrique) comme l'hexane, le toluène, le dioxane ou l'éther diéthylique [96].

De même, il apparaît que la solubilité avec les solvants organiques est directement liée à la nature des ions auxquels le liquide ionique est constitué [101].

Cependant, en règle générale, plus le solvant organique est polaire, plus il est miscible avec les liquides ioniques [102]. Il convient également de noter que les liquides ioniques sont capables de dissoudre un grand nombre de composés inorganiques.

Par ailleurs, et concernant la solubilité dans les gaz, si la température augmente, la miscibilité avec les liquides ioniques diminue ; et au contraire, elle s'accroît si la pression augmente [21].

Malgré qu'elle nécessite l'utilisation du gaz dans des états supercritiques et peut survenir l'apparition de systèmes biphasiques des mélanges fluide-solvant, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques est relativement élevée [103], [101]. Ceci est dû au important moment quadripolaire du dioxyde de carbone, ainsi qu'à la susceptibilité aux interactions acide/base de Lewis avec l'anion du liquide ionique. Par conséquent, le type de l'anion contrôle la solubilité du dioxyde de carbone.

En effet, le dioxyde de carbone, l'oxyde nitreux, l'éthylène et l'éthane sont les gaz les plus solubles dans les solvants ioniques. Et en dehors de cela, on peut dire que les liquides ioniques sont généralement très peu voire insolubles dans les gaz.

#### ➤ Stabilité chimique et thermique :

Les liquides ioniques présentent une stabilité chimique importante, cependant certains de ceux-ci se comportent comme des super-acides [104].

Bien qu'il soit reconnu que l'ion imidazolium est plus stable chimiquement lorsqu'il est substitué en position 2 [80], néanmoins les liquides ioniques composés de cet ion peuvent provoquer des réactions parasites [105, 106].

La stabilité de l'anion vis-à-vis de l'hydrolyse est essentielle dans la manipulation des liquides ioniques. Tandis que la déalkylation du cation peut se produire à hautes températures ou selon l'élimination d'Hoffman en sonochimie [107].

En outre, les liquides ioniques possèdent une grande stabilité électrochimique, atteignant des valeurs entre 5 et 6 Volts [108]. Dans ces milieux, il est possible de conduire aux dépôts électrolytiques de métaux comme l'aluminium [109].

De plus, grâce à leur structure particulière, les liquides ioniques ont une forte conductivité ionique, du fait qu'il s'agit des sels formés d'ions très mobiles et dû à leur grande organisation tridimensionnelle [96].

Et en général, les liquides ioniques restent plus stables que les solvants organiques à des hautes températures. Cependant, leur stabilité thermique est limitée par la force des liaisons carbone-hétéroatome et de la liaison carbone-hydrogène [110].

Liquide ionique	Conductivité (mS×cm <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
[EMIm] [BF <sub>4</sub> ]	11	[78]
[EMIm] [OTf]	8,6	[77]
[EMIm] [FAP]	4	[78]
[BMIm] [TFSI]	3,9	[77]
[OMPyri] [TFSI]	0,22	[79]

**Tableau I-7 :** Valeurs de conductivité à 20 °C pour quelques liquides ioniques.

#### ➤ **Toxicité et dégradabilité :**

La préoccupation croissante envers les nocivités probables des liquides ioniques, en particulier leurs niveaux de toxicité vis-à-vis des organismes vivants et de l'environnement en général a conduit à un nombre progressif d'études menées sur ce sujet [111, 112].

Une étude a été portée sur différents sels de pyridinium, possédant une grande activité antibactérienne [113]. À travers les résultats, il est avéré que ces composés ont une très faible toxicité pour l'homme et les mammifères. Et grâce à cette étude, il a également été démontré qu'il y a un réel effet sur la toxicité, dû aux changements d'anions de liquides ioniques associés.

Par ailleurs, il existe des recherches indiquant que l'anion a un effet limité sur la toxicité et que celle-ci dépend du choix du cation et de la longueur de ses chaînes[114].

De ce fait, à la lumière d'autres recherches, il a apparu que dans le cas des sels composés de cation imidazolium l'écotoxicité augmente avec une élongation de la chaîne alkyle [115].

Et au contraire, une revue scientifique a montré qu'en introduisant d'une chaîne polaire ou d'un groupe fonctionnel, la toxicité des liquides ioniques diminue et leur biodégradabilité s'accroît [112].

Ainsi, les cations imidazolium semblent être moins compatibles avec l'environnement que ceux du pyridinium ; et ces derniers, quant à eux, sont plus toxiques que leurs homologues ammonium [114, 112].

### **I.8.c. Applications :**

#### **I.8.c.i. Les liquides ioniques à tâches spécifiques :**

Les liquides ioniques à tâches spécifiques (TSIL), également connus sous le nom de "Task-Specific Ionic Liquids" en anglais, sont une nouvelle catégorie de solvants qui suscite une attention grandissante en chimie et en ingénierie des matériaux.

Les TSIL sont des liquides ioniques caractérisés en incorporant des groupes fonctionnels dans leur structure ionique, afin d'obtenir des propriétés intéressantes dans le domaine des synthèses assistées. Grâce à cette fonctionnalisation, il est possible de concevoir des solvants personnalisés qui conviennent à des applications précises, ce qui améliore leur sélectivité et leur efficacité.

Les TSIL ont aussi une particularité remarquable ; ils peuvent être conçus pour des utilisations particulières comme la capture du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), la catalyse, l'extraction de métaux, et même la chimie verte.

#### **➤ Fonctionnalisation pour la catalyse :**

Il est possible d'adapter les TSIL afin de stabiliser des catalyseurs homogènes ou hétérogènes, ce qui améliore les performances des réactions chimiques et facilite la récupération et le recyclage des catalyseurs. En raison de leur pression de vapeur faible et de leur stabilité thermique, ils sont parfaits pour des procédés qui requièrent des conditions extrêmes.

En effet, les TSIL se distinguent particulièrement dans la catalyse. Par exemple, les liquides ioniques à base d'imidazolium fonctionnalisés avec des groupes acides ont montré une efficacité accrue en tant que catalyseurs dans des réactions de transfert de phase et d'autres transformations chimiques. Ces groupes fonctionnels facilitent des réactions spécifiques en offrant une activité catalytique accrue ou en stabilisant des intermédiaires réactionnels [116]. Grâce à leur modularité, ces liquides peuvent être conçus pour diverses réactions chimiques, allant de l'hydrogénation à l'alkylation, avec l'avantage supplémentaire d'un faible impact environnemental par rapport aux solvants traditionnels.

➤ **Capture de CO<sub>2</sub> :**

La capture et le stockage du dioxyde de carbone sont des enjeux environnementaux majeurs, constituant un domaine critique dans la lutte contre le changement climatique. Les liquides ioniques à tâches spécifiques jouent ici un rôle crucial en tant que solvants capables de capturer le CO<sub>2</sub> de manière sélective. Les liquides ioniques fonctionnalisés avec des groupes amines sont particulièrement adaptés à cette tâche, car les amines peuvent réagir de manière réversible avec le CO<sub>2</sub>, permettant ainsi une absorption et une libération contrôlées. Les études montrent que ces TSIL présentent des capacités de capture de CO<sub>2</sub> significativement plus élevées que les solvants organiques conventionnels, tels que les amines aqueuses, tout en réduisant les coûts énergétiques liés à la régénération [117].

➤ **Extraction et séparation des métaux lourds :**

Un autre domaine d'application des liquides ioniques à tâches spécifiques est la récupération de métaux lourds dans le cadre de processus de recyclage ou de dépollution. Des TSIL modifiés avec des groupes extracteurs tels que les phosphates ou les thiols peuvent former des complexes stables avec des ions métalliques. Ces liquides ioniques permettent ainsi l'extraction sélective de métaux comme le cuivre, le nickel ou le mercure à partir de solutions aqueuses ou de déchets industriels [118]. Les TSIL offrent ici des performances supérieures aux solvants organiques classiques, tout en évitant leur toxicité et volatilité.

En plus de leur non-toxicité relative, Les TSIL présentent d'autres bénéfices tels que leur capacité à être recyclés, ce qui les rend intéressants pour des applications respectueuses de l'environnement. Néanmoins, il reste des obstacles techniques et économiques à surmonter pour une adoption plus étendue des TSIL lors de leur synthèse et de leur purification.

Les recherches continues dans ce domaine ouvrent de nouveaux horizons dans la création de solvants fonctionnels, proposant des solutions personnalisées pour divers défis industriels et environnementaux, tout en favorisant des pratiques de la chimie combinatoire et en contribuant fortement à fournir les services attendus d'une chimie durable.

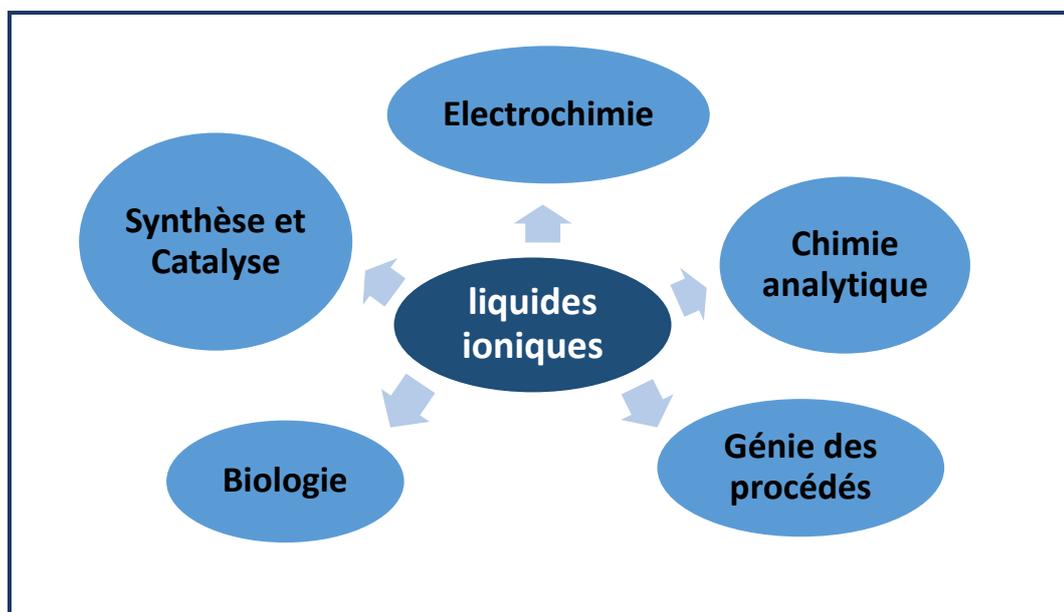
#### **I.8.c.ii. Applications en synthèse organique :**

Les liquides ioniques sont des composés chimiques remarquables, ayant d'une nature hautement accordable en termes de composition, une polyvalence de fonctionnalités et une riche variabilité, due à la quasi-infinité de combinaisons cation/anion possibles permettant de former des modèles distincts et d'obtenir des espèces souhaitables.

De ce fait, les liquides ioniques sont mieux avantageux que les solvants organiques classiques et les sels fondus à haute température ; et ils sont désormais qualifiés pour remplacer les solvants actuellement utilisés dans l'industrie.

#### **I.8.c.iii. Applications dans d'autres domaines :**

Ces composés attirants sont devenus des acteurs incontournables dans de nombreuses applications, produisant un impact brillant dans divers domaines de la science moderne, dont les plus célèbres sont illustrés dans la figure suivante.



**Figure I-9** : Domaines des utilisations potentielles des liquides ioniques.

Les premières applications des liquides ioniques sont apparues dans le domaine de l'électrochimie où ils ont d'abord été développés comme piles à combustible [119], avant de s'y accorder l'attention comme solvants. Puis, du fait de leurs utilisations fréquentes comme électrolytes et autres, ils se sont révélés être des solvants très intéressants, notamment grâce aux travaux pionniers d'Yves Chauvin [120].

Depuis le début de leur popularité, les liquides ioniques ont été utilisés en chimie organique classique dans les réactions nucléophiles et électrophiles, et en chimie catalysée par les métaux de transition. Ces sels permettent d'effectuer les réactions dans des milieux homogènes, car ils peuvent facilement dissoudre les réactifs et les catalyseurs.

Ces nouveaux solvants sont avantageux dans les techniques séparatives et les processus d'extraction [121, 122]. Dans les systèmes biphasiques, il est possible dans certains cas de séparer aisément les produits de la réaction et de recycler le catalyseur soluble par décantation de ces milieux. Il est également possible de faire une distillation des produits ou de faire une extraction avec un solvant non miscible, en cas où ces produits sont miscibles avec le liquide ionique.

Ainsi, les liquides ioniques sont largement employés comme solvants de réaction en synthèse et en catalyse, telles que : les réactions catalytiques

d'hydrogénation, d'oxydation, de cycloaddition de type Diels-Alder, de couplages pallado-catalysées et également des réactions d'acylation de Friedel-Craft [123],...

En biologie, les liquides ioniques ont été aussi utilisés dans la biocatalyse cellulaire, la catalyse enzymatique et la cristallisation de protéines [124].

Parce qu'il est possible d'exacerber leur forte activité biologique, y compris leurs propriétés antimicrobiennes et cytotoxiques susceptibles ; ceci représente pour ces composés une attitude majeure qui pourrait accroître la pertinence de leur utilisation dans ce champ, en leur conférant une affinité raisonnable pour des interférences bénéfiques avec les créatures vivantes.

Sous cet aspect, les liquides ioniques ont suscité l'intérêt de tant de domaines connexes, tels que la biochimie, l'écologie et le secteur médical et pharmaceutique. Dans le même contexte, il convient d'évoquer le nouveau concept d'application (API-IL), qui est inspiré en suggérant l'utilisation de médicaments traditionnels sous forme d'espèces liquides ioniques [125].

D'une manière générale, les efforts déployés en exploitation de ces solvants prometteurs ont abouti à améliorer beaucoup de leurs avantages, par exemple en augmentant les vitesses, la sélectivité et le rendement de plusieurs réactions. Ainsi, leurs caractéristiques physiques uniques et leurs comportements chimiques spécifiques rendent ces liquides très intéressants pour les applications nouvelles et innovantes, comme la nanotechnologie, les matériaux, l'analyse, etc.

Et en plus de ce que nous avons précédemment mentionné, il existe d'autres applications dans lesquelles les liquides ioniques se sont avérés très utiles. Dans ce qui suit, on résume des exemples de certaines de leurs utilisations industrielles courantes.

Electrochimie	Synthèse et Catalyse	Chimie analytique
Electrodéposition de métaux	Solvants de réactions	Phases stationnaires pour la chromatographie gazeuse
Electrolytes de batterie	Synthèse supportée	
piles à combustible	Synthèse de nanoparticules	Chimie sous micro-ondes
Cellules solaires	Catalyseurs organiques	Réactions multiphasiques
Biologie	Génie des procédés	Industries divers
Procédé biomasse	Thermofluides	Plastifiants
Administration de médicaments	Solvants de séparation	Lubrifiants
Soins d'hygiène	Solvants d'extraction	Senseurs
Embaumement	Agents dispersants	Electro optique

***Tableau I-8 : Applications industrielles des liquides ioniques.***

### **I.9. Conclusion :**

L'accordabilité des liquides ioniques en fait des matériaux aussi flexibles que les fluides supercritiques. En raison de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs structures modulables, ils constituent une alternative de plus en plus sérieuse aux solvants moléculaires classiques. Ils sont donc considérés comme des solvants néotériques utiles, grâce à leur large domaine liquide, tension de vapeur quasiment nulle, viscosité raisonnable et bonne conductivité électrique.

Ainsi, à l'exception de ceux énergétiques, les liquides ioniques sont non inflammables [126] ni volatils, caractérisés par une grande stabilité thermique et une importante stabilité électrochimique, qui en font des solvants d'avenir pour des procédés industriels intéressants. Généralement, les principaux avantages de ces solvants peuvent se résumer dans les points suivants :

- ✓ Leur préparation est relativement aisée à mettre en œuvre et n'est pas assez coûteuse.
- ✓ Considérés comme des solvants ajustables (possibilité d'adapter les propriétés en fonction de la structure).
- ✓ La capacité à dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.
- ✓ Ayant le favorise pour éliminer les composés volatils qu'ils contiennent.
- ✓ Ils sont recyclables et présentent une longue période de stockage sans décomposition.
- ✓ Possibilité de concevoir des systèmes appropriés pour une variété d'objectifs.

En fait, depuis que le premier d'entre eux a été signalé, l'utilisation des liquides ioniques s'est de plus en plus en expansion et devenue perceptible ces derniers temps[2].

Les avantages qui sont listés ci-dessous et qui montrent leur adéquation à de nombreuses applications, dont nous avons parlé plus tôt dans notre manuscrit ; ce sont tous des candidats idéaux pour classer ces matériaux non seulement d'une tâche spécifique ou d'une utilité indispensable, mais aussi intrinsèquement plus sûrs.

Il est important de noter que même si on trouve dans la littérature beaucoup de données concernant les caractéristiques des liquides ioniques, elles ne sont pas sans critiques ; il est donc difficile de comparer les résultats qui pourraient être publiés entre les auteurs. De plus, il semble y avoir peu de revues abordant les relations structure-propriété, c'est-à-dire l'absence d'une évaluation complète sur toutes les propriétés de ces liquides, ce qui limite leurs applications. Certes, ils sont raisonnablement recyclables, mais le prix de ces solvants reste relativement élevé par rapport aux solvants ordinaires, cela limite également l'utilisation multiple des liquides ioniques.

Il convient aussi de rappeler que les normes de protection de l'environnement imposent toujours aux industries de mettre en place des procédés pour réduire ou éliminer tout rejet toxique ; les liquides ioniques paraissent obéir à de telles obligations, sinon qu'est-ce qui explique l'engouement de la communauté scientifique pour ces composés ? Et est-ce parce qu'ils sont considérés comme milieu réactionnel potentiel avec des avantages de sécurité en tant que solvants « verts » ?

En ce sens, il est clair que ces solvants ne s'évaporent pas dans l'air tant qu'ils ont une faible pression de vapeur, et donc ne présentent pas de risque significatif de dégagement accidentel de vapeurs dans l'atmosphère, évitant ainsi l'un des problèmes de pollution tenaces. Pour cela, les liquides ioniques ont longtemps été décrits comme des solvants alternatifs plus respectueux de l'environnement que les solvants conventionnels. Vrai que, au fil du temps, les liquides ioniques ont répondu au besoin de solvants respectueux de l'environnement, et ce, bien sûr, selon la croyance d'un segment de spécialistes. Cependant, d'autres voient des points d'ombre dans le comportement de certain nombre de ces solvants, ce qui peut notamment entraîner les dangers toxicologiques ou les risques écotoxicologiques.

Évidemment, il y a un nombre de ceux-ci qui ont une certaine toxicité intrinsèque, et comme ils-mêmes sont non volatils, leur élimination est très difficile, en particulier pendant le séchage des composés pharmaceutiquement actifs, par exemple. De plus, dans le cas de procédés industriels nécessitant des températures très élevées, la décomposition du solvant peut se produire plutôt que l'évaporation, rendant probable la génération d'autres sous-produits toxiques. Sans oublier le groupe de ces

sels, qui sont solubles dans l'eau et ne peuvent totalement en être extraits, en gênant sa filtration et réduisant son degré de pureté. Cela contredit l'un des concepts de la « chimie verte » ; alors, tout cas d'exception justifiée doit être pris en compte, et la description d'une classe spécifique de composés avec le terme « solvant vert » ne doit pas être généralisée.

Bien que les informations concernant la toxicologie des liquides ioniques aient accru, leurs propriétés toxiques demeurent mal évaluées [127-129]. Néanmoins, le risque d'intoxication reste faible, parfois avec de simples précautions comme le port de gants, et en respectant toujours les recommandations d'utilisation.

Actuellement, de nombreuses recherches s'intéressent à ses utilisations respectueuses de l'environnement, comme la séparation des métaux radioactifs ou encore la recherche de solutions écologiques, notamment le retraitement des déchets radioactifs. De plus, les études traitant de la nocivité des liquides ioniques ne cessent de progresser. On attend que d'autres études seront menées sur les activités et les transformations chimiques et biologiques de ces solvants, pour aider à obtenir dans l'avenir proche un liquide ionique pleinement conforme aux principes de la « chimie verte » !

Enfin, revenant à la question des défauts, ce qui a retenu notre attention, c'est la signalisation de ne pas surestimer la stabilité des liquides ioniques [130] ; et ça veut dire que nous devons être prudents quant à la possible dégradation de ces produits, en suivant les conditions nécessaires pour leur meilleure utilisation. Un tel conseil issu d'expérience, avis réfléchi ou tout enrichissement du sujet, nous les attendons avec impatience aussi ! Espérons également que toutes les parties intéressées coordonnent leurs travaux dans le but de mieux optimiser les avantages des liquides ioniques, afin qu'ils suivent le rythme des progrès scientifiques et soient propices à nos futurs besoins.

**Références bibliographiques :**

- [1] S. Samahe, *Magnetic (poly) ionic liquids: A promising platform for green chemistry*, J. Molecular Liquids. 2021, Vol. 323, 114994.
- [2] S. de Jesus et R. Maciel Filho, *Are ionic liquids eco-friendly?* Renewable and Sustainable Energy, 2022, Vol. 157, 112039.
- [3] a) J. S. Wilkes, *A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents*, Green. Chem., (2002), Vol. 4, No. 2, p.73-80 ; b) R. Jérémy, *Dissolution de la matière lignocellulosique dans les liquides ioniques*. Université du Québec ; août 2012. Thèse.
- [4] S. Gabriel et J. Weiner, *Ueber Einige Abkommlinge des Propylamins*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft., 1888, Vol. 21, No. 2, p. 2669-2679.
- [5] P. Walden, *Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts*, Bull. Acad. Imper. Sci. St.-Petersbourg., 1914, p. 405-422.
- [6] R. M. Barrer, *The Viscosity of Pure Liquids. II. Polymerised Ionic Melts*, Trans. Faraday Soc., 1943, vol. 39, p. 59-67.
- [7] F. H. Hurley et T. P. Wier, *Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts*, J. Electrochem. Soc., 1951, Vol. 98, No. 5, p. 203-206.
- [8] F. H. Hurley et T. P. Wier, *The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature*, J. Electrochem. Soc., 1951, Vol. 98, No. 5, p. 207-212.
- [9] a) H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller et R. A. Osteryoung, *Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt*, J. Am. Chem. Soc., 1975, Vol. 97, No. 11, p. 3264-3265; b) J. Robinson et R. A. Osteryoung, *An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride*, J. Am. Chem. Soc., 1979, Vol. 101, No. 2, p. 323-327.
- [10] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson et C. L. Hussey, *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis*, Inorg. Chem., 1982, Vol. 21, No. 3, p. 1263-1264.
- [11] a) T. B. Schemer, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, Inorg. Chem. 1983, 22, 2099-2100; b) T. M. Laher, C. L. Hussey, Inorg. Chem. 1983, 22, p. 3247-3251; c) T. B. Scheffler, C. L. Hussey, Inorg. Chem 1984, 23, p. 1926-1932.
- [12] a) D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, Nature 1986, 323, p. 614-616; b) A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, J. Chem. Soc. Chem Commun. 1990, p. 315-316.
- [13] Boon, J.A.; Levinsky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. J. Org. Chem. 1986, 88, p. 2614.
- [14] Favre, F.; Forestiere, A.; Hugues, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Chodorge, J. A. Petrol. Tech. 2002, 441, p. 104-109.
- [15] Falling, S. N.; Godleski, S. A.; McGarry, L. W. In *U.S. Pat.*; (Eastman Kodak Co., USA): US, 1993; p. 8.
- [16] Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P. *Catalyst separation, recovery and recycling: Chemistry and Process Design*; Springer: Dordrecht, 2006.

- [17] Maase, M.; Massonne, K.; Halbritter, K.; Noe, R.; Bartsch, M.; Siegel, W.; Stegmann, V.; Flores, M.; Huttenloch, O.; Becker, M. In PCT Int. Appl.; Basf: Germany, 2003; Vol. 2003062171, p 60.
- [18] Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Horvath, I. T.; Leitner, W.; Mecking, S.; Olivier- Bourbigou, H.; Vogt, D. *Multiphase Homogeneous Catalysis, Volume 2*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [19] [http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic\\_liquids/](http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic_liquids/)
- [20] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens et A. B. McEwen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochimica Acta.*, 2000, vol. 357, p. 97-102.
- [21] Thibaut, G., *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique*. Janvier 2007. Thèse.
- [22] Bond, D.R. ; Jackson, G.E.; Joao, H.C.; Hofmeyr, M.N.; Modro, T.A.; Nassimbeni, L.R. *Chem. Commun.* 1989, 1910. b) Hill, M.G.; Lamanna, W.M.; Mann, K.R. *Inorg. Chem.* 1991,30, 4690. c) Sun, J.; Forsyth, M.; Mac Farlane, D.R. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8858.
- [23] Miyatake, K.; Yamamoto, K.; Endo, K.; Tsuchida, E. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7522.
- [24] King, J.A. General Electric Company, US Patent 5705696, 1998.
- [25] Hurley, F.H.; Weir, T.P. *J. Electrochem. Soc.* 1951, 98, 203. b) Gale, R.J.; Osteryoung, R.A. *Inorg.Chem.* 1980, 19, 2240. c) Tait, S.; Osteryoung, R.A. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4352.
- [26] Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263. b) Fannin Jr, A.A.; King, L.A.; Levisky, J.A.; Wilkes, J.S. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2609. c) Fannin Jr, A.A.; Floreani, D.A.; King, L.A.; Landers, J.S.; Piersma, B.J.; Stech, D.J.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J.S.; John, L.W. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2614. d) Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, K.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* 1996, 103, 4164.
- [27] Chen, Y.; Chu, Y.H. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 1575.
- [28] Mac Farlane, D.R.; Meakin, P.; Amini, N.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4164.
- [29] Davis Jr, J.H.; Forrester, K.J. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 1621.
- [30] Vestergaard, B.B.; Petrushina, N.J.I.; Hjuler, H.A.; Berg, R.W.; Begtrup, M. *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 3108.
- [31] Koch, V.; Nanjundiah, C. Covalent Associates Inc. US9611097.
- [32] Mamantov, G.J.C.; Dunstan, T.D.J. Electrochemical Systems, Inc. US5552241, 1996.
- [33] Merrigan, T.L.; Bates, E.D.; Dorman, S.C.; Davis Jr., J.H. *Chem. Commun.* 2000, 2051.
- [34] Bao, W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 591-593.
- [35] Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J. C. *Ionic liquids and chirality : opportunities and challenges*, *Tetrahedron Asym* 2003, Vol. 14, 3081-3093.
- [36] Baudequin, C.; Bregeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A. C. *Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis*. *Tetrahedron Asym* 2005, Vol. 16, 3921-3945.
- [37] a) Chen, W.; Liu, F. *J. Organomet. Chem.* 2003, 673, 5-12. b) Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Klein, C.; Ang, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J., *A supercooled imidazolium iodide ionic liquid as a low-viscosity electrolyte for dye-sensitized solar cells*, *Inorg. Chem.* 2006, Vol.45, 10407-10409.

- [38] Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Laurency, G.; Dyson, P. J., *Allyl-functionalised ionic liquids: synthesis, characterization and reactivity*, *Helv. Chim. Acta* 2005, Vol. 88, 665-675. b) Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 1585-1590.
- [39] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids*, *Chem. Eur. J.* 2002, Vol. 8, 3671-3677.
- [40] Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J., *Ionic solid-state dimers and polymers derived from imidazolium dicarboxylic acids*, *Chem. Eur. J.* 2006, Vol. 12, 4014-4020.
- [41] a) Kimizuka, N.; Nakashima, T.; *Langmuir* 2001, 17, 6759. b) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures*, *Inorg. Chem.* 2004, Vol. 43, 3447-3452.
- [42] Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J., *Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia*, *Chem. Eur. J.* 1996, Vol. 2, 1627-1636. b) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis Jr, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 926.
- [43] Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J., *Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization and their application in carbon-carbon coupling reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Vol. 126, 15876-15882.
- [44] Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G., *Synthesis and characterization of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic ionic liquid*, *Dalton Trans.* 2003, 4275-4281.
- [45] Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y., *Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation*, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Vol. 126, 3026-3027.
- [46] Visser, A. E.; Swatoski, R. P.; Reichert, W. M.; Davis Jr., J. H.; Rogers, R. D.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A. *Chem. Commun.* 2001, 135.
- [47] Wasserscheid P., Keim W., *Angew. Chem. Int.*, 2000, 39, p. 3772.
- [48] MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M., *Lewis base ionic liquids*, *Chem. Comm.* 2006, 1905-1917.
- [49] Bibal, C.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; Vallée, C. In *PCT Int. Appl.*; IFP: France, 2007; Vol. 04 935, p 20.
- [50] Yoshida, Y.; Baba, O.; Saito, G. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 4742-4749.
- [51] K. Fukumoto; M. Yoshizawa; H. Ohno, *Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids*, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127, 2398-2399.
- [52] Fukumoto, K.; Ohno, H. *Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids*, *Chem. Comm.* 2006, 3081-3083.
- [53] T. Welton, *Room-temperature ionic-liquids. Solvents for synthesis and catalysis*, *Chem. Rev.* 1999, Vol. 99, 2071-2083.
- [54] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [55] J.-M. Leveque, J.-L. Luche, C. Petrier, R. Roux, W. Bonrath, *An improved preparation of ionic liquids by ultrasound*, *Green Chem.* 2002, Vol. 4, 357-360.

- [56] M. Deetlefs, K. R. Seddon, Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation, *Green Chem.* 2003, Vol. 5, 181-186.
- [57] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.-M. Basset, D. Bouchu, B. Fenet, *Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium chloride/ZnCl<sub>2</sub>*, *New J. Chem.* 2005, Vol. 29, 700-706.
- [58] A. Abbott, *Electrochemistry in media of low dielectric constant*, *Chem. Soc. Rev.* 1993, Vol. 22, 435-440.
- [59] Y. Gao, J. M. Shreeve ; *Quaternisation de la pyrazine, de la pyridazine et de la pyrimidine avec des halogénures d'alkyle et de polyfluoroalkyle : formation de sels à bas point de fusion*, *Synthesis.* 2004, No.7, 1072-1082.
- [60] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe ; *Pulsed-Gradient Spin-Echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids*, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 20, 4603-4610.
- [61] K. R. Seddon, A. Stark and M.-J. Torres ; *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*, *Pure Appl. Chem.* 2000, Vol. 72, No. 12, 2275-2287.
- [62] C. Daguene, P. J. Dyson ; *Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: Implications for catalyst design and the effect of cosolvents*, *Organometallics* 2004, 23, 26, 6080-6083.
- [63] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol*, *Organometallics* 2003, Vol. 22, 4418-4425.
- [64] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, *Nature*, 2006, Vol. 439, p. 831-834.
- [65] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2005, Vol. 2, p. 413-431.
- [66] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Ionic liquids: Green solvents for the future*, *Pure Appl. Chem.*, 2000, Vol. 72, No. 7, p. 1391-1398.
- [67] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, Vol. 3, p. 5192-5200.
- [68] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, *Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, Vol. 377, p. 159-164.
- [69] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, *Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate*, *Inorg. Chem.*, 2003, Vol. 42, p. 1726-1733.
- [70] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids*, *Analyst.*, 2004, Vol. 129, No. 12, p. 1257-1261.
- [71] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, *A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors*, *Green Chem.*, 2001, Vol. 3, p. 33-36.

- [72] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *New room-temperature ionic liquids with C<sub>2</sub>-symmetrical imidazolium cations* Electronic supplementary information (ESI) available: <sup>1</sup>H NMR and IR spectra and elemental analysis results consistent with the indicated structures for all of the [(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>-Im]Br and [(C<sub>n</sub>)<sub>2</sub>-Im]PF<sub>6</sub> compounds., Chem. Commun., 2001, No. 16, p. 1466-1467.
- [73] a) L. Bouchardy, *Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie*. Université paris-Saclay, 2016, thèse, p. 26-27 ; b) F. Endres, S. Zein El Abedin, *Air and water stable ionic liquids in physical chemistry*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, Vol. 8, No. 18, p. 2101-2116.
- [74] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids*, Chem. Phys. Chem., 2002, Vol. 3, No. 2, p. 161-166.
- [75] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Room temperature ionic liquids and their mixtures*, Fluid Phase Equilibria. 2004, Vol 219, No 1, p. 93-98.
- [76] C. M. Gordon, *New developments in catalysis using ionic liquids*, Applied Catalysis A: General., 2001, Vol. 222, p. 101-117.
- [77] P. Bonhote, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram et M. Gratzel, *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*, Inorg. Chem., 1996, Vol. 35, No. 5, p. 1168-1178.
- [78] F. Endres, A. P. Abbott et D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids : Synthesis of Ionic Liquids*, Wiley-VCH., 2008, p. 26.
- [79] M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini et G. B. Appetecchi, *The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis(trifluoromethansulfonyl)imide ionic liquids*, Electrochimica Acta., 2011, Vol. 57, p. 153-159.
- [80] P. A. Hunt, *Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?*, J. Phys. Chem. B., 2007, Vol. 111, No. 18, p. 4844-4853.
- [81] J. D. Holbrey et K. R. Seddon, *The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; Ionic liquids and ionic liquid crystals*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, No. 13, p. 2133-2140.
- [82] A. E. Visser, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations*, Chem. Commun., 2001, No. 23, p. 2484-2485.
- [83] P. J. Dyson, G. Laurency, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation*, Chem. Commun., 2003, No. 19, p. 2418-2419.
- [84] F. Endres, A. P. Abbott et D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids : Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH., 2008, p. 48.
- [85] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth et G. B. Deacon, *Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion*, Chem. Commun., 2001., 2001, No. 16, p.1430-1431.

- [86] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky et H. Willner, *New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions*, Journal of Fluorine Chemistry., 2005, Vol. 126, No. 8, p. 1150-1159.
- [87] S. Carda-Broch, A. Berthod et D. W. Armstrong, *Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid*, Anal. Bioanal. Chem., 2003, vol. 375, p.191-199.
- [88] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, No. 13, p. 965-967.
- [89] G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini et S. Passerini, *Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids*, Electrochimica Acta., 2009, Vol. 54, No. 4, p. 1325-1332.
- [90] J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser, T. Welton, *Physicochemical properties of ionic liquids: melting points and phase diagrams*, Ionic Liquids in Synthesis., 2003, p. 41-55.
- [91] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*, J. Chem. Eng. Data, 2004, Vol. 49, No. 4, p. 954-964.
- [92] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red*, J. Phys. Org. Chem. 2000, Vol. 13, No. 10, p. 591-595.
- [93] J. Van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B. J. Deelman, G. Van Koten, *Designing Ionic Liquids: 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cations with Substituted Tetrphenylborate Counterions*, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, No. 15, p. 2798-2811.
- [94] S. N. Baker, G. A. Baker, F. V. Bright, *Temperature-dependent microscopic solvent properties of 'dry' and 'wet' 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate : correlation with  $E_T(30)$  and Kamlet-Taft polarity scales*, Green Chem., 2002, Vol. 4, No. 2, p. 165-169.
- [95] C. F. Poole, *Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids*, J. Chromatography A, 2004, Vol. 1037, p. 49-82.
- [96] a) <https://www.techno-science.net/liquide-ionique-definition> ; b) R. Jérémy, *Dissolution de la matière lignocellulosique dans les liquides ioniques*. Université du Québec ; août 2012. Thèse.
- [97] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2001, No. 4, p. 433-435.
- [98] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Solvent-solute interactions in ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, Vol. 5, No. 13, p. 2790-2794.
- [99] M. G. Freire, L. M. N. B. F. Santos, A. M. Fernandes, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, *An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems*, Fluid Phase Equilibria, 2007, Vol. 261, No. 1-2, p. 449-454.

- [100] M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, S. P. M. Vutura, M. J. Pratas, I. M. Marrucho, J. Oliveira, J. A. P. Coutinho, A. M. Fernandes, *Solubility of non-aromatic ionic liquids in water and correlation using a QSPR approach*, Fluid Phase Equilibria, 2010, Vol. 294, No. 1-2, p. 234-240.
- [101] J. Abildskov, M. D. Ellegaard et J. P. O'Connell, *Phase behavior of mixtures of ionic liquids and organic solvents*, Journal of Supercritical Fluids, 2010, Vol. 55, No. 2, p. 833-845.
- [102] G. Chalumot, C. Yao, V. Pino et J. L. Anderson, *Determining the stoichiometry and binding constants of inclusion complexes formed between aromatic compounds and  $\beta$ -cyclodextrin by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography*, Journal of Chromatography A, 2009, Vol 1216, No. 27, p. 5242-5248.
- [103] P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin et D. J. Cole-Hamilton, *Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems*, J. Am. Chem. Soc., 2003, Vol. 125, No. 50, p. 15577-15588.
- [104] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni et S. P. Zingg, *Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55.0 m/o  $AlCl_3$ )*, J. Am. Chem. Soc., 1989, Vol. 111, No. 2, p. 525-530.
- [105] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts et B. Gilbert, *Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids*, J. Am. Chem. Soc., 2003, Vol. 125, No. 18, p. 5264-5265.
- [106] A. J. Arduengo, *Looking for stable carbenes : the difficulty in starting anew*, Acc. Chem. Res., 1999, Vol. 32, No. 11, p. 913-921.
- [107] J. D. Oxley, T. Prozorov et K. S. Suslick, *Sonochemistry and sonoluminescence of room- temperature ionic liquids*, J. Am. Chem. Soc., 2003, Vol. 125, No. 37, p. 11138-11139.
- [108] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann et H. Natter, *Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids*, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, Vol. 42, No. 29, p. 3428-3430.
- [109] E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. y. Saad, A. Bund et F. Endres, *Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-ethyl-3 -methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids : in situ STM and EQCM studies*, J Phys.Chem. B, 2007, Vol. 111, No. 18, p. 4693-4704.
- [110] A. J. McLean, M. J. Muldoon, C. M. Gordon et I. R. Dunkin, *Biomolecular rate constants for diffusion in ionic liquids*, Chem. Comm., 2002, No. 17, p. 1880-1881.
- [111] C. Chul-Woong, J. You-Chul, T. P. Thi Phuong, K. Vijayaraghavan et Y. Yeoung-Sang, *The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga selenastrum capricornutum*, Ecotox. Environ. Safe., 2008, Vol. 71, No. 1, p. 166-171.
- [112] T. P. Thuy Pham, C.-W. Cho et Y.-S. Yun, *Environmental fate and toxicity of ionic liquids : a review*, Water Res. 2010, Vol. 44, No. 2, p. 352-372.
- [113] J. Pernak, J.Kalewska, H.Ksycinska et J.Cybulski, *Synthesis and anti-microbial activities of some pyridinium salts with alkoxymethyl hydrophobic group*, Eur. J. Med. Chem. 2001, Vol. 36, No. 11-12, p. 899-907.
- [114] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon et E. J. Maginn, *Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property*

- relationship modeling*, Green Chem. 2006, Vol. 8, No. 1, p. 82-90.
- [115] B. Jastorff, K. Moelter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroeder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stoermann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert et J. Thoeming, *Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products*, Green Chem. 2005, Vol. 7, No. 5, p. 362-372.
- [116] N. V. Plechkova et K. R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. Chemical Society Reviews. 2008, 37(1), p. 123-150.
- [117] X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang et Y. Huang, *Carbon capture with ionic liquids: overview and progress*. Energy & Environmental Science. 2012, 5(5), p. 6668-6681.
- [118] A. Van den Bruinhorst, G. Annat, M. Forsyth et D. R. MacFarlane, *Ionic liquids and metal salts: dissolving metal salts and their potential for ionogels*. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015, 17(15), p. 10528-10537.
- [119] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley-Interscience., 2005, ISBN 0-471-64851-5.
- [120] Y. Chauvin, L. Mussmann et H. Olivier, *A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3-Dialkylimidazolium Salts*, Angew. Chem. Int. Ed. 1996, Vol. 34, p. 2698-2700.
- [121] T. Predel, E. Schlucker, P. Wasserscheid, D. Gerhard et W. Arlt, *Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications*, Chem. Eng. Technol., 2007, Vol. 30, No. 11, p. 1475-1480.
- [122] J. Eber, P. Wasserscheid et A. Jess, *Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids*, Green. Chem., 2004, Vol. 6, No. 7, p. 316-322.
- [123] C. E. Song, *Enantioselective chemo- and bio-catalysis in ionic liquids*, Chem. Commun., 2004, No. 9, p. 1033-1043.
- [124] D. F. Kennedy, C. J. Drummond, T. S. Peat, et J. Newman, *Evaluating protic ionic liquids as protein crystallization additives*, Cryst. Growth Des., 2011, Vol. 11, No. 5, p. 1777-1785.
- [125] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, et V. P. Ananikov, *Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine*, Chem. Rev. 2017, Vol. 117, No. 10, p. 7132-7189.
- [126] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky et R. D. Rogers, *Combustible ionic liquids by design : Is laboratory safety another ionic liquid myth?*, Chem. Comm., 2006, No. 24, p. 2554-2556.
- [127] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff et J. Ranke, *Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids*, Green Chem., Green Chem., 2006, Vol. 8, No. 7, p. 621-629.
- [128] J. Ranke, S. Stolte, R. Stoermann, J. Arning et B. Jastorff, *Design of sustainable chemical products - The example of ionic liquids*, Chem. Rév., 2007, Vol. 107, No. 6, p. 2183-2206.
- [129] J. Ranke, A. Muller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Stoermann et B. Jastorff, *Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity*, Ecotox. Environ. Safe., 2007, Vol. 67, No. 3, p. 430-438.
- [130] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, et G. Gao, *Are ionic liquids chemically stable ?*, Chem. Rev. 2017, Vol. 117, No. 10, p. 7113-7131.

## **Chapitre II**

---

# **Bibliographie des biocapteurs**

## **II.1. Introduction :**

Les grands efforts scientifiques et technologiques déployés au développement des biocapteurs leur ont valu de nombreuses applications dans des domaines différents et variés tels que la biologie, la biochimie, la médecine, la sécurité, l'agriculture, l'industrie alimentaire ou encore le contrôle de l'environnement.

De ce fait, toute détection d'une espèce chimique ou biologique et l'évaluation de sa quantité ou sa concentration ont fait l'objet de plusieurs recherches.

Certes, les dispositifs traditionnels d'analyse pour la détection d'une espèce chimique ou biologique sont généralement volumineux, complexes, coûteux et souvent difficiles à mettre en œuvre. Par contre, en raison de leur petite taille, de leur facilité d'utilisation et de la possibilité de les utiliser sur site, les biocapteurs sont des éléments d'analyse particulièrement avantageux et intéressants [1].

En effet, par rapport aux techniques analytiques classiques telles que la chromatographie ou la spectrométrie, les biocapteurs sont considérés comme des instruments alternatifs.

De plus, le besoin en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans le domaine biochimique, la recherche du moindre coût dans le domaine de l'analyse biomédicale et environnementale ou encore la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés, sont des causes directes qui ont conduit à l'évolution de ces instruments.

Afin de poursuivre cette recherche dans l'essor scientifique, nous avons fait une étude bibliographique générale où nous avons consacré tout un chapitre pour présenter une description détaillée et suffisante sur les biocapteurs.

On expliquera également les différents types de biorécepteurs et les méthodes de transduction utilisées dans la conception de biocapteurs, ainsi que la mise en jeu et les applications de ces dispositifs dans divers domaines de notre vie quotidienne.

## **II.2. Historique :**

Le déclenchement a été réalisé en 1950 quand le premier biocapteur a été mis en œuvre par Leland Clark, en développant une électrode dans le but de mesurer la concentration en oxygène dissous dans le sang des patients ayant subi des interventions chirurgicales [2].

Ce même biocapteur a été adapté pour une application dans le domaine de la chirurgie cardiovasculaire en 1962, comme Lyons et Clark ont proposé de coupler l'électrode développée à une enzyme pour construire un biocapteur afin de quantifier le taux de glucose dans le sang [3]. Dans ce biocapteur, l'enzyme glucose oxydase (GOD), immobilisée sur l'électrode à oxygène via une membrane de dialyse, catalysait l'oxydation du glucose en consommant l'oxygène.

Puis en 1967, Updike et Hicks élaborent les premières électrodes enzymatiques. Plus tard, de nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre le fonctionnement de ce biocapteur à glucose ou dans le but d'appliquer son principe au développement d'autres biocapteurs enzymatiques [4].

En 1969, Guilbault et Montalvo ont réalisé un biocapteur potentiométrique pour la détection de l'urée [5]. Tandis qu'en 1975, la société Yellow Springs Instrument (Ohio, Amérique) a commercialisé le premier biocapteur à glucose basé sur la détection ampérométrique du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) [6].

Ainsi que, à la fin des années soixante-dix, les enzymes ont été changées par des bactéries dans les biocapteurs proposés par Diviès[7].

Plus tard, Clemens et al ont réussi à réaliser le biocapteur à glucose électrochimique dans le pancréas [8].

En 1984, l'emploi de ces sels et de leurs dérivés a été étendu aux capteurs adoptant des oxydoréductases (telles que la GOD) [9]. Aussi, des anticorps ont été utilisés pour la synthèse d'immunocapteurs [10].

Dans les années quatre-vingt-dix, de nouvelles techniques de détection permettant le suivi en temps réel des réactions d'affinité, telles que la résonance des

plasmons de surface (SPR), ont été développées. À cette période, la société MediSense a commercialisé les premières électrodes de carbone sérigraphiées [6].

Cependant, depuis le début de ce siècle, ce n'est que grâce au développement des sciences et de la technologie que l'évolution a été réalisée dans le domaine des biocapteurs.

À ce jour, de nombreux biocapteurs pour la surveillance de l'environnement ou d'autres utilisations ont été développés, et beaucoup sont maintenant commercialisés.

Ces dernières années et en raison de la nécessité croissante de celui-ci, de grands progrès ont été accomplis dans la conception et le développement de biocapteurs.

Le marché mondial des biocapteurs croît à un rythme incroyable et on s'attend à ce qu'il atteigne 50 milliards de dollars d'ici 2025 [11].

### **II.3. Définition :**

Un biocapteur est un système analytique alliant des technologies différentes issues par exemple de la biologie moléculaire, de la microélectronique, de l'optique et de l'informatique [1].

Il est conçu pour transformer une réponse biologique ou biochimique en un signal physique quantifiable, grâce à sa composition qui est basée sur l'accouplement spatial direct d'un élément de reconnaissance biologique, ou ce que l'on appelle « biorécepteur », avec un transducteur (pouvant être optique ou plus généralement électromagnétique, électrochimique, piézoélectrique, calorimétrique ou acoustique), agissant en tant que détecteur. Ce dernier est lui-même lié à un amplificateur électronique [12].

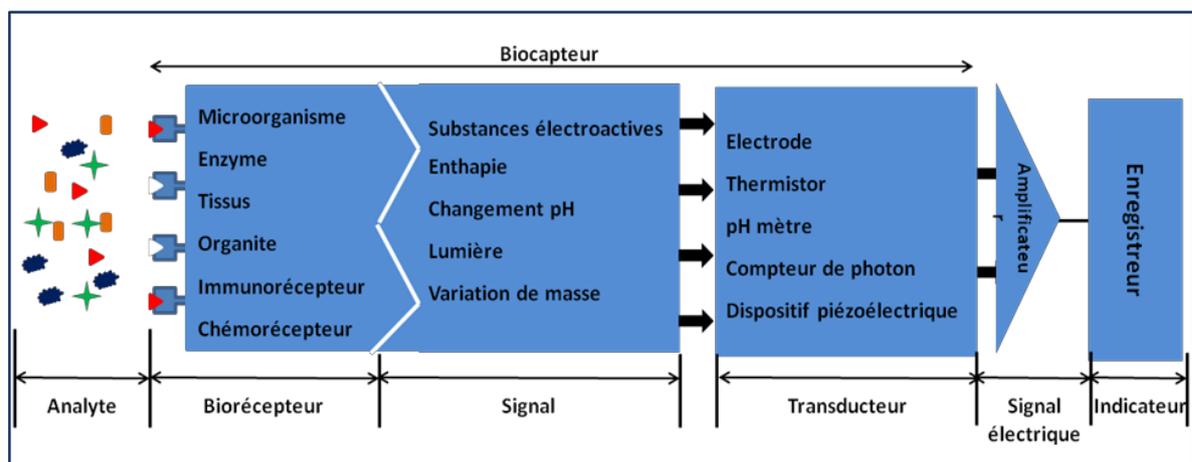
### **II.4. Principe de fonctionnement :**

Le principe de fonctionnement d'un biocapteur est basé sur trois étapes :

- La reconnaissance.

- La détection.
- Le traitement du signal.

Le biocapteur utilise des réactions biochimiques spécifiques méditées par des enzymes isolées, des immuno-systèmes, des tissus, organites ou des cellules entières pour identifier spécifiquement la substance active à déterminer, qui est immobilisée avec l'analyte, et la détecter généralement par des signaux électriques, thermiques ou optiques [13]. Le fonctionnement du biocapteur commence au niveau du biorécepteur, qui assure la formation d'un complexe spécifique de l'espèce à détecter dans l'échantillon, puis le transforme en un produit détectable par le transducteur. Ce dernier convertit le phénomène biologique ou physiologique qui provient en un signal électrique simple à exploiter. Et enfin, obtention de toute information utile en analysant ce signal de sortie. La figure (II-4) représente le principe de fonctionnement d'un biocapteur.



**Figure II-1 :** Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur [14].

## **II.5. Qualités métrologiques :**

Le biocapteur est un dispositif de saisie d'informations. Comme tout outil d'analyse, il nécessite des critères et des conditions pour avoir un bon fonctionnement. Les performances des biocapteurs sont étudiées expérimentalement. En général, les caractéristiques les plus communes qui servent à évaluer un biocapteur sont :

- a) **La sensibilité** : elle correspond à la variation de la réponse du biocapteur (signal de sortie) par rapport à la variation de la grandeur à mesurer (signal d'entrée).
- b) **La limite de détection** : indique la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée par le biocapteur.
- c) **L'exactitude (précision)** : signifie l'aptitude du biocapteur à donner un résultat de la mesure proche de la valeur vraie (exacte) de la grandeur mesurée.
- d) **La reproductibilité** : montre la capacité du biocapteur à donner des réponses très voisines pour des mesures répétées de la même quantité de la grandeur à mesurer.
- e) **La sélectivité** : c'est la disposition du biocapteur à distinguer entre des substrats différents. Ce paramètre dépend principalement du composant biologique et parfois du choix du transducteur.

On peut ainsi mentionner d'autres paramètres servant à évaluer les qualités analytiques du biocapteur, tels que : le temps de réponse (la rapidité), la stabilité opérationnelle et de stockage. En outre, pour qu'un transducteur soit recyclable, la surface de détection doit être régénérée. Tandis que l'usage unique peut être plus approprié dans certains cas, notamment dans le domaine de l'analyse clinique, pour éviter tout inconvénient d'utilisation.

## **II.6. Classification des biocapteurs :**

Généralement, les biocapteurs peuvent être classés en fonction de trois paramètres, qui sont les suivants :

- **Type de reconnaissance moléculaire** : Le choix du biorécepteur est primordial dans la construction d'un biocapteur. Pour ce faire, il faut respecter les différents critères tels que la stabilité, la facilité d'utilisation ou de recyclage ainsi que la spécificité et l'affinité vis-à-vis de la substance à déceler.
- **Modèle de transducteur associé** : le mode de détection est réalisé pour le biocapteur lorsque la combinaison d'un biorécepteur et d'un transducteur est atteinte. Par conséquent, afin de recevoir le signal électrique, il doit y avoir une

compatibilité entre le biorécepteur et le transducteur.

- Nature de l'espèce détectée : Les réactions autorisées à suivre différencient les biocapteurs les uns des autres. En effet, les biocapteurs peuvent être classés également selon la tâche qu'ils permettent de suivre directement ou indirectement un analyte ou une activité biologique.

## **II.7. Composants d'un biocapteur :**

### **II.7.a. Le biorécepteur :**

Le biorécepteur est un composant essentiel, il constitue le premier maillon du biocapteur, qui, grâce à son site particulièrement sélectif, lui permet l'identification des substances à déterminer. Cet élément est chargé de la reconnaissance moléculaire, associée ou non à la transformation de l'espèce chimique ou biologique ciblée. En général, cette modification très localisée de l'espèce se trouvant dans l'échantillon se fait par l'intermédiaire des molécules actives immobilisées comme les microorganismes, les enzymes et les anticorps...

Le biorécepteur offre une haute sensibilité et une réponse rapide pour un groupe spécifique d'analytes. Et en effet, dans la conception de divers biocapteurs, plusieurs biorécepteurs sont utilisés comme éléments de reconnaissance moléculaire.

#### **II.7.a.i. Types de biorécepteurs :**

Selon la nature de leur interaction vis-à-vis des analytes, les biorécepteurs sont généralement classés en deux catégories :

- **Les éléments de reconnaissance biocatalytique :** sont les plus utilisés, dont la réponse du biocapteur est basée sur une réaction catalysée par une enzyme isolée ou conservée naturellement, soit dans des cellules entières, soit dans des tissus végétaux ou animaux. La consommation continue des substrats est assurée par le biocatalyseur immobilisé à la surface du transducteur. Des réponses du signal, dynamiques ou après que l'état stationnaire soit atteint, sont enregistrées à l'aide du transducteur intégré [15].

- **Les éléments d'affinité biologique ou de bio-complexation** : dans ce cas, aucune réaction chimique n'a lieu, il n'y a pas donc de destruction de la molécule cible. Le processus de reconnaissance implique la création d'interactions de type ligand/récepteur membranaire, antigène/anticorps ou molécule cible/ADN. La réponse du biocapteur est basée sur l'interaction de l'analyte avec des macromolécules [15].

Ci-dessous, nous allons énumérer les types de biorécepteurs, parmi eux les trois biocatalyseurs qui sont généralement utilisés dans la synthèse de la plupart des biocapteurs : les cellules entières, la partie de tissu et les enzymes. On cite ainsi d'autres biorécepteurs marquants à partir desquels certains biocapteurs ont été réalisés.

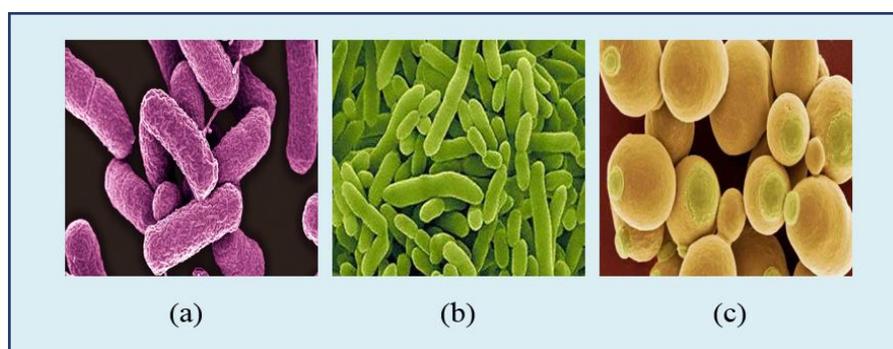
➤ **Les cellules entières** :

Comme plusieurs genres de microorganismes utilisés, et principalement en cas de systèmes réactionnels complexes, les cellules entières de bactéries, de virus, de champignons, de mycètes, d'algues ou de levures sont les bioéléments de reconnaissance les plus convenables pour mettre au point des biocapteurs microbiens (ex. : figure II-2). Où les cellules entières sont immobilisées sur le transducteur en état inactif ou maintenues vivantes. Pour le premier état, le mode de reconnaissance est basé sur l'adsorption des analytes, habituellement des ions métalliques, sur la membrane cellulaire pourvue de sites de fixation [16].

Dans un autre cas, les cellules vivantes possèdent des métabolismes variés et, en présence de sources chimiques ou biologiques de stimulation, elles restent en activité de manière spécifique. Pour cela, on considère les cellules vivantes comme une usine d'enzymes, de coenzymes et de cofacteurs, ayant de la capacité de répondre à certaines molécules. Par culture cellulaire, à faible coût, les cellules vivantes peuvent être massivement produites, sont aussi faciles à manipuler et sont plus stables que les enzymes isolées [17]. Elles engendrent donc une alternative intéressante aux enzymes pour le développement de biocapteurs, en évitant de longs processus d'extraction-purification que nécessitent les autres biorécepteurs.

L'incorporation de cellules vivantes dans la préparation des biocapteurs peut servir à la détermination de molécules ou de familles de molécules particulières [18], mais également être utilisée pour le suivi en temps réel du métabolisme cellulaire (consommation d'oxygène, production de dioxyde de carbone et sa perturbation en présence d'un échantillon) [19].

En outre, l'utilisation de cellules entières permet de régénérer les biocatalyseurs sur site sans nécessité de reconstruire les biocapteurs. Ainsi, il offre des possibilités extraordinaires de transformer des microorganismes en ayant recours à l'ingénierie génétique et à la biologie moléculaire, en vue d'améliorer leurs activités enzymatiques ou de leur permettre d'exprimer de nouvelles activités.



**Figure II-2** : Image microscopique modifiée à des fins d'illustration de certains microorganismes utilisés dans la fabrication de biocapteurs microbiens [20]:  
(a) *Escherichia Coli*, (b) *Pseudomonas putida*, (c) *Saccharomyces cerevisiae*.

### ➤ Les tissus végétaux ou animaux :

L'élaboration de biocapteurs avait également affermi avec l'intégration de certains tissus animaux ou végétaux comme éléments de reconnaissance biologique. Ces entités contiennent un grand nombre d'enzymes catalysant des réactions très variées.

À titre d'exemple, de fines tranches de tissus végétaux de fruits ou de feuilles de concombre (banane pour la détection de dopamine, feuille de concombre pour la détection de cystéine...) ont été immobilisées sur un transducteur en mettant respectivement à profit l'activité catalytique de la polyphénolase et du sulfite oxydase[21]. Aussi, l'utilisation des biorécepteurs basés sur des tissus animaux

(muscles de lapin pour l'adénosine 5-monophosphate, foie de lapin pour la guanine...) a été faite. On peut également mentionner les biocapteurs à tissus animaux, tels que les tissus de rein porcine associés à une détection par chimioluminescence pour la détermination de l'acide lactique [22] ou le foie de volaille utilisé pour le dépistage par SPR des résidus de la nicarbazine (un additif alimentaire) [23].

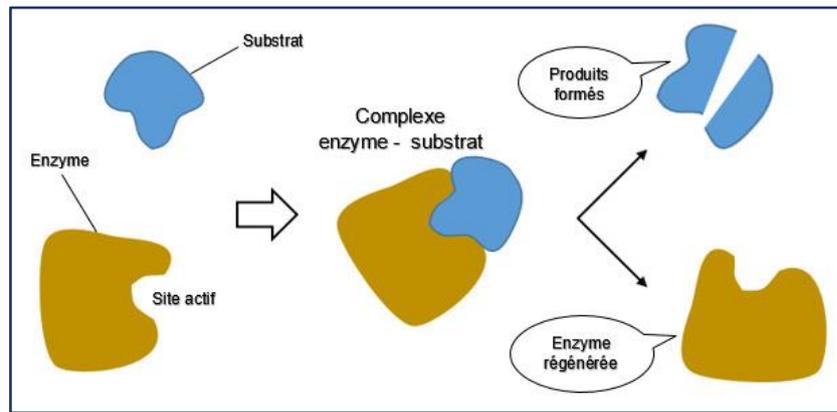
Ces systèmes de reconnaissance moléculaire, contrairement aux enzymes, ne nécessitent pas d'extraction ni de purification, réduisant ainsi le coût du biocapteur. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire de régénérer les cofacteurs des enzymes mises en œuvre. Toutefois, ces biorécepteurs supportent les inconvénients suivants : leur mise en œuvre est complexe, ayant un temps de réponse plus long, leur sélectivité et leur sensibilité sont souvent limitées.

➤ **Les enzymes :**

Les enzymes ont été les premières biomolécules de reconnaissance utilisées pour la construction de biocapteurs, les mieux développées à l'échelle industrielle et les plus commercialisées. Ces biocatalyseurs possèdent un pouvoir catalytique très spécifique qui permet de régler et d'accélérer la vitesse des réactions biochimiques d'un facteur  $10^3$  à  $10^6$  [6].

Il existe des classes variées d'enzymes permettant la détection de grand nombre des substrats. Par ailleurs, il est possible de modifier les propriétés catalytiques ou la stabilité de ces biomolécules par ingénierie, conduisant à une amélioration significative des performances des biocapteurs enzymatiques [24].

L'utilisation des enzymes dans la préparation des biocapteurs présente plusieurs avantages, notamment la reproductibilité des lots. Par contre, il peut y avoir une instabilité de leur fonctionnement et la nécessité d'utiliser un cofacteur ou plusieurs enzymes associées pour un même biocapteur. L'enzyme doit être immobilisée au proche contact du transducteur et avec son site actif intact pour accepter facilement la molécule de substrat.



**Figure II-3** : Représentation schématique de la réaction de transformation entre le substrat et l'enzyme immobilisée au transducteur.

### ➤ Récepteurs membranaires :

En ce qui concerne les récepteurs membranaires, nombreux sont les travaux de recherche faits sur les molécules de signalisation extracellulaires telles que les hormones, les neurotransmetteurs, les molécules odorantes, les facteurs de croissance, les antagonistes et les neurotoxines. La détection de ces molécules doit être spécifique, afin de transmettre les meilleurs signaux. Les multiples récepteurs membranaires, qui se situent au niveau de la membrane cytoplasmique, constituant l'interface entre milieu extra et intracellulaire, sont chargés de cette tâche de détection typique. Les signaux et molécules extracellulaires transmis sont interceptés au niveau de récepteurs membranaires sélectifs, qui jouent certainement le rôle de biorécepteurs lorsqu'ils sont accouplés aux transducteurs favorables.

Ces récepteurs représentent les protéines membranaires, qu'on peut différencier selon leur structure moléculaire et leur mode d'action en trois classes :

- La première classe comprend ceux qui ont les canaux ioniques activés par un ligand (ex. : les récepteurs nicotiques de l'acétylcholine, les récepteurs de la glycine et les canaux P2X activés par l'ATP) [15].

- La deuxième classe est composée de récepteurs possédant une activité enzymatique, activable par la liaison du ligand, comme les récepteurs de l'insuline, du peptide natriurétique atrial (ANP), du facteur de croissance des fibroblastes (EGF) ou du facteur de croissance des neurones (NGF).

- Enfin, la troisième classe inclut les récepteurs liés aux protéines G. C'est la grande classe à laquelle les récepteurs olfactifs appartiennent.

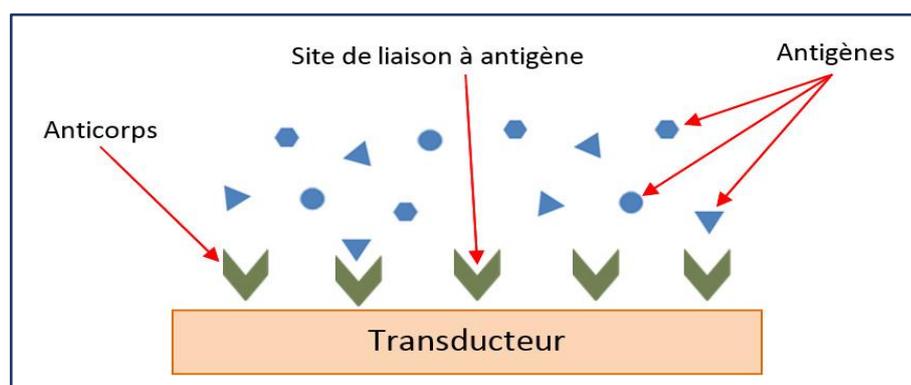
Alors que plusieurs biocapteurs utilisant des systèmes récepteur/antagoniste ont été développés jusqu'à présent. Cependant, les chimiorécepteurs [25] (neurotransmetteurs), les récepteurs hormonaux [26] et les récepteurs olfactifs [27] sont les récepteurs les plus utilisés dans la construction des biocapteurs.

### ➤ Les anticorps :

Les anticorps sont des protéines complexes utilisées par le système immunitaire pour identifier et neutraliser les agents pathogènes tels que les bactéries ou les virus. La reconnaissance des corps étrangers par les anticorps s'accomplit au niveau d'une partie particulière de la cible étrangère, qui est appelée antigène.

En général, les anticorps sont immobilisés chimiquement à la surface du transducteur. La réaction antigène/anticorps est extrêmement spécifique. Afin d'assurer une orientation uniforme des sites récepteurs pour une réaction d'affinité optimale, l'immobilisation des anticorps doit être judicieusement contrôlée [15].

La forme des antigènes doit correspondre précisément au site de fixation puisque l'interaction antigène/anticorps met en jeu des liaisons faibles non covalentes telles que des liaisons hydrogènes ou des interactions de nature électrostatique. C'est sur ce principe que fonctionnent les biocapteurs à la base d'anticorps, plus communément appelés immunocapteurs [28-31].



**Figure II-4 :** Schéma de principe de l'interaction antigène / anticorps dans les immunocapteurs.

### ➤ Les acides désoxyribonucléiques :

Les acides désoxyribonucléiques ou ADN ont des macromolécules biologiques agencées sous forme de chaînes polymériques constituant les bases génétiques et d'informations nécessaires au développement et au fonctionnement de toutes les cellules vivantes. Les molécules d'ADN des cellules vivantes sont formées de deux brins antiparallèles enroulés l'un autour de l'autre pour former une double hélice. Chacun de ces brins est un enchaînement de nucléotides constitués d'un groupement phosphate, d'un sucre (le désoxyribose) et d'une base azotée (nucléique) assurant la liaison entre les deux brins de l'hélice [6]. Cette base constitue la diversité des molécules d'ADN, là où les quatre bases nucléiques constitutives de l'ADN sont : l'adénine (A), la cytosine (C), la guanine (G) et la thymine (T).

Les biocapteurs à base d'ADN sont réalisés en immobilisant sous forme d'une seule chaîne d'acides nucléiques (un seul brin) ou en tant que tels (double brin) sur la surface des transducteurs [32]. L'utilisation des molécules d'ADN double brin immobilisées sur un transducteur optique ou électrochimique a connu des progrès considérables pour la détection rapide des toxines, des substances organiques carcinogènes ou encore pour l'identification de nouveaux principes actifs anti-tumoraux [33]. De même, des biocapteurs utilisant de l'ADN sous forme d'une seule chaîne d'acides nucléiques ont été développés dans le but de détecter des processus d'hybridation [34], aussi pour la détection de pathogènes bactériens [35], de cancers [36] ou pour étudier l'endommagement d'ADN par des toxiques et polluants [37].

### **II.7.b. Le transducteur :**

Dans un biocapteur, le transducteur constitue un composant indispensable tout comme le biorécepteur. En effet, le transducteur garantit la conversion d'un type d'énergie dans un autre. Plus précisément, il est conçu pour transformer en signal exploitable la modification biochimique du substrat précédée par le biorécepteur. En synthèse du biocapteur et selon ses applications, on choisit le transducteur correspondant suivant le type de réaction et les substances interagies. Alors qu'on ne

peut pas, par exemple, utiliser un transducteur thermométrique si la réaction de transformation du substrat ne donne pas lieu à une variation d'enthalpie [14].

En général, pour convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique analytiquement utile, quatre systèmes de transduction basés sur des principes différents sont utilisés.

### **II.7.b.i. Modes de transduction :**

#### **➤ Transduction électrochimique :**

La transduction électrochimique repose sur l'utilisation des électrodes. La présence d'un substrat provoque une réponse biochimique, convertie en un signal électrique mesurable. Les transducteurs électrochimiques diffèrent par la nature du matériau qui constitue l'électrode ou son substrat, la taille ou la géométrie de l'électrode, ou encore la technique de fabrication utilisée [38], [39].

#### **➤ Transduction optique :**

Ce type de transduction est utilisé lorsque la reconnaissance moléculaire se traduit par des changements de propriétés optiques (modification de la permittivité relative à l'interface, absorption ou émission de lumière).

#### **➤ Transduction piézoélectrique :**

Le mode de transduction piézoélectrique le plus utilisé pour les biocapteurs est la microbalance à quartz (QCM) [40], [41]. Dont la résonance se produit à une fréquence sensible à différentes grandeurs physiques (température, pression) qui peuvent être mesurées.

#### **➤ Transduction thermique :**

Ce mode de transduction permet de quantifier la variation d'enthalpie accompagnant une réaction biologique, notamment enzymatique. Les dispositifs utilisés peuvent être à base de thermo-résistance [42] ou de thermopile [43]. Malgré une bonne sensibilité, ces outils souffrent toutefois d'un important inconvénient, sa non-spécificité. Cependant, ils fonctionnent bien avec des solutions à la fois aqueuses et organiques.

## II.8. Différents types de biocapteurs :

### II.8.a. Biocapteurs électrochimiques :

Les biocapteurs électrochimiques sont basés principalement sur l'immobilisation du biorécepteur sur l'électrode. Ce dernier permet l'agglomération des substances électroactives contaminantes ou des protéines qui peuvent se trouver dans l'échantillon à analyser, quand le potentiel appliqué dans le système est élevé. Les biocapteurs électrochimiques peuvent être classés en quatre catégories selon leur mode de détection (type de mesure, comme le montre le tableau ci-après), à savoir l'ampérométrie, la potentiométrie, la conductimétrie et l'impédimétrie [44-47]. Ces biocapteurs peuvent manquer de sélectivité. Par contre, ils ont relativement un faible coût de fabrication et ils sont caractérisés par la simplicité avec l'avantage d'avoir un temps de réponse très court.

Type de mesure	Transducteur	Exemples d'éléments détectés
<b>Potentiométrique</b>	Electrode sélective d'ions Electrode de verre Electrode à gaz Electrode métallique	$K^+$ , $Cl^-$ , $Ca^{2+}$ , $F^-$ $H^+$ , $Na^+$ ... $CO_2$ Espèces redox
<b>Ampérométrique</b>	Electrode métallique ou de carbone Electrode modifiée chimiquement	$O_2$ , sucre, alcools... Sucres, alcools, phénols, oligonucléotides
<b>Conductimétrique</b>	Electrodes interdigitées	urée, espèces chargées
<b>Impédancemétriques</b>	Electrodes métalliques	oligonucléotides, antigènes...

**Tableau II-1 : Les transducteurs électrochimiques et les méthodes de mesure correspondantes [48].**

Habituellement, les techniques électrochimiques nécessitent des électrodes sélectives, on les explique ci-dessous :

- L'électrode de référence, ordinairement fabriquée d'un fil d'argent métallique (Ag) et couverte d'une mince couche de chlorure d'argent (AgCl). Cette

électrode doit être placée à une distance suffisante de la réaction biologique pour pouvoir maintenir un potentiel de référence connu et stable.

- L'électrode de travail (mesure), généralement produite à l'aide de métaux nobles tels que le platine (Pt), l'or (Au), ou de carbone graphique pour être chimiquement stable et conductrice.
- La contre-électrode (électrode auxiliaire) en platine, dans le cas échéant. Là où il y a un besoin de modifier le potentiel, ceci est fait par cette électrode, qui est principalement conçue pour faire passer le courant à travers le système et non à travers l'électrode de référence.

### **II.8.a.i. Biocapteurs potentiométriques :**

Les biocapteurs potentiométriques sont constitués d'une membrane sensible à une espèce donnée. Ils mesurent la différence de potentiel entre une électrode active et une électrode de référence [49]. Il existe deux manières d'utilisation de ces biocapteurs : soit on impose un courant dans le circuit, c'est la potentiométrie à courant imposé ; soit on n'impose aucun courant, c'est la potentiométrie à courant nul. La potentiométrie fournit donc des informations sur l'activité des ions mis en jeu lors d'une réaction électrochimique. Ainsi, la détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration ionique [14].

La relation entre la concentration d'analyte et le potentiel est régie par la loi de Nernst selon l'équation suivante :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[X] \dots \dots \dots (\text{Eq II-1}).$$

Sachant que :

**E** : différence de potentiel qui s'établit, à l'équilibre, à l'interface entre le biocapteur et la solution de mesure.

**E<sup>0</sup>**: potentiel standard de l'espèce considérée.

**R** : constante des gaz parfaits (**R** = 8,314 J/(K.mol)).

**T** : température absolue (K).

**n** : valence des ions.

**F** : constante de Faraday ( $F = 96485,309 \text{ C/mol}$ ).

**[X]** : concentration de l'analyte.

Les biocapteurs utilisant la potentiométrie comme mode de détection sont très nombreux. Ils sont réalisés à l'aide de différents types d'électrodes, à savoir les électrodes à membrane sélective aux ions (ISE), les transistors à effet de champ sélectifs aux ions (ISFET) ou, plus récemment, les capteurs potentiométriques adressables par lumière (LAPS)[18],[49-51]. En outre, les biocapteurs potentiométriques sont abondamment développés et appréciés dans divers domaines d'utilisation, notamment le domaine environnemental [27], [44] agroalimentaire ou de l'analyse biomédicale [51-55].

### **II.8.a.ii. Biocapteurs ampérométriques :**

Les biocapteurs ampérométriques reposent sur la mesure du courant électrique produit lors d'une réaction chimique, lorsqu'un potentiel est appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Et, sur ce principe, ce type de biocapteur doit consister en un biorécepteur qui consomme ou produit une espèce électroactive. La détection d'un substrat en solution est alors interprétée par le courant mesuré, qui est le résultat du processus de réduction ou d'oxydation électrochimique de l'espèce électroactive, produite lors d'une réaction biochimique ayant lieu à la surface de l'électrode de travail.

On parle d'ampérométrie lorsque le courant est mesuré à un potentiel constant et de voltammétrie lorsque la mesure est réalisée lors d'une variation contrôlée de potentiel [46]. Les méthodes voltammétriques les plus connues comprennent la voltammétrie à balayage linéaire, la voltammétrie cyclique, à impulsion différentielle, à onde carrée, la voltampérométrie ou la polarographie [45], [47].

La réponse en courant est alors un pic ou un plateau, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'analyte dans le milieu, conformément à la relation mathématique suivante :

$$I = -nFAK[X]_{el} \dots \dots \dots (\text{Eq II-2}).$$

Avec  $n$  : valence d'ion ;  $F$  : constante de Faraday ( $F = 96485,309 \text{ C/mol}$ ) ;  $A$  : surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) ;  $k$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;  $[X]_{el}$  : concentration en analyte à électrode.

L'avantage d'ampérométrie est que le courant nécessaire pour appliquer le potentiel au système reste négligeable. Ceci permet de minimiser le bruit de fond, et donc d'améliorer la limite de détection. De plus, le fait de ne pas travailler sur une gamme de potentiel mais sur une valeur fixe aide à augmenter la sélectivité du biocapteur, la valeur du potentiel étant généralement celle qui caractérise l'espèce [46]. L'ampérométrie est l'un des systèmes de transduction électrochimique les plus employés dans le domaine des biocapteurs. Cette technique est peu coûteuse, caractérisée par une sensibilité élevée et aussi offre une grande rapidité de réponse.

Comparé au biocapteur potentiométrique, le biocapteur ampérométrique peut être plus intéressant en raison de sa haute sensibilité et de sa large gamme linéaire [56]. Cependant, des médiateurs doivent souvent être utilisés afin de servir de partenaires d'oxydo-réduction dans les réactions électrochimiques, lorsque les biomolécules n'étant pas capables de le faire. Différents médiateurs ont été proposés comme le ferrocène, les quinones, les colorants et les viologènes [57]. Ces médiateurs peuvent être ajoutés en solution ou co-immobilisés avec le biorécepteur sur la surface de l'électrode.

Les biocapteurs ampérométriques [58-60] font partie des dispositifs les plus répandus et les plus commercialisés. Ils ont été développés pour la détection d'une large gamme de molécules d'intérêt en utilisant différents éléments de reconnaissance tels que les bactéries ou les algues [44], [18], les enzymes [50], l'ADN [32] ou les anticorps [31].

### **II.8.a.iii. Biocapteurs conductimétriques :**

Le principe des biocapteurs conductimétriques repose sur la mesure de la conductance électrique de la membrane biologique immobilisée sur le transducteur, qui varie lorsque le processus de reconnaissance biologique mis en œuvre au niveau du biocapteur génère la production d'ions ou d'électrons.

Grâce à la loi d'Ohm, on peut exprimer la conductance ( $G$ ) d'une solution conductrice, qui est l'inverse de la résistance ( $R$ ) en fonction du courant ( $I$ ) provenant du mouvement des espèces chargées et du potentiel appliqué ( $U$ ) dans ce milieu, par la relation ci-dessous :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \dots\dots\dots(\text{Eq II-3}).$$

Le fonctionnement de biocapteurs conductimétriques se réussit en utilisant le courant alternatif, de préférence à fréquence élevée, afin d'éviter une polarisation des électrodes et toute électrolyse qui entraînera une modification de la résistance. Ces biocapteurs ont l'inconvénient de ne présenter aucune sélectivité intrinsèque, donc une bonne connaissance de la composition du milieu est indispensable. Cependant, depuis une période plus tôt, en quelques années, on a assisté à un intérêt croissant pour les biocapteurs conductimétriques vu le nombre d'avantages qu'ils offrent [61] :

- Ne nécessitent pas d'électrode de référence.
- Ne sont pas photosensibles (insensibilité à la lumière).
- Utilisation de tensions alternatives de faible amplitude, ce qui permet d'éviter des processus faradiques d'électrode.
- Possibilités de miniaturisation avec un grand degré d'intégration quand la technologie en couche mince, peu coûteuse, est employée.

La mise au point de biocapteurs conductimétriques est souvent basée sur les biorécepteurs enzymatiques [46], [47], [62]. Tandis que l'utilisation d'algues a été proposée pour la détection de composés toxiques dans l'eau, tels que les déchets dangereux, les pesticides... Ainsi, un biocapteur à bactéries a été développé pour la détection du trichloroéthylène [44]. L'utilisation de transduction conductimétrique a aussi conduit à la détection d'*Escherichia coli* (bactérie intestinale) [63] ou à la réalisation de tests immunologiques pour l'hépatite B [64] en employant des anticorps. La révolution des techniques de diagnostic clinique a également incité les chercheurs à développer les immunocapteurs conductimétriques, comme l'ont fait Phuong et ses collègues lors de l'immobilisation de l'ADN sur des électrodes interdigitées pour la détection du virus de l'herpès [61].

#### **II.8.a.iv. Biocapteurs impédancemétriques :**

Pour caractériser la fabrication de biocapteurs, certaines techniques ont été développées. Nous mentionnons spécifiquement la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), qui est une technique permettant d'étudier sensiblement plusieurs propriétés chimiques et physiques. Cette dernière a été utilisée dans le domaine de la biodétection pour contrôler les réactions enzymatiques ou les phénomènes de reconnaissance moléculaire de fixation de protéines spécifiques, de lectines, de récepteurs, d'acides nucléiques, de cellules entières ou d'anticorps. Ces transducteurs s'appliquent avantageusement aux réactions d'affinité (antigène-anticorps, chémorécepteurs membranaires) car elles induisent de faibles variations de conductance et de capacitance au niveau de l'interface électrode-substrat immobilisé [15].

La première publication de spectroscopie d'impédance électrochimique remonte à 1975 [47], cependant de nombreux travaux ont été réalisés utilisant la spectroscopie (EIS) pour le développement de biocapteurs. Notamment, elle a été utilisée pour la caractérisation du comportement et des propriétés des couches immuno-fonctionnalisées pour le développement d'immunocapteurs [65-67]. Aussi bien que cette technique a été employée comme moyen de transduction pour le développement d'immunocapteurs afin de détecter de l'atrazine [68] ou l'hémoglobine [68] et également d'odorants [69].

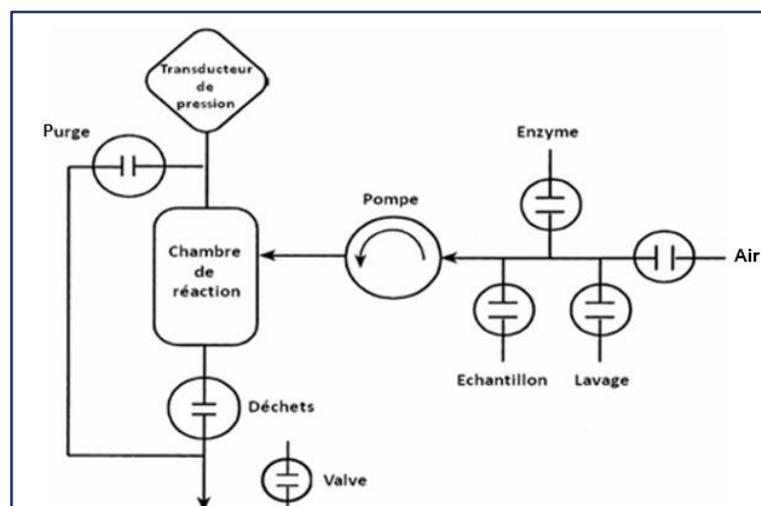
La spectroscopie d'impédance électrochimique est une excellente technique pour étudier les propriétés électriques à l'interface électrode/électrolyte [70]. En plus, l'EIS est une méthode volt ampérométrique qui se particularise par un potentiel de l'électrode imposé de faible amplitude et uniquement sinusoïdal, aussi l'analyse de la réponse du courant se fait en fonction de la fréquence.

En utilisant cette spectroscopie, si on applique une petite variation de potentiel ( $U$ ), on peut mesurer le courant ( $I$ ) résultant. Ainsi, en faisant varier la fréquence d'excitation ( $f$ ) du potentiel appliqué, il est possible de calculer l'impédance complexe électrochimique  $Z(\omega)$  à travers cette équation :

$$Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega) ; \omega = 2\pi f \dots\dots\dots(\text{Eq II-4}).$$

### **II.8.b. Biocapteurs manométriques :**

Les biocapteurs manométriques s'appuient sur la détection des changements de pression. En fait, la variation de la pression partielle du gaz peut s'expliquer par la différence de concentration de ce gaz dans une cavité fermée. Généralement, dans les biocapteurs manométriques, le ligand est une enzyme, ce qui permet de transformer l'espèce à détecter en gaz. Tandis que, ce qui distingue ces types de biocapteurs des autres, c'est qu'ils ne nécessitent pas de contact direct avec l'échantillon à analyser. Nous mentionnons ici par exemple le biocapteur à glucose développé par Jenkins et Delwiche [71], qui est schématisé dans la figure ci-dessous.



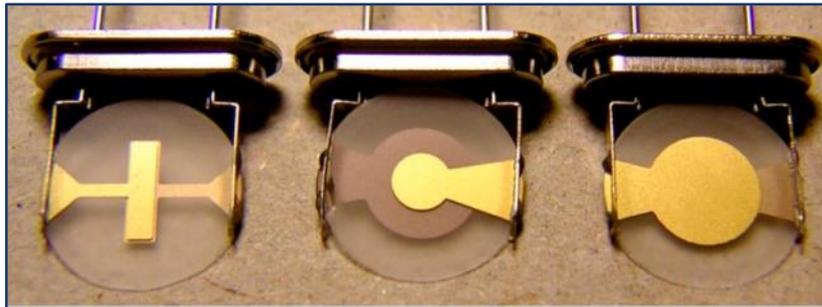
**Figure II-5** : Représentation schématique d'un biocapteur manométrique [71].

### **II.8.c. Biocapteurs piézoélectriques :**

L'effet piézoélectrique concerne certains matériaux diélectriques anisotropes naturels (comme le quartz) et artificiels (polymères, par exemple). Il se manifeste par leur déformation sous l'action d'un champ électrique ou vice versa. Lorsque ce champ appliqué est alternatif, on peut constater une génération d'une onde acoustique due à une vibration du matériau considéré. Le circuit électronique entièrement résonnera si cette vibration peut être maintenue. En conséquence, le cristal de quartz est caractérisé par sa tendance à osciller lorsqu'il est plongé dans un milieu liquide et mis sous

l'influence d'un stimulus électrique. Cette caractéristique permet de mesurer le changement de masse à la surface du cristal de quartz en ensachant les propriétés physicochimiques du milieu. Certainement, toute modification de la masse entraînera une variation mesurable de la fréquence de résonance.

Une étude antérieure a présenté un biocapteur à microbalance à cristal de quartz (QCM) avec une petite cellule d'écoulement rectangulaire et une électrode en cristal de forme similaire [72].



**Figure II-6** : Photographie de certains cristaux de quartz examinés dans la synthèse des biocapteurs [72].

Dans les biocapteurs piézoélectriques, le phénomène de piézoélectricité est particulièrement exploité. Ils sont donc basés sur la mesure de l'oscillation des cristaux, et précisément du quartz en tant que cristal type pour des applications analytiques et sur lequel est immobilisé le composé biologique. Bien que ces biocapteurs aient une sélectivité qui dépend de la couche active, ils sont peu coûteux, montrant des réponses rapides et des améliorations peuvent être apportées dans leur sensibilité. Ces avantages ont élargi les domaines d'utilisation des biocapteurs piézoélectriques, que ce soit dans l'environnement pour la détection de composés organiques volatils ou de bactéries pathogènes [27], dans le domaine de l'agroalimentaire [53], ou dans celui de la santé humaine pour le diagnostic rapide de certaines maladies [28].

### **II.8.d. Biocapteurs thermiques :**

La libération de chaleur de la plupart des réactions biologiques, c'est la caractéristique principale qui a motivé le développement de biocapteurs thermiques.

En raccordant le composé biologique avec un microcalorimètre ou une résistance thermique, on peut mesurer les changements d'enthalpie ou de température dus à une réaction entre le biorécepteur et l'espèce à détecter [55]. La variation d'enthalpie dépend de la température selon la relation suivante :

$$\Delta T = n\Delta H / C_p \dots\dots\dots(\text{Eq II-5}).$$

Avec :

$\Delta H$  : La variation d'enthalpie ;

$n$  : nombre de moles de substrat ayant réagi ;

$\Delta T$  : Le changement de température ;

$C_p$  : capacité calorifique totale du système.

Les biocapteurs enthalpimétriques présentent de bonnes performances, parmi lesquelles leur stabilité et reproductivité, la rapidité de réponse, l'absence d'interférence électrochimique ou optique et des produits dérivés. Toutefois, ils nécessitent des dispositifs spécifiques (thermo-résistance [42], thermopile [43]) et une instrumentation lourde lors de la fabrication, ce qui augmente leur coût, en plus de la tâche des précautions nécessaires d'usage et les entretiens après des utilisations répétées. Ce genre de biocapteur est utilisé pour le contrôle environnemental [42] ou pour le suivi de l'activité enzymatique, en analyse clinique, notamment dans la détection d'insuline [73].

### **II.8.e. Biocapteurs optiques :**

Le développement de biocapteurs a conduit à l'adaptation et à l'utilisation de nombreuses techniques optiques. Ici, le système de mesure s'appuie sur les modifications des propriétés optiques engendrées par la reconnaissance moléculaire (variation de l'absorbance, de la fluorescence, de la chimiluminescence...)[15].

Depuis, de nombreuses élaborations ont été réalisées et un grand nombre de capteurs optiques ont été proposés pour l'analyse biomédicale, agro-alimentaire ou environnementale [18], [50], [74], [75].

Les biocapteurs optiques ont été largement répandus en raison de leur disponibilité et de leurs avantages importants, notamment leur non-sensibilité aux interférences électromagnétiques et le pouvoir de s'utiliser aisément pour la télédétection ou la détection multiplexée de nombreux analytes.

#### **II.8.f. Biocapteurs mesurant l'absorbance ou fluorescence :**

Dans les biocapteurs mesurant l'absorbance et d'autres mesurant la fluorescence, le principe est le même. Pour le premier type, l'interaction entre les espèces à détecter et le biorécepteur induit l'apparition d'une coloration. Par exemple, un anticorps secondaire, marqué par une enzyme (la phosphatase alcaline) va révéler la formation d'un complexe immun (interaction antigène-anticorps) [1]. En effet, l'ajout du substrat de cette dite enzyme provoque une coloration détectable à une certaine longueur d'onde induisant une modification de l'absorbance [76].

Dans le deuxième type de ces biocapteurs, deux cas de figure se présentent [1] :

- soit une détection de type light on (augmentation de la fluorescence après contact avec la molécule cible).
- soit nous avons une détection du type light off (diminution de la fluorescence après contact avec la molécule cible).

Aussi, la spécificité de ce genre de biocapteurs peut être accrue par la modification génétique [77].

#### **II.8.g. Les biocapteurs à fibre optique :**

Les avantages de l'avènement des fibres optiques et de ses intérêts technologiques ont également contribué au développement de biocapteurs. Ainsi, la naissance des capteurs à fibre optique résulte de la rencontre entre deux technologies : la télécommunication et l'optoélectronique [78]. Par conséquent, les biocapteurs basés sur les fibres optiques sont généralement classés en deux catégories [79] :

- Les biocapteurs intrinsèques : où le biorécepteur est immobilisé sur une surface dévêtue de la fibre ou à son extrémité. L'application d'une source excitatrice et la présence de l'analyte à doser vont modifier l'indice de réfraction de la surface et donc faire varier l'intensité lumineuse mesurée.
- Les biocapteurs extrinsèques : dans ce cas, la fibre optique n'intervient que dans le transport de la lumière excitatrice et émise. La distance entre le bioélément et la fibre doit dans ce cas être optimisée avec soin pour assurer une récupération adéquate de la radiation émise [80].

### **II.8.h. Les biocapteurs à SPR :**

Les biocapteurs à résonance plasmonique de surface (SPR) sont basés sur des mesures d'angles de réfraction de la lumière. Cette technologie SPR est réalisée en déposant une fine couche de métal riche en électrons sur un support solide en verre fixé à la base d'un prisme. Lorsque les photons de l'onde évanescente entrent en résonance avec les nuages électroniques du métal (ou plasmon), le faisceau est réfléchi avec une intensité plus faible et un angle bien défini appelé angle de résonance [81].

Au cours des dix dernières années, les biocapteurs optiques basés sur la détection par SPR ont considérablement évolué et bénéficient maintenant des dernières avancées réalisées dans le domaine de la nanotechnologie [82].

Le Nano-SPR est un nouveau biocapteur SPR miniaturisé permettant la détection en temps réel des interactions biomoléculaires sur des nanostructures telles que les nanoparticules métalliques [83], [84].

Dans l'ensemble, les biocapteurs optiques présentent une bonne implantation dans le monde industriel. En effet, des systèmes basés sur les mesures SPR sont devenus des instruments privilégiés pour la mesure en temps réel de toute interaction biomoléculaire [27], [28], [85], [86].

La tendance actuelle dans le domaine des biocapteurs optiques est à la conception de systèmes miniaturisés, multiparamétriques et portables [87], [88].

### **II.8.i. Biocapteurs à ondes acoustiques :**

Les biocapteurs à ondes acoustiques de surface reposent sur la possibilité de créer une onde acoustique à partir de matériaux piézoélectriques [89]. Une onde acoustique de surface est une onde acoustique mécanique qui se propage à la surface d'un cristal piézoélectrique. L'amplitude de l'onde, ainsi que sa vitesse, sont modifiées par la nature du milieu en contact avec la surface du piézoélectrique. Pour l'instant, l'intérêt pour ce type de biocapteurs reste très limité en comparaison de celui porté aux biocapteurs à résonance plasmonique de surface, et ce, malgré leurs avantages [1] :

- Une sensibilité aux changements de masse tout comme les biocapteurs à SPR ;
- Une insensibilité aux effets physiques secondaires, ce qui permet de ne pas recalibrer les appareils à chaque changement de tampons ;
- L'utilisation de matériaux moins nobles que ceux nécessaires pour l'élaboration de biocapteurs à SPR du fait de la possibilité de mettre en place des chimies de couplage de molécules plus variées.

### **II.8.j. Biocapteurs à base de liquides ioniques :**

Les biocapteurs à base de liquides ioniques représentent une avancée prometteuse dans le domaine de ces dispositifs polyvalents. Les liquides ioniques (ILs), réputés pour leurs caractéristiques particulières, présentent des bénéfices importants lorsqu'ils sont incorporés aux procédés de détection biologique.

En conséquence, la conductivité ionique élevée des (ILs) améliore la sensibilité des biocapteurs en facilitant le transfert rapide des charges électriques, et leur grande stabilité chimique et thermique permet aux biocapteurs de fonctionner dans des conditions extrêmes et variées.

Aussi, grâce à la faible volatilité des (ILs), les biocapteurs assurent une longue durée de vie sans perte de solvant par évaporation, et en plus de ces avantages, les (ILs) peuvent être modifiés pour répondre à des besoins spécifiques, en concevant des biocapteurs ayant des mesures plus précises et pour diverses applications.

Le tableau suivant présente les caractéristiques de certains biocapteurs à base de liquides ioniques.

Type de biocapteur	GA/AChE-IL-GR-Gel	GOD-Au-CILE	BMIMPF <sub>6</sub> /HSA/GCE	Nf-GOD-HRP/3DMPTMSPA-IL/ITO	GOD/Chi/IL/PB/Pt
<b>Structure de LI associé</b>	1-(3-aminopropyl)-3-méthylimidazolium bromide (IL-NH <sub>2</sub> )	n-octyl-pyridinium hexafluoro phosphate (OPPF <sub>6</sub> )	1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphates (BMIMPF <sub>6</sub> )	1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([BMIm][BF <sub>4</sub> ])	1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([bmim]BF <sub>4</sub> )
<b>Temps de réponse</b>	5 min	< 10 s	150 s	10 s	3 s
<b>Concentration</b>	0.25 à 5 mg.ml <sup>-1</sup>	5.0×10 <sup>-6</sup> à 1.2×10 <sup>-3</sup> ; 2.6×10 <sup>-3</sup> à 1.3×10 <sup>-2</sup>	1.0×10 <sup>-7</sup> mol.L <sup>-1</sup>	0,05 à 1,0 mol.L <sup>-1</sup> ; 1,0 à 8,0 mol.L <sup>-1</sup>	0,01 à 4,2 mol.L <sup>-1</sup>
<b>Limite de détection</b>	5,3 × 10 <sup>-15</sup> M ; 4,6 × 10 <sup>-14</sup> M	3,5 × 10 <sup>-6</sup> M	2.52 × 10 <sup>-9</sup> mM	0,01 mM	5 μM
<b>Durée de vie</b>	15 jours	> 2 mois	/	15 jours	40 jours
<b>Interférents</b>	/	l'acide ascorbique (AA), l'acide urique(UA)	l'ibuprofène	AA, UA, l-cystine, l-tyrosine et CA	AA, UA
<b>Enzyme</b>	AChE (acetylcholinesterase)	GOD	HSA	HRP, GOD	GOD
<b>Type d'électrode</b>	GCE (modified glassy carbon electrode)	Au-CILE	GCE	Nf-GODHRP/3DMPTMSPA-IL/ITO	Pt
<b>Type de caractérisation</b>	Raman ; FTIR ; UV-visible	TEM	UV-visible	EIS ; CV	CV ; C-A ; EIS
<b>Référence : auteurs - année</b>	Y. Zheng et al., Sensors and Actuators B 210 (2015)	X. Liu et al., Biosensors and Bioelectronics 25 (2010)	D. Abdel-Hady, A.K. Youssef, Analytica Chimica Acta 772 (2013)	X. Chen et al., Sensors and Actuators B 163 (2012)	Y. Zhang et al., Sensors and Actuators B 176 (2013)
Type de biocapteur	Microperoxidase-11 (MP-11)	Ir-BMI.PF <sub>6</sub> + PPO	Peroxidase-BMI-Tf <sub>2</sub> N	Nujol-Pt-BMI-PF <sub>6</sub>	Choline <sup>+</sup> ChOx/Ni <sup>+</sup> PB/BG/GC
<b>Structure de LI associé</b>	Nbutylpyridiniumhexafluorophosphate (BPPF <sub>6</sub> )	1-n-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (Ir-BMI-PF <sub>6</sub> )	1-butyl-3-méthylimidazolium Bis(tri fluoromethylsulfonyl) imide (BMI-Tf <sub>2</sub> N)	1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (Pt-BMI-PF <sub>6</sub> )	Bamboo like multiwalled carbon nanotubes (BCNTs)
<b>Temps de réponse</b>	2 s	60 s	/	/	2 s
<b>Concentration</b>	3.8×10 <sup>-9</sup> mol.L <sup>-1</sup>	3.48×10 <sup>-6</sup> à 4.95×10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9×10 <sup>-7</sup> à 4.46×10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9.99×10 <sup>-7</sup> à 2.13×10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5 mg.mL <sup>-1</sup>
<b>Limite de détection</b>	5.0 mM	9.15×10 <sup>-7</sup> M	7.25×10 <sup>-8</sup> M	2.93×10 <sup>-7</sup> M	4.5 ×10 <sup>-7</sup> M
<b>Durée de vie</b>	60 jours	150 jours	300 jours	90 jours	/
<b>Interférents</b>	Acide citrique, acide urique, glycine, acide Ascorbique	Acide caféique, acide citrique, fructose, glucose, acide glutamique	Acide caféique, eriodictyol-7-Oglucoside, hesperetin, hesperidin,	/	Choline, acide ascorbique, acide urique
<b>Enzyme</b>	peroxidase	polyphénol oxydase	Peroxydase	Nujol	choline
<b>Type d'électrode</b>	glassy carbon electrode (GCE)	Ag/Ag Cl	carbon paste electrode (CPE)	Pt	ChOx/NiPB/BG/GC NTs/IL/GC BCNTs/GC BG/GC ; PB/BG/GC
<b>Type de caractérisation</b>	DPV CV	SWV TEM	UV-visible SWV	SWV X-ray	Raman FTIR
<b>Référence : auteurs - année</b>	Jun Wan et al, Analytical Biochemistry 386 (2009), 256–261	S. C. Fernandes et al., Talanta 79 (2009), 222– 228	K. d.S. Maguerroski et al., Enzyme and Microbial Technology 44 (2009)	D. Brondania et al., Sensors and Actuators B 140	A. H. Keihan et al., Sensors and Actuators B 204

**Tableau II-2 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques de quelques biocapteurs à base de liquides ioniques.

## **II.9. Applications des biocapteurs :**

Les domaines couverts par les applications de biocapteurs sont nombreux ; y compris le domaine médical en milieu hospitalier ou à domicile ; l'activité industrielle, notamment dans le secteur agro-alimentaire, pour contrôler les processus de production ; le domaine environnemental et autres... Nous avons vu l'importance de ces trois principaux domaines mentionnés, nous avons donc préféré en parler avec quelques explications et détails, que nous énumérerons ci-dessous.

### **II.9.a. Le domaine environnemental :**

La question de l'organisation de nos affaires et de l'amélioration de nos conditions de vie nous oblige aujourd'hui, en premier lieu, à être pleinement conscients de toutes les problématiques liées à notre environnement, et donc à une connaissance précise des différentes relations qui relient leurs composantes et de tous les effets qui s'y produisent, et cela n'est possible que par des méthodes techniques et des mécanismes scientifiques. Les problèmes les plus importants qui hantent tout le monde sont peut-être les phénomènes de la pollution environnementale et les changements climatiques inhabituels. Pour faire face à ces problèmes, des spécialistes cherchent et développent des méthodes d'étude et des techniques d'analyse. Les techniques d'analyse chimique traditionnelles, même si elles sont très précises et malgré qu'elles nécessitent des coûts importants en termes matériels et humains, manquent de certains avantages par rapport aux biocapteurs.

Ces dispositifs ont permis de résoudre de nombreux problèmes environnementaux en raison de leur flexibilité et de leur facilité d'utilisation, car ils peuvent fonctionner avec des échantillons prélevés directement sur le milieu naturel. Cela rend par exemple la détection de la présence de polluants facile et en temps réel, ainsi que l'obtention d'informations en continu. En effet, les biocapteurs sont généralement très sensibles, ils peuvent donc détecter de très faibles concentrations de toxique, et différents types d'entre eux ont été développés afin de détecter les pesticides[90].

Des capteurs à cellules entières généralement basés sur la mesure de l'activité photosynthétique de cellules d'algues perturbées en présence d'herbicides sont apparus auparavant. Il y a également eu des études sur les variations de la consommation d'oxygène ou de la production du dioxyde de carbone lors de la photosynthèse pour détecter la présence d'herbicides [91-93].

Pour la détection de métaux lourds, des enzymes purifiées ont permis la mise au point de biocapteurs adaptés pour la détection de ces éléments, notamment l'uréase[94], [95] et la phosphatase alcaline [96], [97]. Les biocapteurs optiques, à leur tour, ont donné des résultats intéressants dans ce domaine, en raison de leur haut niveau de détection des métaux lourds ainsi que des résidus de pesticides [95].

### **II.9.b. Le domaine agro-alimentaire :**

Les applications des biocapteurs sont multiples dans l'industrie alimentaire, grâce à leur sensibilité aux produits biologiques. Pour le dépistage du dosage des ingrédients, des additifs alimentaires, des contaminants ou des toxines, les biocapteurs sont un outil approprié. L'utilisation de l'électrode de glucose permet de déterminer la fraîcheur de la viande par la consommation du sucre par les microbes présents à la surface [97]. Aussi, on peut obtenir une indication de l'état de fraîcheur du poisson en utilisant un capteur sensible à l'hypoxanthine, à la lysine et à l'inosine 5 monophosphate [98], [99].

Actuellement, parmi ce qui est devenu nécessaire pour prêter attention à la santé publique mondiale, en premier lieu, est d'assurer la sécurité alimentaire, ce qui a rendu la recherche de méthodes de détection efficaces d'une grande importance, et donc le développement de nouveaux biocapteurs, qui a considérablement accéléré le progrès des tests de sécurité sanitaire des aliments.

Récemment, des mécanismes et des développements ont été effectués concernant les biocapteurs à base de nanozymes tels que les biocapteurs colorimétriques, les biocapteurs de fluorescence, les biocapteurs chimioluminescents, les biocapteurs électrochimiques, les biocapteurs à base de SERS et d'autres biocapteurs. Grâce à ces derniers dispositifs, des applications étonnantes ont été

obtenues dans la détection de nombreux contaminants alimentaires, parmi lesquelles : les mycotoxines, les antibiotiques, les pesticides, les agents pathogènes, l'adultération intentionnelle, les ions métalliques, et... [100]. Ici aussi, les biocapteurs optiques ont les propriétés du plus haut calibre pour l'analyse des substances toxiques et la surveillance de l'hygiène de l'ensemble du système alimentaire [101].

### **II.9.c. Le domaine médical et biomédical :**

Le développement des biocapteurs suscite une attention considérable dans les domaines de la biomédecine et de la santé en raison de leur large utilisation dans la médecine et les soins cliniques. Ces dispositifs ont été utilisés pour la détection de maladies, le diagnostic, le traitement, la surveillance de la santé des patients et la gestion de la santé humaine. Ils se sont également imposés comme l'avenir des outils utilisés en soins cardiaques.

Les développements récents dans les biocapteurs qui ont été étudiés de manière intensive pour les applications médicales et biomédicales concernent les biocapteurs biorésorbables, les biocapteurs flexibles et portables, les biocapteurs électrochimiques, les biocapteurs enzymatiques, les biocapteurs FET, les biocapteurs à oxyde métallique, les biocapteurs micro-fluidiques, les biocapteurs plasmoniques et les biocapteurs organiques polymères [11].

Dans le même domaine, les capteurs enzymatiques sont encore plus utilisés jusqu'à présent, en raison de la spécificité du dosage et de la facilité de mise en œuvre. Les enzymes et les transducteurs correspondants sont aussi disponibles en général dans le commerce. Dans le domaine médical, c'est l'électrode à glucose oxydase qui retient l'attention, à cause de l'intérêt qu'elle présente pour le dosage du glucose dans le sang et dans l'urine pour le diagnostic du diabète. Outre l'électrode de glucose, d'autres biocapteurs sont capables de doser les métabolites en milieu biologique : l'électrode d'urée et de créatinine permet le contrôle de la fonction rénale, l'électrode de cholestérol pour le dépistage et la prévention de l'artériosclérose, l'électrode d'acétylcholine pour le suivi du neurotransmetteur en relation avec la transmission

chimique au niveau des synapses et l'électrode de lactate pour l'évaluation de l'effort musculaire [102].

Les biocapteurs peuvent également être utilisés pour la reconnaissance de micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les virus. Les innovations récentes dans le domaine de la biologie moléculaire ont également alimenté la croissance du marché mondial des biocapteurs [11].

À ce jour, différents biocapteurs ont longtemps été étudiés dans le cadre d'une solution en tant que nouvelle génération. Parmi leurs homologues, les biocapteurs optiques ont de bonnes performances dans l'analyse des médicaments et des agents pathogènes [101].

Il n'est pas étonnant que le futur proche des biocapteurs soit prometteur, car ils peuvent être utilisés pour détecter les maladies mortelles associées aux parties clés du corps humain telles que le cœur, le cerveau, les poumons et les reins. On s'attend à ce que les biocapteurs jouent un rôle énorme à l'avenir pour détecter les agents pathogènes et les microbes comme le VIH et le COVID-19 [11].

### **II.10. Conclusion :**

Les biocapteurs sont des équipements de mesure qui se sont avérés efficaces et attractifs dans les domaines dans lesquels ils sont utilisés. Outre ce que nous avons évoqué précédemment, ces instrumentations peuvent être plus adaptées à un large éventail d'applications, comme dans la défense, le sport, le commerce et la recherche.

À mesure que les techniques de traitement du signal deviennent mieux précises et plus rapides, les possibilités de résoudre divers problèmes analytiques sont désormais possibles et utiles ; Par conséquent, à l'heure actuelle, le fonctionnement des biocapteurs est bien facilité et leurs performances sont grandement améliorées.

Donc, ces dispositifs se caractérisent par leur validité, leur faisabilité et leur acceptabilité d'utilisation ; ils sont également légers, faciles à porter, relativement peu coûteux et ressemblent à des traqueurs d'activité commerciaux.

Tous les avantages que nous avons mentionnés et d'autres ont accru l'intérêt pour les biocapteurs. Et même à l'avenir, les améliorations et la multiplication des avantages resteront un défi et une course mondiale.

Dans ce travail, nous avons voulu être dans le même cadre à travers une étude de certains modèles de biocapteurs à base de liquides ioniques, et nous chercherons ensuite à donner une perception de l'emploi d'un nouveau produit que nous avons synthétisé, dans la conception des biocapteurs, en vue d'apporter une valeur ajoutée sur le sujet.

**Références bibliographiques :**

- [1] H. Jarrar, *Bioélectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles*, Thèse, (2011).
- [2] L.C. Clark, Monitoring and control of blood and tissue O<sub>2</sub> tensions. *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 2 (1956), 41-48.
- [3] L.C. Clark; C. Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 102, (1962), 29-45.
- [4] S.J. Updike, G.P. Hicks, The enzyme electrode, *Nature*, 214, (1967), 986-988.
- [5] G. G. Guilbault, J. G. Montalvo, *J. Am. Chem. Soc.* 91, (1969), 2164.
- [6] T.T. Nguyen Boisse, *Microbiocapteurs conductimétriques utilisant des oxydoreductases - de la conception à l'application à l'environnement et l'agroalimentaire*, Thèse, (2013).
- [7] C. Diviès, *Ann. Microbiol.* 126, (1975), 175.
- [8] A. H. Clemens, P. H. Chang, R. W. Myers, *Journ. Annu. Diabetol. Hôtel-Dieu*, (1976), 269.
- [9] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. Allen, O. Hill, *Anal. Chem.* 56, (1984), 667.
- [10] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lunström, *Sens. Actuators*, 4, (1983), 299.
- [11] P. Mohankumar, J. Ajayan, T. Mohanraj, R. Yasodharan ; Recent developments in biosensors for healthcare and biomedical applications : A review. *Measurement* 167 (2021) 108293.
- [12] E. A. H. Hall, *Biosensors*, Open University Press, Buckingham, (1990).
- [13] PAC, 1992, 64, 143 (Glossary for chemists of terms used in biotechnology) IUPAC Recommendations (1992), 148.
- [14] C.T. Minh, *Les biocapteurs. Principes, construction et applications*. Paris, Masson. (1991).
- [15] M. Marrakchi, *Développement et optimisation de biocapteurs à base de biomolécules et de micro-organismes sur microélectrodes interdigitées*. Thèse, (2006).
- [16] S. Ravikumar, I. Ganesh, I-K. Yoo, S.H. Hong, Construction of a bacterial biosensor for zinc and copper and its application to the development of multifunctional heavy metal adsorption bacteria. *Process Biochem.* 47, (2012), 758-765.
- [17] L. Su, W. Jia, C. Hou, Y. Lei, Microbial biosensors: A review. *Biosens. Bioelectron.* 26, (2011), 1788-1799.
- [18] E. Eltzov, R. S. Marks, Whole-cell aquatic biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 400, (2011), 895-913.
- [19] H. J. Shin, Genetically engineered microbial biosensors for in situ monitoring of environmental pollution. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89, (2011), 867-877.
- [20] a) National Institute of Allergy and Infectious Diseases (NIAID, 2013). b) J. A. Shapiro, Scanning electron microscope study of *Pseudomonas putida* colonies, *Journal of Bacteriology*

- (1985) 164 (3), 1171-1181. c) M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker, Brock Biology of Microorganisms. Royaume-Uni: Prentice Hall/Pearson Education (2003).
- [21] M. Campàs, R. Carpentier, R. Rouillon, Plant tissue-and photosynthesis-based biosensors. *Biotechnol. Adv.* 26, (2008), 370-378.
- [22] F. Wu, Y. Huang, C. Huang, Chemiluminescence biosensor system for lactic acid using natural animal tissue as recognition element. *Biosens. Bioelectron.* 21, (2005), 518-522.
- [23] B. McCarney, I.M. Traynor, T.L. Fodey, S.R.H. Crooks, C.T. Elliott, Surface plasmon resonance biosensor screening of poultry liver and eggs for nicarbazin residues. *Analytica Chimica Acta.* 483, (2003), 165-169.
- [24] M. Campàs, B. Prieto-Simón, J-L. Marty, A review of the use of genetically engineered enzymes in electrochemical biosensors. *Semin. Cell. Dev. Biol.* 20, (2009), 3-9.
- [25] M.J. Schöning, P. Schroth, S. Schütz, The use of insect chemreceptors for the assembly of biosensors based on semiconductor field-effect transistors. *Electroanalysis.* 12, (2000), 645-652.
- [26] B.K. Kim, J. Li, J.-E. Im, K.-S. Ahn, T. S. Park, S. I. Cho, Y.-R. Kim, W.-Y. Lee, Impedometric estrogen biosensor based on estrogen receptor alpha-immobilized gold electrode. *J. Electroanal. Chem.* 671, (2012), 106-111.
- [27] L. Du, C. Wu, Q. Liu, L. Huang, P. Wang, Recent advances in olfactory receptor-based biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 42, (2013), 570-580.
- [28] X. Zeng, Z. Shen, R. Mernaugh, Recombinant antibodies and their use in biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, (2012), 3027-3038.
- [29] F. Ricci, G. Adornetto, G. Palleschi, A review of experimental aspects of electrochemical immunosensors. *Electrochim. Acta.* 84, (2012), 74-83.
- [30] M.I. Prodromidis, Impedimetric immunosensors - A review. *Electrochim. Acta.* 55, (2010), 4227-4233.
- [31] P.J. Conroy, S. Hearty, P. Leonard, R.J. O'Kennedy, Antibody production, design and use for biosensor-based applications. *Semin. Cell. Dev. Biol.* 20, (2009), 10-26.
- [32] J.P. Tosar, G. Branäs, J. Laíz, Electrochemical DNA hybridization sensors applied to real and complex biological samples. *Biosens. Bioelectron.* 26, (2010), 1205-1217.
- [33] M. Mehrvar, M. Abidi, Recent Developments, characteristics, and potential applications of electrochemical biosensors, *Analytical sciences*, 20, (2004), 1113-1126.
- [34] E. Palecek, M. Fojta, DNA hybridisation and damage, *Analytical chemistry*, 2, (2001), 75.
- [35] M. Tichoniuk, D. Gwiazdowska, M. Ligaj, M. Filipiak, Electrochemical detection of foodborne pathogen *Aeromonas hydrophila* by DNA hybridization biosensor. *Biosens. Bioelectron.* 26, (2010), 1618-1623.

- [36] A.A. Ensafi, M. Taei, H.R. Rahmani, T. Khayamian, Sensitive DNA impedance biosensor for detection of cancer, chronic lymphocytic leukemia, based on gold nanoparticles/gold modified electrode. *Electrochim. Acta.* 56, (2011), 8176-8183.
- [37] A.M. Nowicka, A. Kowalczyk, Z. Stojek, M. Hepel, Nanogravimetric and voltammetric DNA-hybridization biosensors for studies of DNA damage by common toxicants and pollutants. *Biophys. Chem.* 146, (2010), 42-53.
- [38] Zhang, S.; Wright, G.; Yang, Y. Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosens. Bioelectron.* 2000, 15, 273-282.
- [39] Hierlemann, A.; Brand, O.; Hagleitner, C.; Baltes H., Microfabrication Techniques for Chemical/Biosensors. *Proc. IEEE* 2003, 91, 839-863.
- [40] G.N.M. Ferreira, A.C. Da-Silva, B. Tome, Acoustic wave biosensors: physical models and biological applications of quartz crystal microbalance. *Trends Biotechnol.* 27, (2009), 689-697.
- [41] B. Becker, M.A. Cooper, A survey of the 2006–2009 quartz crystal microbalance biosensor literature. *J. Mol. Recognit.* 24, (2011), 754-787.
- [42] M. Yakovleva, S. Bhand, B. Danielsson, The enzyme thermistor - A realistic biosensor concept. A critical review. *Anal. Chim. Acta.* 766, (2012), 1-12.
- [43] S. Vermeir, B. M. Nicola, P. Verboven, P. V. Gerwen, B. Baeten, L. Hoflack; V. Vulsteke, J. Lammertyn, Microplate Differential Calorimetric Biosensor for Ascorbic Acid Analysis in Food and Pharmaceuticals. *Anal. Chem.* 79, (2007), 6119-6127.
- [44] Lagarde, F.; Jaffrezic-Renault, N., Cell-based electrochemical biosensors for water quality assessment. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 400, 947-964.
- [45] Yanez-Sedeno, P.; Riu, J.; Pingarron, J.M.; Rius, F.X. Electrochemical sensing based on carbon nanotubes. *Trends Anal. Chem. TrAC* 2010, 29, 939-953.
- [46] Ronkainen, N.J.; Halsall, H.B.; Heineman, W.R., Electrochemical biosensors. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1747-1763.
- [47] Grieshaber, D.; MacKenzie, R.; Vörös, J.; Reimhult, E. Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures. *Sensors* 2008, 8, 1400-1458.
- [48] D.R. Thévenot, K.Toth, R.A. Durst, G.S.Wilson, Electrochemical biosensors : recommended definitions and classification, *Biosensors and Bioelectronics*, 16, (2001), 121-131.
- [49] A. A. Karyakin, O. A. Bobrova, L. V. Lukachova and E. E. Karyakina, Potentiometric biosensors based on polyaniline semiconductor films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 33, (1996) 34-38.
- [50] Ispas, C.R.; Crivat, G.; Andreescu, S., Review: Recent developments in enzyme-based biosensors for biomedical analysis. *Anal. Lett.* 2012, 45, 168- 86.
- [51] Bratov, A.; Abramova, N.; Ipatov, A. Recent trends in potentiometric sensor arrays - A review. *Anal. Chim. Acta* 2010, 678, 149-159.

- [52] Gupta, V.K.; Nayak, A.; Agarwal, S.; Singhal, B., Recent advances on potentiometric membrane sensors for pharmaceutical analysis. *Comb. Chem. Hight. T. Scr.* 2011, 14, 284-302.
- [53] Arora, P.; Sindhu, A.; Dilbaghi, N.; Chaudhury, A., Biosensors as innovative tools for the detection of food borne pathogens. *Biosens. Bioelectron.* 2011, 28, 1-12.
- [54] U. Harborn, B. Xie, R. Venkatesh and B. Danielsson, Evaluation of a miniaturized thermal biosensor for the determination of glucose in whole blood. *ClinicaChimicaActa* 267, (1997) 225-237.
- [55] Ghosh, G.; Bachas, L.G.; Anderson, K.W. Biosensor incorporating cell barrier architectures on ion selective electrodes for early screening of cancer. *Anal. Bioanal. Chem* 2008, 391, 2783-2791.
- [56] Wang, J., Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: a review. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999, 19, 47-53.
- [57] Chaubey, A.; Malhotra, B.D., Review: Mediated biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 2002, 17, 441-456.
- [58] Q. Chi, and S. Dong, Amperometric biosensors based on the immobilization of oxidases in a Prussian blue film by electrochemical codeposition. *AnalyticaChimicaActa* 310, (1995) 429-436.
- [59] S. Wolfgang, Electron-transfer pathways in amperometric biosensors. Ferrocene- modified enzymes entrapped in conducting-polymer layers. *Biosensors and Bioelectronics* 10 (1995) 181-193.
- [60] Z.B. Zhang, S.J. Yuan, X.L. Zhu, K.G. Neoh, E.T. Kang, Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared via successive surface-initiated atom-transfer radical polymerization. *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2010) 1102-1108.
- [61] Phuong, D.T.; Mai, A.T.; Tran, Q.H.; Le, A.-T.; Nguyen, V.H., Facile preparation of a DNA sensor for rapid herpes virus detection. *Mater. Sci. Eng., C* 2010, 30, 1145-1150.
- [62] Jaffrezic-Renault, N.; Dzyadevych, S.V., Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring. *Sensors* 2008, 8, 2569-2588.
- [63] Hnaïen, M.; Hassen, W.M.; Abdelghani, A.; Fournier-Wirth, C.; Coste, J.; Bessueille, F.; Leonard, D.; Jaffrezic-Renault N., A conductometric immunosensor based on functionalized magnetite nanoparticles for *E. coli* detection. *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 1152-1154.
- [64] Liu, H.; Yang, Y.; Chen, P.; Zhong, Z., Enhanced conductometric immunoassay for hepatitis B surface antigen using double-codified nanogold particles as labels. *Biochem. Eng. J* 2009, 45, 107-112.
- [65] Hleli, S, Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique des propriétés électriques d'une monocouche mixte auto-assemblée pour application : biocapteur, in Conférence des jeunes chercheurs, Montpellier, France. 2005.

- [66] Hou. Y, Helali. S, Zhang A., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Minic J., Gorjankina T., Persuy M.A., Pajot-Augy E., Salesse R., al., « Immobilization of rhodopsin on a self-assembled multilayer and its specific detection by electrochemical impedance spectroscopy », *Biosensors and Bioelectronics*, 21(7) :1393-1402. 2006.
- [67] Hleli S., Martelet C., Abdelghani A., Bessueille F., Errachid A., Samitier J., Hays H., Millner P., Burais N., Jaffrezic-Renault N., « An immunosensor for haemoglobin based on impedimetric properties of a new mixed self-assembled monolayer », *Materials Science and Engineering : C*, 26(2-3) :322-327. Mars 2006.
- [68] Hleli. S, Martelet C., Abdelghani A., Burais N., Jaffrezic-Renault N., « Atrazine analysis using an impedimetric immunosensor based on mixed biotinylated self-assembled monolayer », *Sensors and Actuators B : Chemical* , 113(2) :711-717. Février 2006.
- [69] Hou Y., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Zhang A., Minic-Vidic J., Gorjankina T., Persuy M.A., Pajot-Augy E., Salesse R., Akimov V., al., « A novel detection strategy for odorant molecules based on controlled bioengineering of rat olfactory receptor I7 », *Biosensors and Bioelectronics*, 22 :1393-1402. 2007.
- [70] Lee, J.A.; Hwang S.; Kwak, J.; Park, S. I.; Lee, S. S.; Lee, K.-C., An electrochemical impedance biosensor with aptamer-modified pyrolyzed carbon electrode for label-free protein detection. *Sens. Actuators B* 2008, 129, 372-379.
- [71] D. M. Jenkins and M. J. Delwiche, Adaptation of a manometric biosensor to measure glucose and lactose. *Biosensors and Bioelectronics* 18, (2003) 101-107.
- [72] H. Anderson, M. Jönsson, L. Vestling, U. Lindberg, T. Aastrup, Quartz crystal microbalance sensor design. I. Experimental study of sensor response and performance. *Sensors and Actuators B* 123 (2007) 27-34.
- [73] K. Ramanathan, B. Danielsson, Principles and applications of thermal biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 2001, 16, 417-423.
- [74] X. Fan, I. M. White, S. I. Shopova, H. Zhu, J.D. Suter, Y. Sun, Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review. *Anal. Chim. Acta* 2008, 620, 8-26.
- [75] M.N. Velasco-Garcia, Optical biosensors for probing at the cellular level: A review of recent progress and future prospects. *Semin. Cell. Dev. Biol.* 2009, 20, 27-33.
- [76] J. Abdullah, M. Ahmad, L. Heng, N. Karuppiah, H. Sidek, An Optical Biosensor based on Immobilization of Laccase and MBTH in Stacked Films for the Detection of Catechol. *Sensors* 7 (2007) 2238-2250.
- [77] F. Lagarde, N. Jaffrezic-Renault (2010), *Techniques émergentes d'analyse de l'eau utilisant du matériel biologique.*
- [78] Bosch, M.E.; Sánchez, A.J.R.; Rojas, F.S.; Ojeda, C.B., Recent development in optical fiber biosensors *Sensors* 2007, 7, 797-859.

- [79] Wang, X.-D. Wolfbeis, O.S., Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2008–2012). *Anal. Chem.* 2013, 85, 487 - 508.
- [80] Nguyen-Ngoc, H.; Tran-Minh, C., Fluorescent biosensor using whole cells in an inorganic translucent matrix. *Anal. Chim. Acta* 2007, 583, 161-165.
- [81] Dupont, D. Applications des biocapteurs : du contrôle des aliments à la recherche de vie sur Mars. *Technique de l'Ingénieur.*
- [82] Li, M.; Li, R.; Li, C.M.; Wu, N., Electrochemical and optical biosensors based on nanomaterials and nanostructures: A Review. *Front. Biosci.* 2011, 3, 1308-1331.
- [83] Bedford, E.E.; Spadavecchia, J.; Pradier, C.-M.; Gu, F.X., Surface plasmon resonance biosensors Incorporating Gold Nanoparticles. *Macromol. Biosci.* 2012, 12, 724-739.
- [84] Sípová, H.; Homola, J., Surface plasmon resonance sensing of nucleic acids: A review. *Anal. Chim. Acta* 2013, 773, 9-23.
- [85] Cagnin, S.; Caraballo, M.; Guiducci, C.; Martini, P; Ross, M.; SantaAna, M.; Danley, D.; West, T.; Lanfranchi, G., Overview of electrochemical DNA Biosensors: new approaches to detect the expression of life. *Sensors* 2009, 9, 3122-3148.
- [86] Qureshi, A.; Gurbuz, Y.; Niazi, J.H., Biosensors for cardiac biomarkers detection: A review. *Sens. Actuators, B* 2012, 171 - 172, 62-76.
- [87] Breault-Turcot, J.; Masson, J.-F., Nanostructured substrates for portable and miniature SPR biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012, 403, 1477-1484.
- [88] Wijaya, E.; Lenaerts, C.; Maricot, S.; Hastanin, J.; Habraken, S.; Vilcot, J.-P.; Boukherroub, R.; Szunerits, S., Surface plasmon resonance-based biosensors: From the development of different SPR structures to novel surface functionalization strategies. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2011, 15, 208-224.
- [89] L. Fertier, M. Cretin, M. Rolland, J.-O. Durand, L. Raehm, R. Desmet, O. Melnyk, C. Zimmermann, C. Déjous, D. Rebière, Love wave immunosensor for antibody recognition using an innovative semicarbazide surface functionalization. *Sensors and Actuators B: Chemical* 140 (2009) 616-622.
- [90] M. J. Dennison, A.P.F. Turner, *Biotechnology Advances*, 13, (1995), 1.
- [91] D. Schubnell, M. Lehmann, W. Baumann, and al, *Biosensors and Bioelectronics*, 14, (1999), 465.
- [92] L. Campanella, F. Cubadda, M. P. Sammartino, and al, *Water Resources*, 35, (2000), 69.
- [93] P. Pandard, P. Vasseur, D. M. Rawson, *Water Resources*, 27, (1993), 427.
- [94] G. A. Zhylyak, S. V. Dzyadevych, Y. I. Korpan, and al, *Sensors and Actuators B*, 24-25, (1995), 145.
- [95] C. H. Tsai, R. A. Doong, H. C. Chiang, and al, *Analytica Chimica Acta*, 481, (2003), 75.
- [96] J. Marcos, A. Townshend, *Analytica Chimica Acta*, 299, (1994), 129.

- [97] S. Kamtekar, R. Pande, M. S. Ayyagari, and al, *Materials Science and Engineering*, 3, (1995).
- [98] I. Karube, H. Matsuoka, S. Suzuki, E. Watanabe, K. Toyama, *J. Agric. Food Chem*, 32, (1984), 314.
- [99] E. Watanabe, H. Endo, K. Toyama, *Appl. Microb. Biotechnol*, 29, (1988), 341.
- [100] Xianlong Zhang, Di Wu, Xuxia Zhou, Yanxin Yu, Jichao Liu, Na Hu, Honglun Wang, Guoliang Li, Yongning Wu ; Progrès récents dans la construction de biocapteurs à base de nanozymes et leurs applications aux tests de sécurité alimentaire. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (Volume 121, Décembre 2019 , 115668).
- [101] Outils avancés d'analyse des aliments ; Biocapteurs et nanotechnologie 2021, pages 147 à 165; Chapitre 8 - Biocapteurs optiques basés sur la nanotechnologie pour les applications alimentaires.
- [102] M. Mascini, G. Palleschi, *Selective Electrode Reviews*, 11, (1989), 191.

## **Chapitre III**

---

# **Aperçu de l'analyse des données**

### **III.1. Introduction :**

La recherche scientifique est un processus complexe qui nécessite un enrôlement d'outils théoriques et de techniques expérimentales pour obtenir des résultats exacts et fiables. Les différentes approches analytiques et statistiques, ainsi que les processus d'exploration et d'expérimentation, sont inévitablement considérés autant que des étapes indispensables pour atteindre les finalités de tout domaine scientifique.

La critique et l'analyse sont des paliers essentiels pour la compréhension et le développement et constituent des clés de créativité dans divers domaines de la science. La même importance procédurale s'applique à ces étapes fondamentales qui assurent l'harmonie et l'intégration dans les efforts et les objectifs, garantissant en fin de compte que les recherches scientifiques sont rigoureuses, reproductibles et utiles pour l'avancement des connaissances.

Les sciences de la matière sont un domaine interdisciplinaire qui combine la physique, la chimie, la biologie, etc... les tâches de modélisation et de simulation ont constamment évolué, offrant des moyens novateurs et puissants pour l'exploration et l'innovation dans ces branches. Grâce aux mutations hardis et féconds dans les méthodes théoriques et computationnelles, la modélisation et la simulation continuent de jouer leur rôle central dans la découverte de matériaux, le développement des dispositifs et l'amélioration des technologies existantes.

À leur tour, les méthodes statistiques peuvent être montrées en fonction de la cible. Les statistiques classiques sont utilisées soit pour explorer les données et déterminer la signification des résultats (statistique exploratoire nommée), soit pour analyser les manipulations expérimentales et prédire les comportements. La statistique exploratoire s'appuie sur des techniques descriptives et graphiques. Elle est généralement décrite par des statistiques descriptives qui comprennent des méthodes exploratoires simples, à une ou deux dimensions (moyenne, moments, quantiles, variance, corrélation, ...) et des statistiques exploratoires multidimensionnelles.

Les outils et techniques évoqués précédemment sont souvent combinés et adaptés aux besoins spécifiques de chaque domaine de recherche, permettant une exploration approfondie et précieuse des questions scientifiques posées.

Concernant notre thèse, compte tenu du nombre et de la nature des données requises, il est plus approprié de les analyser à l'aide de statistiques exploratoires multidimensionnelles. Et dans le cadre de notre thématique aussi, nous avons accompli le nécessaire à travers une phase purement appliquée. Par conséquent, nous explorerons ci-après certains de ces outils et techniques qui se sont avérés très utiles pour mener à bien notre étude.

A cet égard, nous avons employé une approche théorique et des techniques expérimentales afin de naviguer à travers le flux massif d'informations et pour exploiter les complexités des données spectroscopiques.

La méthode APC (Analyse par Composantes Principales) a été une fenêtre principale pour visualiser et interpréter nos données. Tandis que des techniques de caractérisation telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Spectroscopie (Raman) ont enrichi notre compréhension en révélant des détails moléculaires précis.

Cet outil analytique choisi et ces techniques de caractérisation citées, chacun à sa manière, ont été les piliers qui nous ont soutenus et façonné les découvertes présentées dans cette thèse.

Le présent chapitre est organisé en deux parties ; dans la première nous passerons d'abord en revue les méthodes théoriques d'analyse des données, en commençant tout d'abord par une discussion des principes de l'ACP. Quant à la partie restante, nous l'avons consacré à décrire tout ce qui concerne les techniques de caractérisation modernes les plus pertinentes.

### **III.2. Outils théoriques :**

Les outils théoriques jouent un rôle essentiel dans la recherche scientifique, car ils fournissent le cadre nécessaire pour analyser et interpréter les données de manière précise et fiable. Dans de nombreuses études, dont celles-ci, l'analyse des données a été un acte inestimable, permettant d'obtenir des informations approfondies et de tirer des conclusions éclairées sur le sujet de recherche.

L'analyse des données est la première étape cruciale de tout processus de recherche. Elle consiste à faire un sondage, examiner, transformer et modéliser des données dans le but de découvrir des informations utiles, d'informer les conclusions et de soutenir la prise de décision. Dans notre étude, nous avons utilisé quelques méthodes d'analyse des données pour garantir la précision et la pertinence de nos résultats.

L'importance de cette étape ne peut être sous-estimée, car une analyse incorrecte ou incomplète peut conduire à des conclusions erronées, ce qui peut avoir des conséquences graves, surtout dans des domaines sensibles comme la médecine ou l'ingénierie. Par conséquent, il est nécessaire de suivre une méthodologie rigoureuse et de s'appuyer sur des outils éprouvés pour l'analyse des données dans tout projet scientifique.

#### **III.2.a. Analyse en composante principale (ACP) :**

##### **III.2.a.i. Définition :**

L'analyse en composantes principales (ACP) en anglais (PCA : Principal Components Analysis) est une technique descriptive dont l'utilisation remonte au début du siècle dernier pour l'analyse des données et étudier la relation entre les variables, à l'exclusion a priori de toute structure.

Cette technique est particulièrement utile pour explorer et visualiser des données multivariées complexes et pour simplifier les modèles prédictifs en réduisant le nombre de variables [1].

L'Analyse en Composante Principale (ACP) est l'une des méthodes d'analyse multivariée les plus couramment utilisées. Elle permet de réduire la dimensionnalité d'un ensemble de données tout en conservant le maximum d'informations.

### **III.2.a.ii. Principe de l'ACP :**

L'objet d'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre les observations multivariées pour obtenir une description ou une représentation compacte de celles-ci (variables). Son utilisation a été limitée à une donnée de projection sur différents axes de facteurs.

L'ACP transforme les variables originales en un nouvel ensemble de variables, appelées composantes principales, qui sont orthogonales entre elles et qui reflètent la structure de variance des données. Les composantes principales sont ordonnées de telle sorte que la première composante principale (CP1) capture la plus grande part de la variance totale des données, la deuxième composante principale (CP2) capture la plus grande part de la variance restante, et ainsi de suite [2].

L'identification des principales sources de variation des données grâce à l'emploi de l'ACP permet de visualiser les relations entre les variables et de déterminer les patterns ou tendances clés. Son utilisation facilite également la comparaison des échantillons et la détection des anomalies ou des valeurs aberrantes.

L'ACP est une technique de projection orthogonale linéaire qui projette des observations multivariées représentées dans un sous-espace  $m$ -dimensionnel ( $m$  étant le nombre de variables observées) dans un sous-espace de dimension inférieure, disons  $n$  (tel que  $n < m$ ) maximisant les projections variables.

Cette méthode a connu des développements modernes et a montré une grande efficacité dans diverses applications statistiques, notamment la minimisation des erreurs [3].

### **III.2.a.iii. Étapes de l'ACP :**

Grâce à des calculs, une estimation des paramètres du modèle ACP est obtenue, mais pour déterminer la structure du modèle, il suffit de déterminer le nombre de

composants retenus dans le modèle. Et quel que soit le modèle, les principales étapes de la procédure sont généralement les suivantes :

➤ **Première étape :**

Standardisation des données (c'est-à-dire les données doivent être centrées et réduites) pour que chaque variable ait une moyenne de zéro et une variance de un. Cette étape est cruciale si les variables originales ont des échelles différentes [4].

➤ **Deuxième étape :**

Ici, la matrice de corrélation des données standardisées est calculée. Elle décrit les relations (covariances) entre les variables [4].

➤ **Troisième étape :**

Où les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de covariance sont calculés. Les valeurs propres indiquent la quantité de variance expliquée par chaque composante principale, tandis que les vecteurs propres (ou axes principaux) définissent les directions des composantes principales dans l'espace des données [5].

➤ **Quatrième étape :**

Les données originales sont projetées sur les vecteurs propres pour obtenir les nouvelles variables, autrement dit la formation des composantes principales [5].

**III.2.a.iv. Applications de l'ACP :**

Bien que l'ACP présente certaines limites liées à la linéarité, à la sensibilité aux outliers et à l'interprétabilité ; Mais il reste quand même un outil primordial pour l'analyse des données, permettant de simplifier des ensembles de données complexes tout en conservant leur structure intrinsèque.

Par conséquent, il est juste de dire que cette technique peut être appliquée pour modéliser les relations entre les différentes variables qui représentent le comportement de n'importe quel processus. Elle est donc utilisée dans de nombreux domaines, y compris ceux listés ci-dessous :

- **L'analyse d'images :** Pour réduire la dimensionnalité des données d'image

tout en préservant les caractéristiques essentielles [1].

- **Bioinformatique** : Pour analyser des données génomiques complexes [2].
- **Finance** : Pour réduire le nombre de variables dans les modèles de risque et de prévision [1].
- **Marketing** : Pour segmenter les clients sur la base de plusieurs critères comportementaux [1].

### **III.2.b. Modélisation :**

#### **III.2.b.i. Définition :**

La modélisation est le processus de création d'une représentation simplifiée et abstraite d'un système réel ou hypothétique afin de simuler des phénomènes et prévoir les résultats expérimentaux.

Cette représentation, qu'elle soit concrète ou immatérielle, est appelée modèle et peut être sous forme de diagrammes, d'équations mathématiques, de programmes informatiques ou de tout autre type de formalisme, qui est destiné à simplifier les aspects complexes du système réel pour se concentrer sur les éléments essentiels.

La modélisation permet de tester des hypothèses, d'explorer des scénarios différents et d'optimiser des processus sans interagir directement avec le système réel[6].

Elle peut aussi être simplement définie comme l'une de techniques puissantes utilisées pour comprendre, analyser et prédire le comportement de systèmes complexes dans divers domaines scientifiques.

#### **III.2.b.ii. Types de modélisation :**

Les systèmes peuvent être déterministes ou stochastiques (selon les types d'éléments qui existent dans le système), discrets ou continus (selon la nature du temps et la façon dont l'état du système change par rapport au temps), et statiques ou dynamiques (selon que le système change ou non au fil du temps). Cette catégorisation

des systèmes affecte le type de modélisation [7].

Les modèles, comme les systèmes qu'ils représentent, peuvent être statiques ou dynamiques, discrets ou continus, et déterministes ou stochastiques. De manière générale, on peut distinguer trois types de modèles, qui sont les plus ordinaires :

➤ **Modèle physique :**

Il repose sur la représentation tangible du système étudié en réduisant l'échelle ou en simplifiant certaines fonctionnalités pour faciliter l'étude (comme les répliques réduites de structures ou de mécanismes, les maquettes d'architecture...) [8].

➤ **Modèle mathématique :**

Il est basé sur l'utilisation des expressions et relations mathématiques pour représenter les systèmes ou exprimer les relations entre leurs différentes variables, par exemple en utilisant des équations différentielles pour modéliser des processus dynamiques [9].

➤ **Modèle informatique :**

Où les algorithmes et les programmes sont implémentés dans des logiciels de simulation pour reproduire le comportement d'un système, tels que les modèles de simulation numérique, intelligence artificielle... [10].

**III.2.b.iii. Principe de modélisation :**

En combinant des méthodes théoriques et computationnelles et en utilisant les modèles mathématiques et les simulations numériques comme outils principaux, la modélisation permet d'explorer des analyses détaillées sur les systèmes étudiés.

La modélisation en sciences de la matière est extrêmement importante, car elle implique la création de modèles permettant de comprendre et de prédire le comportement des matériaux à différentes échelles (macroscopique, moléculaire et atomique).

Et dans le même domaine, la modélisation repose sur des fondements théoriques solides issus de la physique et de la chimie. Les modèles théoriques, tels que la mécanique quantique et la thermodynamique statistique, fournissent une base

pour comprendre les interactions à l'échelle atomique et moléculaire.

La mécanique quantique est cruciale pour décrire les propriétés électroniques des matériaux, tandis que la thermodynamique statistique aide à comprendre les transitions de phase et les comportements thermiques [11].

### III.2.b.iv. Applications de de modélisation :

Le tableau suivant résume les méthodes et techniques fréquemment employées dans la mise en œuvre de la modélisation :

Modélisation atomistique et moléculaire [12]		
Approche	Désignation	Fonction
<b>MD : dynamique moléculaire</b>	Simulation du mouvement des atomes et des molécules	Etude de propriétés thermodynamiques et de transport des matériaux
<b>DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	Méthode de calcul quantique	prévision de propriétés électroniques, magnétiques et structurales des matériaux
<b>MC : Monte Carlo</b>	Techniques statistiques	Simulation de comportement des systèmes à l'équilibre thermique
Modélisation à l'échelle mésoscopique [13]		
Approche	Désignation	Fonction
<b>Dynamique des dislocations</b>	Étude du mouvement et de l'interaction des dislocations dans les cristaux	Comprendre la plasticité et la dureté des matériaux
<b>Méthodes de champ de phase</b>	Modélisation de l'évolution des microstructures dans les matériaux	Étude de la croissance des grains ou la formation de phases

Modélisation à l'échelle macroscopique [14]		
Approche	Désignation	Fonction
<b>FEM : méthodes des éléments finis</b>	Technique de calcul numérique (en mécanique et transfert de chaleur)	Résolution des problèmes complexes
<b>Modélisation constitutive</b>	Développement de lois de comportement (élastique, plastique, viscoélastique)	Description de la réponse des matériaux dans différentes conditions de chargement
Multi-échelle et couplage de modèles [15]		
Approche	Désignation	Fonction
<b>Approches multi-échelles</b>	Intégration de modèles à différentes échelles	Obtention d'une compréhension complète des matériaux
<b>Couplage thermomécanique</b>	Modélisation des interactions entre les effets thermiques et mécaniques dans les matériaux	Applications des contraintes et des changements de température des matériaux

**Tableau III-1** : méthodes et techniques de modélisation fréquemment employées en sciences de la matière.

Nous pouvons citer d'autres outils et logiciels courants, notamment :

- **LAMMPS** : logiciel pour la dynamique moléculaire [16].
- **VASP** : programme informatique pour les calculs basés sur la DFT [17].
- **COMSOL Multiphysics** : logiciel de simulation multiphysique [18].
- **ABAQUS, ANSYS** : logiciels pour la méthode des éléments finis [19].

Grâce à ces logiciels et approches et à d'autres similaires, la modélisation conduit à des avancées significatives dans la compréhension de la matière et la découverte de nouveaux matériaux, cela permet en conséquence de réaliser des

applications pratiques dans l'industrie en progressant les processus de fabrication pour optimiser les paramètres et améliorer la qualité des produits finaux.

En énergétique par exemple, elle a été essentielle pour le développement de nouveaux matériaux pour les batteries lithium-ion, permettant de mieux comprendre les processus de diffusion ionique et d'optimiser les performances des matériaux d'électrode [20].

Il convient également de noter que la modélisation est utilisée dans de nombreux domaines, y compris les sciences, l'ingénierie, l'économie, la sociologie, et bien d'autres.

### **III.2.c. Simulation :**

#### **III.2.c.i. Définition :**

C'est un procédé qui consiste à imiter le fonctionnement d'un système particulier à l'aide d'un modèle. Elle vise à étudier le comportement du système sur une période de temps en testant le modèle et en contrôlant les effets des changements.

Une simulation implique généralement la création d'un modèle mathématique ou informatique qui représente les principales caractéristiques du système étudié. Ce modèle est ensuite utilisé pour exécuter des expériences numériques qui permettent d'observer comment le système se comporte sous différentes conditions. Les résultats obtenus grâce à la simulation peuvent fournir des insights précieux sur les dynamiques internes du système, aider à identifier des points critiques, et guider la prise de décisions informée [21].

La simulation est donc une technique essentielle pour évaluer des scénarios hypothétiques et explorer des prédictions, ou pour améliorer des processus et optimiser des systèmes, prenant ainsi des mesures et des actions éclairées dans des environnements complexes et incertains.

### **III.2.c.ii. Étapes de simulation :**

De manière générale, pour procéder une simulation dans tous cas, les étapes suivantes doivent être suivies séquentiellement :

#### **➤ Définition du problème :**

- Identifier les objectifs de la simulation.
- Définir les limites et les contraintes du système à simuler.
- Recueillir des données pertinentes.

#### **➤ Construction du modèle :**

- Choisir le type de modèle approprié (continu, discret, ou hybride).
- Représenter le système sous forme d'équations, d'algorithmes ou de diagrammes.
- Implémenter le modèle dans un logiciel de simulation.

#### **➤ Validation du modèle :**

- Comparer les résultats du modèle avec des données réelles pour vérifier sa précision.
- Ajuster le modèle en fonction des écarts observés entre les résultats simulés et les données réelles.

#### **➤ Exécution de la simulation :**

- Configurer les conditions initiales et les paramètres du modèle.
- Exécuter le modèle pour différentes valeurs des paramètres afin de voir comment le système réagit.

#### **➤ Analyse des résultats :**

- Interpréter les résultats obtenus à partir des simulations.
- Identifier les tendances, les comportements émergents et les points critiques.
- Utiliser les résultats pour prendre des décisions informées.

### **III.2.c.iii. Types de simulation :**

Les types de simulations varient en fonction de l'objectif et de la complexité du système à modéliser [22]. Il existe différents types de simulation dont les plus évidentes sont :

#### **➤ Simulations stochastique :**

Incorpore des éléments de hasard et des variables aléatoires. Les résultats de la simulation peuvent varier à chaque exécution même si les conditions initiales sont identiques (représentation de l'évolution d'une population de bactéries par exemple).

#### **➤ Simulation déterministe :**

Dans laquelle le modèle utilise des valeurs précises et prédéfinies pour les variables d'entrée. Elle produit des résultats prédictibles et reproductibles (lors de la détermination de la position du projectile à l'aide d'équations de mouvement).

#### **➤ Simulation continue :**

Qui est utilisée pour modéliser des systèmes où les variables changent continuellement dans le temps (ex : modélisation de la dynamique des fluides ou des circuits électriques). Elle est souvent basée sur des équations différentielles.

#### **➤ Simulation discrète :**

Utilisée pour modéliser des systèmes où les événements se produisent à des instants distincts et discrets. Elle est basée sur des processus stochastiques ou déterministes (simulation de systèmes de transport ou de processus de production).

#### **➤ Simulation hybride :**

Combine des éléments des simulations continues et discrètes. Elle est utile pour modéliser des systèmes complexes avec des interactions à la fois continues et discrètes (comme les systèmes écologiques).

### **III.2.c.iv. Avantages de simulation :**

Dans diverses disciplines de nombreuses approches de simulation sont appliquées, mais chacune ayant ses propres avantages et certains inconvénients.

Les méthodes *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de prédire les propriétés des matériaux en se basant uniquement sur les principes de la mécanique quantique sans nécessiter de paramètres empiriques. Par exemple, Kohn et Sham [23] ont posé les bases de la DFT, révolutionnant ainsi la manière dont les propriétés électroniques des matériaux sont calculées. Cependant, ces méthodes sont souvent limitées par leur coût computationnel élevé, ce qui les rend impraticables pour les systèmes très grands.

D'autre part, les simulations par dynamique moléculaire (MD) et Monte Carlo (MC) sont largement utilisées pour étudier les propriétés thermodynamiques et de transport des matériaux. Les travaux de Allen et Tildesley [24] fournissent une introduction exhaustive à ces techniques, démontrant leur utilité dans la modélisation de divers phénomènes à l'échelle atomique et moléculaire. Ces méthodes, bien que moins précises que les approches *ab initio*, sont capables de traiter des systèmes beaucoup plus grands sur des échelles de temps plus longues.

L'un des avantages majeurs de la simulation est qu'elle permet une exploration approfondie de scénarios hypothétiques, ce qui est crucial pour la planification stratégique et la gestion des risques. Par exemple, dans le domaine de la gestion de projet, des simulations peuvent être utilisées pour évaluer l'impact potentiel de différentes décisions sur le calendrier, les coûts et la qualité du projet. De cette manière, les décideurs peuvent anticiper les problèmes potentiels et élaborer des stratégies d'atténuation appropriées [25].

En outre, la simulation offre la possibilité de manipuler et de tester des variables dans un environnement contrôlé, sans les coûts ou les risques associés à l'expérimentation sur le système réel. Cela est particulièrement utile dans des domaines où les expériences directes peuvent être dangereuses, coûteuses ou impraticables. Par exemple, les simulations sont largement utilisées dans la formation des pilotes, la

planification urbaine, et la recherche médicale [26].

### **III.2.c.v. Applications de simulation :**

Les simulations trouvent des applications dans de nombreux domaines. En sciences de la matière par exemple, notamment dans le domaine des matériaux pour l'énergie, la simulation permet de concevoir et d'optimiser des matériaux pour les batteries, les cellules solaires et les catalyseurs. Les travaux de Curtarolo et al. [27] sur les matériaux pour l'énergie mettent en lumière l'importance des bases de données de matériaux et des algorithmes de haute performance pour accélérer la découverte de nouveaux matériaux.

Et à propos des applications en biophysique, les simulations de dynamique moléculaire jouent un rôle crucial dans la compréhension des interactions protéine-protéine et protéine-ligand, essentielles pour le développement de nouveaux médicaments. Le célèbre travail de Karplus et Levitt [28], qui a conduit à l'attribution du prix Nobel de chimie en 2013, est un exemple emblématique de l'application des simulations MD pour comprendre les mouvements complexes des protéines.

Dans le même contexte, plusieurs applications pratiques de la simulation peuvent être énumérées, les plus importants sont résumés dans le tableau ci-dessous.

<b>Conception de Matériaux</b>	
<b>Nouveaux Matériaux</b>	<b>Nanotechnologie</b>
<b>développement de nouveaux alliages et polymères</b>	étude des propriétés des nanotubes de carbone
<b>développement de composites avec des propriétés spécifiques</b>	étude des propriétés des nanoparticules

Chimie et Biologie	
les réactions chimiques	Biomolécules
simulation des mécanismes réactionnels	modélisation des protéines et des acides nucléiques
simulation des catalyseurs	modélisation des interactions biomoléculaires
Ingénierie et Industrie	
Automobile et Aérospatiale	Énergie
simulation des performances des matériaux sous contraintes mécaniques	optimisation des matériaux pour les batteries, les cellules solaires, et les réacteurs nucléaires.

**Tableau III-2** : quelques applications pratiques de la simulation.

La simulation est devenue un outil incontournable pour explorer et comprendre les propriétés des matériaux à des échelles atomiques et moléculaires. Elle est donc largement utilisée dans diverses disciplines connexes telles que les nanomatériaux, les matériaux biomédicaux. Parce qu'il s'agit d'un processus crucial qui utilise des modèles informatiques pour comprendre et prédire les propriétés et les comportements des matériaux.

Dans le domaine des nanomatériaux, les simulations ont aidé à révéler les propriétés uniques des nanoparticules et des nanostructures, ouvrant la voie à de nouvelles applications en électronique et en médecine [29].

Les progrès technologiques, notamment dans les domaines de l'informatique et de l'intelligence artificielle, ont considérablement amélioré la capacité à réaliser des simulations complexes et précises. Les logiciels de simulation modernes sont capables

de gérer des modèles sophistiqués et de produire des visualisations détaillées, facilitant ainsi l'analyse et l'interprétation des résultats. Ces outils sont devenus indispensables dans de nombreux secteurs, aidant les chercheurs et les professionnels à comprendre et à maîtriser des systèmes de plus en plus complexes [30].

### **III.3. Techniques expérimentales :**

Les techniques expérimentales sont les méthodes pratiques utilisées, y compris les protocoles intégrés, pour collecter des données et obtenir des résultats empiriques. Ils sont nécessaires pour tester des hypothèses scientifiques et recueillir des informations cohérentes sur des phénomènes spécifiques.

Nous listons ci-dessous quelques techniques expérimentales couramment utilisées dans les domaines scientifiques auxquels se rapporte notre thématique :

#### **III.3.a. La spectroscopie RMN :**

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique puissante permettant d'étudier la structure moléculaire et la dynamique des molécules. Elle repose sur l'interaction entre les noyaux atomiques et un champ magnétique externe. La RMN offre une résolution atomique et est largement utilisée pour déterminer la structure tridimensionnelle des molécules, notamment les protéines et les acides nucléiques.

La technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) est relativement nouvelle, ayant vu le jour grâce aux travaux pionniers de Bloch et Purcell dans les années 1950, ce qui la rend plus récente par rapport aux méthodes spectroscopiques traditionnelles. Aujourd'hui, la RMN est reconnue comme l'outil le plus efficace et le plus polyvalent pour l'analyse structurale des molécules organiques. Bien que son principe fondamental soit assez direct, la théorie sous-jacente, qui implique des traitements mathématiques et physiques approfondis, est intrinsèquement complexe. Dans ce contexte, nous ne nous attarderons pas sur les détails théoriques, mais nous nous référerons à la théorie lorsque cela sera essentiel pour interpréter les spectres RMN.

Depuis sa création en 1946, la RMN a connu une évolution remarquable, ouvrant la voie à diverses applications. En chimie, elle est essentielle pour déterminer les structures moléculaires et étudier la dynamique moléculaire. Par ailleurs, elle a également trouvé des applications cruciales dans le secteur médical notamment avec l'avènement de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [31].

### **III.3.a.i. Principe de la RMN :**

La théorie démontre que lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique intense, approximativement 50,0001% des noyaux atomiques se positionnent dans un état énergétique inférieur. Cette légère prédominance engendre une aimantation à l'échelle macroscopique, qui est spécifique au noyau en question. Ce qui est particulièrement fascinant, c'est la capacité à influencer cette aimantation macroscopique. Le type de rayonnement nécessaire pour effectuer cette manipulation appartient au spectre des micro-ondes. C'est le même genre de rayonnement que celui employé dans les appareils comme les fours à micro-ondes, mais aussi dans les dispositifs de radio et de télévision hertzienne. Chaque noyau atomique nécessite une fréquence distincte pour influencer son aimantation induite par le champ magnétique. Par exemple, on emploiera une fréquence dédiée pour étudier les atomes d'hydrogène et une autre distincte pour les atomes de carbone ou d'oxygène.

Bien que le mécanisme sous-jacent de la RMN soit profondément ancré dans la théorie, il peut s'avérer ardu à appréhender pleinement, étant donné la difficulté à visualiser concrètement des concepts tels que l'aimantation, le champ magnétique, les noyaux atomiques et le rayonnement micro-onde. Cependant, les données obtenues, présentées sous forme de spectres, sont tangibles et fournissent une mine d'informations, comme nous le verrons par la suite [32].

### **III.3.a.ii. Applications de la RMN :**

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique polyvalente qui a trouvé des applications dans une multitude de domaines. Voici une liste, bien que non exhaustive, des secteurs qui bénéficient de ses avantages :

- ✓ Chimie : La RMN est essentielle pour déterminer la structure moléculaire des composés, comprendre leurs interactions et étudier les mécanismes réactionnels.
- ✓ Biologie : Elle est utilisée pour étudier les protéines, les acides nucléiques et d'autres biomolécules, offrant des insights sur leur structure et leur fonction.
- ✓ Physique : La RMN aide à comprendre les propriétés magnétiques des matériaux et à étudier les phénomènes quantiques.
- ✓ Cosmétique : Elle est employée pour analyser la composition des produits, garantir leur qualité et optimiser les formulations.
- ✓ Pharmacie : La RMN joue un rôle crucial dans la recherche et le développement de médicaments, permettant d'étudier la liaison médicament-récepteur et d'assurer la qualité des formulations.
- ✓ Toxicologie : Elle est utilisée pour détecter et quantifier les substances toxiques dans divers échantillons.
- ✓ Analyses environnementales : La RMN permet d'identifier et de quantifier les polluants dans l'eau, le sol et l'air.
- ✓ Matériaux / Nanotechnologie : Elle offre des informations précieuses sur la structure et les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique.
- ✓ Alimentaire : La RMN est utilisée pour garantir la qualité des aliments, détecter les contaminants et étudier la composition des produits.
- ✓ Médecine (imagerie) : L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est une application directe de la RMN permettant d'obtenir des images détaillées des tissus et des organes, y compris le cerveau.

La RMN est donc un outil inestimable qui va bien au-delà de la simple analyse structurale. Elle est capable de déterminer la pureté des échantillons, de détecter des contaminants et même de produire des images détaillées de notre cerveau, démontrant ainsi sa polyvalence et son importance dans divers domaines de recherche et d'application [33].

### **III.3.b. Les spectroscopies vibrationnelles :**

Ces techniques se basent sur les vibrations des molécules pour fournir des informations sur leur structure et leur composition.

#### **III.3.b.i. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

Cette technique mesure l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules. Chaque liaison chimique a une fréquence de vibration caractéristique qui peut être détectée par cette méthode. Elle est largement utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule.

L'émission infrarouge est naturellement ressentie lorsqu'on expose sa peau à la chaleur dégagée par une source ardente dans l'obscurité. Cependant, ce n'est qu'en 1800 que William Herschel, un scientifique britannique d'ascendance allemande, a démontré son existence à travers une expérience rudimentaire mais ingénieuse. Herschel a placé un thermomètre à mercure au sein du spectre produit par un prisme en verre, dans le but de quantifier la chaleur associée à chaque teinte. Il a observé que la température mesurée était maximale du côté rouge du spectre, s'étendant même au-delà de la région lumineuse visible, là où la lumière n'était plus perceptible. Cette découverte a été la première preuve que la chaleur pouvait se propager sans être accompagnée de lumière visible, un phénomène parfois désigné à cette époque comme « chaleur invisible » ou « rayonnement obscur » [34].

#### **➤ Clarification :**

Le terme "infrarouge" provient du latin "infra", signifiant "en dessous", faisant référence à sa position sous le spectre du rouge. En effet, l'infrarouge est une radiation électromagnétique dont la fréquence est moindre que celle de la lumière visible, spécifiquement le rouge. Sa longueur d'onde se situe entre le spectre visible (approximativement 0,7  $\mu\text{m}$ ) et le spectre des micro-ondes (environ 1 mm).

L'association de l'infrarouge à la notion de chaleur découle du fait que, dans des conditions ambiantes typiques, les objets rayonnent naturellement dans le domaine infrarouge. Cette caractéristique est décrite par la Loi du rayonnement du corps noir,



➤ Principe :

Lorsqu'une molécule est exposée à des radiations infrarouges, elle est susceptible d'absorber certaines de ces radiations. Les longueurs d'onde absorbées correspondent aux fréquences de vibration des groupes chimiques qui la composent. En mesurant l'intensité lumineuse absorbée pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , on obtient un spectre qui est propre à la substance analysée. Les évaluations sont généralement réalisées en mode transmission. Le spectre résultant est défini par la relation :

$$I/I_0 = f(\bar{\nu}) \dots\dots\dots (\text{eq : III.1})$$

Où : **I** représente l'intensité absorbée, **I<sub>0</sub>** l'intensité initiale de la radiation, et  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde, qui est l'inverse de la longueur d'onde, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

De manière conventionnelle, un spectre infrarouge est affiché en termes de transmittance (rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente) en pourcentage. L'axe des abscisses est tracé en fonction du nombre d'onde et il est orienté vers la gauche.

Pour rappel, les relations entre les diverses grandeurs sont présentées par l'équation suivante :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \dots\dots\dots (\text{eq : III.2})$$

Où :  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde (exprimée en  $\mu\text{m}$ ),  $\nu$  est la fréquence (exprimée en  $\text{Hz}$  ou  $\text{s}^{-1}$ ) et  $c$  est la vitesse de la lumière ( $3.10^8 \text{ m} \times \text{s}^{-1}$ ).

Ces techniques s'appuient sur la particularité selon laquelle chaque liaison chimique au sein d'un échantillon a la capacité d'absorber les ondes infrarouges à des fréquences spécifiques. Pour ce qui est de l'analyse chimique en termes quantitatifs, elle est fondée sur le principe de Beer-Lambert :

$$Ai = \varepsilon_i \cdot I \cdot Ci \dots\dots\dots (\text{eq : III.3})$$

Cette règle énonce la correspondance directe entre l'absorbance **Ai**, mesurée par la hauteur ou l'aire du pic, et trois éléments fondamentaux : l'absorptivité de la

solution qui absorbe la lumière, l'épaisseur  $I$  de la cellule de mesure, et la concentration  $C_i$  de la substance chimique en cours d'analyse [37].

Pour décoder le spectre infrarouge, on se réfère à des tables qui répertorient les plages d'absorption typiques pour diverses fonctions chimiques. Dans le domaine infrarouge, les transitions énergétiques observées relèvent principalement de deux types : les vibrations et les rotations. En réalité, on peut diviser ce domaine en trois zones principales :

- ✓ La zone des fonctions (de 4000 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) : Dans cette plage, les pics correspondent aux transitions de vibration d'élongation des liaisons chimiques.
- ✓ L'empreinte digitale (de 1500 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) : Cette région se révèle complexe, avec de multiples petits pics qui traduisent notamment les transitions de vibration de déformation, ainsi que des interactions complexes entre différentes vibrations. L'interprétation de ces pics peut s'avérer difficile, mais cette région est entièrement caractéristique de la molécule elle-même. Par conséquent, il est possible d'identifier la molécule en comparant directement son empreinte digitale.
- ✓ La région de faible énergie (de 1000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) : À ces énergies, on observe principalement des transitions de vibration de déformation hors du plan. Cependant, cette région revêt moins d'importance que les deux précédentes en termes d'informations générales [37].

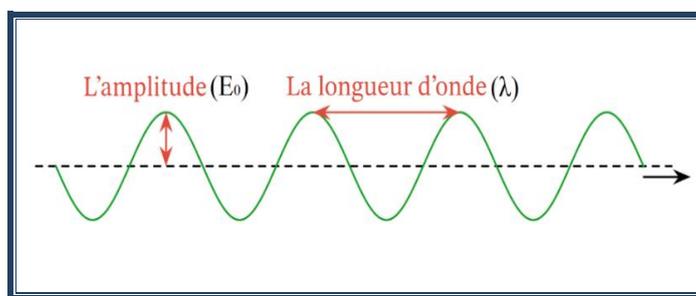
#### ➤ Théorie des Vibrations :

Un rayonnement infrarouge (IR) est composé d'un champ électrique  $\mathbf{E}$  et d'un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , tous deux perpendiculaires et de fréquence élevée, se propageant dans la direction de la lumière.

L'intensité du champ électrique ou magnétique peut être visualisée sous forme d'une oscillation sinusoïdale, comme exprimé dans cette équation :

$$E = E_0 \sin (2\pi ct/\lambda) = E_0 \sin (2\pi ct\bar{\nu}) \dots\dots\dots (\text{eq : III.4})$$

La figure suivante illustre une onde sinusoïdale avec une longueur d'onde  $\lambda$  et une amplitude  $E_0$ .

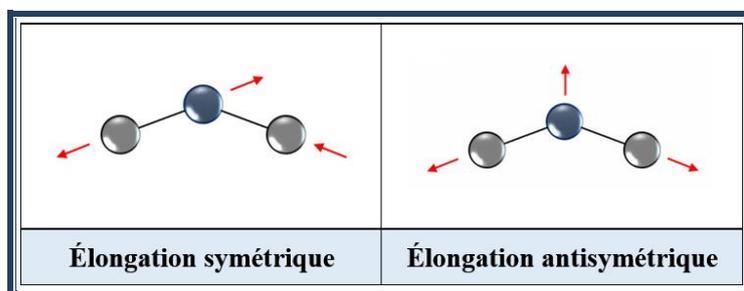


**Figure III-2** : Graphique d'une onde sinusoïdale.

L'infrarouge moyen est couramment privilégié, car la majorité des fréquences distinctives des groupements fonctionnels se trouvent dans cette plage. Les énergies associées aux vibrations des liaisons interatomiques concordent avec les radiations infrarouges. Il convient également de noter qu'il existe divers modes de vibration, que nous mentionnons ci-dessous :

- **Les vibrations de valence :**

Les vibrations de valence se réfèrent aux mouvements oscillatoires des atomes à l'intérieur d'une molécule lorsqu'ils modifient leurs positions relatives les uns par rapport aux autres tout en maintenant les liaisons chimiques intactes. Ces vibrations de valence sont responsables des fréquences caractéristiques observées dans le spectre infrarouge d'une molécule, et elles offrent des informations cruciales sur la structure et la composition moléculaire.



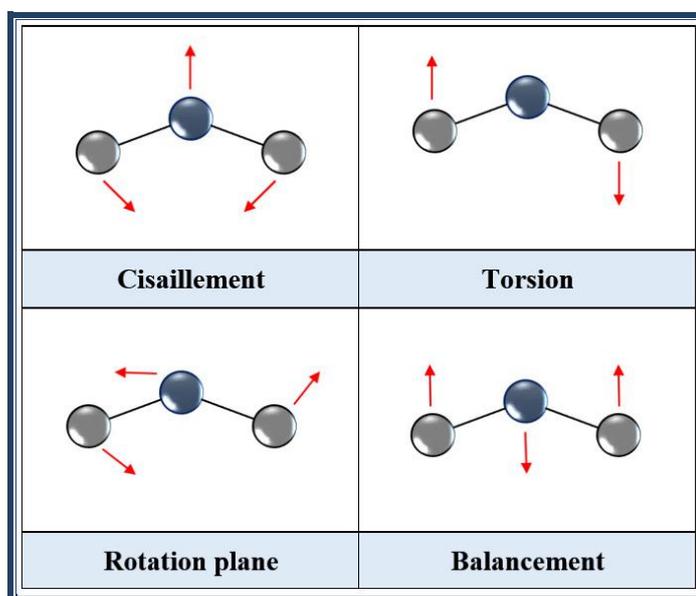
**Figure III-3** : Représentation schématique des vibrations de valence.

- **Les vibrations de déformation :**

Les vibrations de déformation englobent plusieurs types de mouvements atomiques au sein d'une molécule. Voici quelques exemples de ces vibrations :

- Déformation angulaire dans le plan (bending,  $\delta$ ) : Il s'agit d'un mouvement dans lequel les atomes modifient leur position en changeant l'angle entre les liaisons chimiques tout en restant dans le même plan.
- Déformation angulaire hors du plan (scissoring) : Cette vibration implique un mouvement où les atomes effectuent une déformation angulaire tout en sortant du plan moléculaire.
- Torsions (twisting) : Les torsions se produisent lorsque les atomes tournent autour de l'axe de liaison, généralement à l'intérieur du plan de la molécule.
- Balancements dans le plan (rocking, r) : Ce sont des vibrations où les atomes effectuent des mouvements de bascule à l'intérieur du plan moléculaire.
- Balancements hors du plan (waving, w) : Les balancements hors du plan sont des vibrations dans lesquelles les atomes effectuent des mouvements de balancement qui les font sortir du plan moléculaire.

Ces vibrations de déformation fournissent également des informations importantes sur la structure moléculaire et peuvent être observées dans le spectre infrarouge d'une substance.



**Figure III-4** : Représentation schématique des vibrations de déformation.

Chaque vibration engendre une bande d'absorption dans le spectre infrarouge dès qu'il y a une altération du moment dipolaire de la liaison. En infrarouge, seules les liaisons interatomiques sont actives, et il est souvent observé que les vibrations antisymétriques sont plus intenses [38].

• **Vibrations des molécules polyatomiques :**

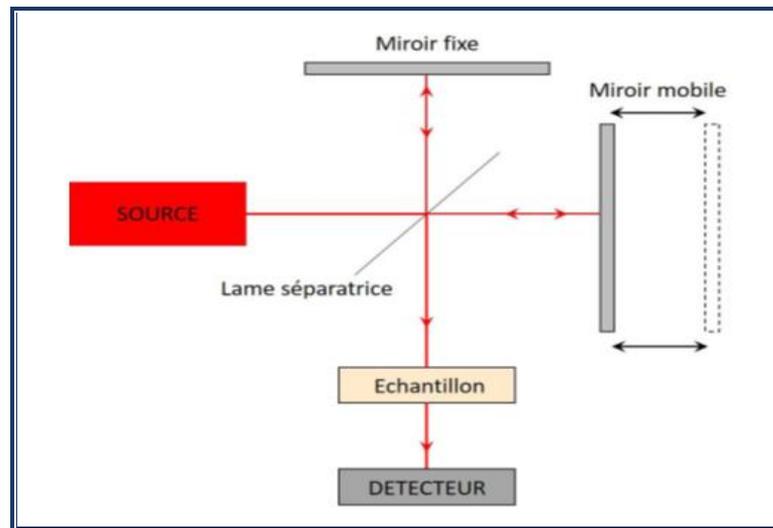
Pour une molécule composée de  $N$  atomes, il est nécessaire d'utiliser  $3N$  coordonnées pour décrire les différentes positions des atomes. Le mouvement global de cette molécule peut être caractérisé par 6 coordonnées, dont 3 correspondent à la translation du centre de gravité et 3 aux rotations du système autour de celui-ci. Cependant, dans le cas des molécules linéaires, il n'y a pas de signification physique pour la rotation autour de l'axe de la molécule, ce qui réduit le nombre de coordonnées globales à 5. Par conséquent, il reste  $3N-6$  variables pour décrire les mouvements de vibration, ou  $3N-5$  dans le cas des molécules linéaires.

• **Vibration d'élongation des liaisons O-H :**

En phase gazeuse, la vibration d'élongation de la liaison O-H se manifeste sous la forme d'une bande étroite située entre  $3590$  et  $3650\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, en solution ou en liquide pur, les atomes d'hydrogène sont impliqués dans des liaisons hydrogène, ce qui a pour effet de fragiliser la liaison (ce qui entraîne une diminution du nombre d'onde) et de provoquer un élargissement des raies en raison de l'effet de solvatation.

Pendant longtemps, l'infrarouge a été utilisé pour quantifier la force des liaisons hydrogène, car les nombres d'onde de vibration dépendent en grande partie de l'atome avec lequel le pont hydrogène est formé.

Deux techniques principales sont employées pour obtenir des spectres infrarouges. La première, plus ancienne, est connue sous le nom d'onde continue (Continuous Wave ou CW) et est relativement simple à mettre en œuvre et à comprendre. La seconde, appelée transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT), est beaucoup plus précise et rapide [39].



**Figure III-5 :** Schéma du principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [40].

### III.3.b.ii. La spectroscopie Raman :

Contrairement à la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman se base sur la diffusion inélastique de la lumière. Elle fournit des informations complémentaires à la spectroscopie infrarouge et est particulièrement utile pour étudier des échantillons aqueux ou des minéraux.

La spectroscopie Raman, mise en lumière en 1928 par le renommé physicien indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman, est fondée sur un phénomène particulier de diffusion lumineuse. Lorsqu'on parle de diffusion Raman, on fait référence aux émissions qui traduisent les polarisations provoquées par un faisceau électromagnétique stimulant. Les mouvements moléculaires, qu'ils soient rotatifs ou vibratoires, génèrent des perturbations au sein du nuage électronique, ce qui conduit à une modification de la polarisabilité moléculaire.

Tout comme un atome capable de polarisation peut dévier un dipôle en oscillation lorsqu'il est exposé à un rayonnement électromagnétique fluctuant, une molécule subit des moments induits en présence d'un champ électrique. Cependant, dans le contexte moléculaire, le facteur de proportionnalité entre le moment induit et le champ externe est représenté par un tenseur de second ordre, connu sous le nom de tenseur de polarisabilité moléculaire [41, 42].

➤ **Théorie de la diffusion Raman :**

L'effet Raman est fondamental pour l'élaboration des techniques de spectroscopie Raman. L'avènement des lasers comme sources lumineuses, de par leur adaptabilité exceptionnelle à l'excitation Raman, a conduit à des avancées techniques majeures. Ces progrès ont notamment permis des analyses précises d'échantillons à l'échelle microscopique et la réalisation de mesures en des laps de temps extrêmement réduits [43].

➤ **Effet Raman :**

L'essence de l'effet Raman réside dans l'interaction entre une onde électromagnétique monochromatique, caractérisée par une fréquence  $\nu_0$  (typiquement produite par un laser), et la matière, en particulier les mouvements vibratoires et rotatifs des molécules ou des atomes au sein d'un cristal. Lors de cette interaction, la majorité des photons du faisceau incident est diffusée de manière élastique, c'est-à-dire sans modification de leur énergie (ceci est appelé diffusion Rayleigh).

Cependant, une fraction infime de ces photons (environ  $10^{-6}$ ) subit une diffusion inélastique, connue sous le nom de diffusion Raman. La variation d'énergie avant et après cette interaction est équivalente à l'énergie des vibrations moléculaires impliquant un phonon. En fonction de l'émission ou de l'absorption du phonon, les photons diffusés présentent une fréquence ( $\nu_0 - \Delta\nu$ ), appelée raie Stokes.

Du point de vue expérimental, pour détecter efficacement la diffusion inélastique, le laser doit émettre une lumière monochromatique d'une fréquence extrêmement stable. Il est à noter que la position de la bande "Raman" demeure constante, indépendamment de la longueur d'onde du laser utilisé, sauf dans le cas de la diffusion Raman résonante. Ainsi, divers lasers, dont l'émission se situe entre 400 et 800 nm, sont couramment employés pour cette technique [44].

➤ **Le spectre Raman :**

Les spectres Raman sont générés en exposant un échantillon à une source lumineuse intense, généralement dans le domaine visible ou infrarouge, et de manière

monochromatique. De nos jours, les lasers sont couramment utilisés comme ces sources lumineuses. Lors de cette exposition, le spectre des radiations qui sont diffusées par l'échantillon est capturé et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre, soit basé sur un réseau de diffraction, soit sur la technique de la transformée de Fourier. Dans des conditions optimales, l'intensité des raies Raman peut atteindre jusqu'à 0,01% de l'intensité de la source lumineuse initiale.

Le spectre Raman lui-même est caractérisé par deux séries principales de raies. Ces raies sont disposées de manière symétrique par rapport à la raie Rayleigh, qui est, pour simplifier, la raie correspondant à l'émission du laser utilisé pour l'expérience. L'écart, ou le déplacement ( $\nu_0 \pm \nu_{\text{Raman}}$ ), qui est généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , est le même pour les raies des deux séries. Ces raies représentent, selon qu'elles sont en négatif (Stokes) ou en positif (anti-Stokes), le même transfert d'énergie  $\Delta E$ . Il est intéressant de noter que les raies Stokes, qui correspondent aux énergies les plus basses, ont une intensité généralement supérieure à celle des raies anti-Stokes. Cette différence d'intensité s'accroît d'autant plus que l'on s'éloigne de la raie d'émission du laser. Cette particularité est due à la loi de Boltzmann, qui indique qu'il y a généralement plus de molécules dans leur état énergétique fondamental que dans un état excité. Par conséquent, dans la plupart des expériences pratiques, ce sont les raies Stokes qui sont principalement observées et analysées.

Les spectres Raman sont donc toujours exprimés en termes de déplacements :

$$\Delta\nu (\text{cm}^{-1}) = \nu_0 - \nu_{\text{Raman}} = h^{-1} \times \Delta E \dots\dots\dots (\text{eq : III.5})$$

Où  $h$  est la constante de Planck.

En d'autres termes, il y a une différence de nombre d'onde de la raie Raman ( $\nu_{\text{Raman}}$ ) par rapport à la raie laser excitatrice ( $\nu_0$ ), et par conséquent, une différence d'énergie implicite entre les niveaux qui sont définis par la transition vibrationnelle. Ainsi, le choix de la longueur d'onde de la raie excitatrice les place dans une région spectrale spécifique. En variant les lasers, on peut éviter la fluorescence locale grâce à cette caractéristique.

Il est évident que les transitions vibratoires des molécules sont nécessaires pour produire l'effet Raman, tout comme les spectres d'absorption infrarouge. Par conséquent, pour une molécule spécifique, les mouvements d'énergie observés lors d'une expérience de diffusion Raman doivent être équivalents aux mouvements d'énergie des bandes d'absorption infrarouge de la même molécule, à condition que les modes vibrationnels correspondants soient actifs à la fois en Raman et en infrarouge[45].

➤ **Principes :**

La spectroscopie non destructive permet de caractériser la structure externe et la composition moléculaire d'un matériau. Un faisceau de lumière monochromatique est envoyé sur l'échantillon à étudier, et la lumière diffusée est analysée après avoir été recueillie par une autre lentille et envoyée dans un monochromateur pour mesurer son intensité grâce à un détecteur (CPM, multicanal type CCD).

Un moment dipolaire  $\mathbf{P}$  est induit lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu à l'étude.

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \dots\dots\dots (\text{eq : III.6})$$

Sachant que  $\alpha$  est la polarisabilité,  $\mathbf{E}_0$  est l'amplitude de vibration du champ et  $\nu_0$  est la fréquence du laser. Si le déplacement nucléaire ( $q$ ) est faible, il est envisageable de créer la polarisabilité en série de Taylor autour de la position d'équilibre, ce qui permet de redéfinir le moment dipolaire par la relation suivante [46]:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)] \dots (\text{eq : III.7})$$

Où  $q_0$  est la position d'équilibre et  $\nu_p$  est la fréquence de vibration du phonon. Le premier terme représente la diffusion Rayleigh (le dipôle oscille à la même fréquence que le laser), tandis que le deuxième et le troisième terme représentent respectivement la diffusion Raman anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_p$ ) et Stokes ( $\nu_0 - \nu_p$ ) lorsque l'unphonon est absorbé et émis.

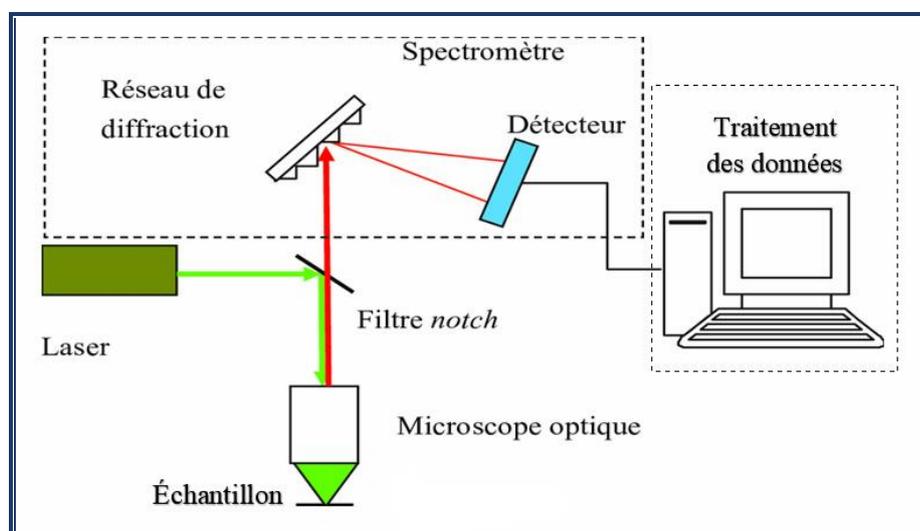
Il existe de nombreuses géométries de diffusion envisageables. En règle générale, la lumière diffusée est recueillie soit à  $180^\circ$ , soit à  $90^\circ$ . Il est possible de modifier la polarisation des faisceaux incidents et diffusés.

La technique de mesure connue sous le nom de micro-spectroscopie Raman ou micro-Raman consiste à concentrer le faisceau laser sur une petite partie du milieu afin de sonder ses propriétés sur un volume de quelques  $\mu\text{m}^3$ . Cette méthode peut être utilisée pour analyser la formation et l'évolution de microfissures dans le domaine nucléaire [47].

➤ **Structure d'un spectromètre Raman :**

Dans le cadre de la spectroscopie Raman, illustrée à la figure III-6, nous pouvons souligner son potentiel informatif considérable. Elle offre notamment la possibilité de :

- Distinguer différentes phases ou entités chimiques.
- Procéder à une caractérisation approfondie des matériaux.
- Éluclider la structure moléculaire des échantillons.
- Analyser tant les systèmes amorphes que cristallins [48].



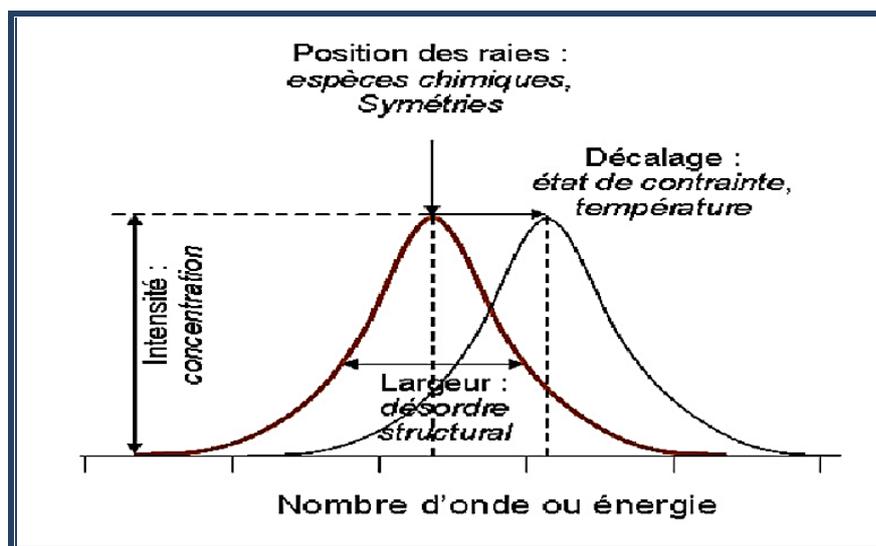
**Figure III-6** : Schéma de principe du spectromètre Raman [49].

➤ **Champ d'application :**

La spectroscopie Raman est universelle dans son approche, permettant l'analyse de matériaux indépendamment de leur état physique, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, et ce, sans nécessité d'une préparation spécifique en amont.

Les renseignements déduits d'un spectre Raman sont variés, comme revue à la figure III-7 :

- La localisation des raies offre des indications sur les constituants chimiques présents dans l'échantillon.
- L'amplitude des pics à mi-hauteur révèle des détails sur la constitution de l'échantillon.
- L'éclat d'un pic peut être associé à la quantité de l'entité chimique concernée.
- Les variations de position des pics peuvent être attribuées à des contraintes mécaniques et / ou des variations de température.



***Figure III-7 : Informations qualitatives et quantitatives délivrées par une raie Raman [50].***

Il convient de souligner que la localisation des raies Raman demeure constante, indépendamment de la fréquence ou de l'intensité du laser utilisé. Néanmoins, un laser excessivement puissant peut provoquer une élévation thermique locale de l'échantillon, induisant ainsi un décalage des pics [51].

### **III.4. Conclusion :**

Malgré les avancées significatives, plusieurs défis demeurent dans la modélisation des matériaux. L'un des principaux défis est la précision des modèles, qui dépend fortement des approximations utilisées dans les méthodes computationnelles. Par exemple, les approximations dans la DFT peuvent limiter la précision des prédictions pour certains matériaux complexes [52].

De plus, le coût computationnel des simulations à grande échelle reste un obstacle majeur, nécessitant le développement de nouvelles techniques de calcul plus efficaces [53]. Cependant, avec l'essor des technologies de calcul haute performance et des algorithmes avancés, les perspectives pour la modélisation en sciences de la matière sont prometteuses.

Bien que leurs succès en sciences de la matière, les simulations se heurtent également à de nombreux défis. Le plus remarquable est peut-être l'intégration des simulations avec les expériences. Les travaux de Reuter et Scheffler [54] sur la modélisation multiscale, combinant simulations atomistiques et expériences macroscopiques, illustrent bien cette intégration nécessaire pour une compréhension plus complète des phénomènes observés.

La précision des simulations dépend fortement des potentiels utilisés pour modéliser les interactions interatomiques. Les travaux de Behler et Parrinello [55] sur les potentiels basés sur les réseaux de neurones montrent une voie prometteuse pour surmonter ces limitations en offrant une précision proche de celle des méthodes *ab initio* à un coût computationnel moindre.

En conclusion, la modélisation et la simulation en sciences de la matière est un domaine en pleine expansion, offrant des outils puissants pour la compréhension et l'exploration. Les progrès énormes dans les méthodes d'analyse et d'étude, combinés à une puissance de calcul accrue, promettent de continuer à repousser les frontières de notre connaissance et de notre capacité à des recherches modernes et à concevoir de nouveaux matériaux aux propriétés désirées, et les chercheurs pourront ainsi simuler des systèmes complexes avec une précision sans précédent, ce qui fournira des

horizons futurs et des visions enrichissantes sur les phénomènes physiques et chimiques.

Les techniques de caractérisation spectroscopique jouent un rôle crucial dans l'analyse des matériaux, permettant d'obtenir des informations sur la composition, la structure et les propriétés de diverses substances. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients spécifiques, influençant leur applicabilité selon les contextes analytiques.

L'un des principaux avantages de la RMN est la possibilité d'analyser la dynamique moléculaire et d'obtenir des informations sur les interactions intermoléculaires. En outre, elle est extrêmement précise et peut identifier des composés dans des mélanges complexes. Cependant, cette technique nécessite des quantités relativement importantes d'échantillons purs, et les temps d'analyse peuvent être longs, ce qui limite son utilisation dans certaines applications.

La spectroscopie infrarouge nécessite peu de préparation d'échantillons et peut analyser des échantillons sous différentes formes (solide, liquide ou gaz). Cependant, un inconvénient notable est la difficulté d'interprétation des spectres complexes, notamment pour les échantillons contenant des mélanges ou des molécules de grande taille.

Un avantage clé des spectromètres Raman est leur capacité à analyser des échantillons aqueux, car l'eau n'a qu'un faible signal Raman. De plus, la spectroscopie Raman peut être utilisée pour des analyses in situ et non destructives. Néanmoins, elle présente des inconvénients tels qu'une sensibilité moindre pour les échantillons fluorescents, ce qui peut masquer les signaux Raman, et des coûts d'instrumentation plus élevés.

De manière générale, les techniques de spectroscopie offrent de nombreux attributs adaptés à différentes applications, mais elles ont aussi des limitations qui doivent être prises en compte. Le choix de la méthode dépend souvent du type d'échantillon, de la nature des informations requises et des contraintes expérimentales.

**Références bibliographiques :**

- [1] I. T. Jolliffe, *Principal Component Analysis* (second edition). Springer, 2002.
- [2] H. Abdi et L. J. Williams, *Principal component analysis*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2010. 2(4), p. 433-459.
- [3] I. T. Jolliffe et J. Cadima, *Principal component analysis: a review and recent developments*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2016. 374(2065), 20150202.
- [4] K. Pearson, *On lines and planes of closest fit to systems of points in space*. Philosophical Magazine, 1901. 2(11), p. 559-572.
- [5] H. Hotelling, *Analysis of a complex of statistical variables into principal components*. Journal of Educational Psychology, 1933. 24(6), p. 417-441.
- [6] P. Zeigler Bernard, A. Muzy et K. Ernesto, *Theory of Modeling and Simulation: Discrete Event & Iterative System Computational Foundations*. Academic Press; Third edition, 2018.
- [7] M. Seel Norbert, *Modélisation dynamique et analogies - Encyclopédie des sciences de l'apprentissage*. Springer, Boston, 2012. p. 1051-1054.
- [8] a) C. Bédard, *Maquettes d'architecture : Théorie et pratique*. Presses de l'Université du Québec. 2003; b) A. Chapman, *Physical Models and Experimental Techniques in Geotechnical Engineering*. CRC Press, 2003.
- [9] a) R. Giordano Frank, P. Fox William et B. Horton Steven, *A First Course in Mathematical Modeling* - Brooks/Cole; Fifth edition, 2013; b) M. W. Hirsch, S. Smale et R. L. Devaney, *Differential Equations, Dynamical Systems, and an Introduction to Chaos*. Academic Press, 2012.
- [10] J. Fish et T. Belytschko, *A First Course in Finite Elements*. John Wiley et Sons, 2007.
- [11] a) R. P. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics: Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Vol. 3, 1965; b) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [12] a) M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press. 1987; b) R. G. Parr et W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. 1989; c) D. Frenkel et B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press. 2002; d) R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press. 2004; e) K. Binder et D. W. Heermann, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*.

- [13] a) J. P. Hirth et J. Lothe, *Theory of Dislocations*. Wiley-Interscience. 1982; b) L. P. Kubin, *Dislocations, Mesoscale Simulations and Plastic Flow*. Oxford University Press. 2013; c) L. Q. Chen, *Phase-field models for microstructure evolution*. Annual Review of Materials Research. 2002, 32(1), p. 113-140; d) I. Steinbach, *Phase-field models in materials science. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2009, 17(7), 073001.
- [14] a) T. J. R. Hughes, *The Finite Element Method: Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis*. Dover Publications. 1987; b) O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor et J. Z. Zhu, *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals* (6th ed.). Butterworth-Heinemann. 2005; c) J. C. Simo et T. J. R. Hughes, *Computational Inelasticity*. Springer. 1998; d) R. Hill, *The Mathematical Theory of Plasticity*. Oxford University Press. 1998.
- [15] a) J. Fish et V. Belsky, *A First Course in Finite Elements*. Wiley. 2007; b) S. Suresh, *Fatigue of Materials*. Cambridge University Press. 2001; c) O. Coussy, *Poromechanics*. Wiley. 2004; d) J. L. Chaboche, *Continuum Damage Mechanics: A Continuum Mechanics Approach to the Analysis of Damage and Fracture*. Springer. 2008.
- [16] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. Journal of Computational Physics. 1995, 117(1), p. 1-19.
- [17] G. Kresse et J. Furthmüller, *Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set*. Physical Review B. 1996, 54(16), 11169-11186.
- [18] COMSOL AB. COMSOL Multiphysics® User's Guide. COMSOL AB. 2021.
- [19] a) Hibbitt, Karlsson, et Sorensen, Inc. ABAQUS/Standard User's Manual. 2001; b) ANSYS, Inc. ANSYS Mechanical User's Guide. 2021.
- [20] J. B. Goodenough et Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials. 2010, 22(3), p. 587-603.
- [21] A. M. Law et W. D. Kelton, *Simulation Modeling and Analysis* (3rd edition). McGraw-Hill, (2000). p. 34.
- [22] J. Banks, J. S. Carson, B. L. Nelson et D. M. Nicol, *Discrete-Event System Simulation* (3rd edition). Prentice Hall, (2001). p. 56.
- [23] W. Kohn et L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review. 1965, 140(4A), A1133.
- [24] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press. (1987).

- [25] A. A. B. Pritsker, *Introduction to Simulation and SLAM II*. Systems Publishing Corporation. (1986), p. 78.
- [26] J. A. Sokolowski et C. M. Banks, *Principles of Modeling and Simulation: A Multidisciplinary Approach*. Wiley. (2010), p. 22.
- [27] S. Curtarolo, G. L. W. Hart, M. B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito et O. Levy, *The high-throughput highway to computational materials design*. *Nature Materials*. 2013, 12(3), 191-201.
- [28] M. Karplus et M. Levitt, *Molecular dynamics simulations of proteins*. *Nature*. 1976, 262(5567), 277-280.
- [29] A. P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. *Science*. 1996, 271(5251), 933-937.
- [30] B. P. Zeigler, H. Praehofer et T. G. Kim, *Theory of Modeling and Simulation: Integrating Discrete Event and Continuous Complex Dynamic Systems* (2nd edition). Academic Press. 2000, p. 112.
- [31] « *Chimie analytique instrumentale Notions de spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire* ». [Online]. Available : <http://elear.univ-ouargla.dz/2013-2014/courses/L3ORGAANALYT/document/Copie de Cours RNN janvi>.
- [32] H. Günther : « *La spectroscopie de RMN : principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en chimie* ». Italy: Masson (1996).
- [33] Dr. Julien Furrer : présentation RMN. pdf « *La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)* » ; [Online]. Available : <http://www2.unine.ch/repository/default/content/sites/saf/files/shared/documents/presentatinn RM>.
- [34] *Fourier Transform Infrared Spectra: Applications to Chemical Systems*. (2012). United Kingdom : Elsevier Science.
- [35] F. Rouessac et A. Rouessac ; *Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus* » 4ème Ed ; Dunod, Paris (1998).
- [36] P. R. Griffiths, J. A. De Haseth; *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Germany : Wiley ; (2007).
- [37] E. Sémon, S. Ferary, J. Auger, and J.L.L. Quéré; *Gas chromatography-fourire transform infraraed spectrometry of fatty acids: New applications with a direct deposition interface*. JAmér Oil ChemSoc ; Fed.1998. vol.75, no.2, p.101-105.

- [38] M.D. Guillén and N. Cabo; *Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats*. Journal of the Science of food and Agriculture. 1997, vol.75, no.1, p.1-11.
- [39] V. Bellon-Maurel et H. Gibert ; *Application de la spectroscopie proche infrarouge au contrôle en ligne de la qualité des fruits et légumes* ». [Online]. Available : <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=156511>. [Accessed:19-Jul-2013].
- [40] J. Aufort ; *Fossilisation des apatites biologiques : approche cristallographique et applications géochimiques*. Centre national de la recherche scientifique, France, 2018.
- [41] D. S. Himmelsbach and D. E. Akin; *Near-Infrared Fourier-Transform Raman spectroscopy of Flax (*Linum usitatissimum* L) Stems*. J. Agric. Food Chem, (1998), vol.46, no.3, p.991-998.
- [42] S. M. Decatur; *IR spectroscopy of isotope-labeled helical peptides: probing the effect of N-acetylation on helix stability*. Biopolymers, (2000). vol.54, no.3, p.180-185.
- [43] A. EL HAJJI ; *Cours de Spectroscopie Vibrationnelle*. Université Mohammed V / Faculté des sciences, p.5.
- [44] Y. Sait, M. Motohashi, N. Hayazawa, S. Kawata ; J. Microsc. (2008) 229, 217.
- [45] B. Gilbert ; *Spectrométrie Raman, Notes de cours*. Université de Liege, 2005.
- [46] John R. Ferraro; *Introductory Raman Spectroscopy*. United Kingdom, 2003 (ISBN 978-0-12-254105-6).
- [47] ASME Conference Proceedings: « *Characterization of Oxide Film on the Surface of SCC in PLR Pipe by Micro Raman Spectroscopy and Its Implication to Crack Growth Characteristics at Onagawa Nuclear Power Plant* ». ASME Conf. Proc. / Year 2004 / 12th International Conference on Nuclear Engineering, Volume 1; Paper no. ICONE12-49400, p. 83-92 doi: 10.1115/ICONE12-49400 12th, Arlington, Virginia, USA.
- [48] M. BELGOUR ; *Etude vibrationnelle de la glycine. Mémoire de magister en physique de la matière condensée et des semiconducteurs*. Université abou-bekr belkaid (Tlemcen) faculté des sciences - département de physique. 2011-2012.
- [49] Q. Nguyen ; *Mise au point d'un spectromètre Raman fonctionnant à l'échelle nanométrique et son application à la caractérisation de nanostructures*. Thèse, université Duy Tan. (2008).
- [50] P. Colomban, A. Gruger, A. Novak, A. Regis; *Infrared and Raman study of polyaniline. Part I: hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts*. Journal of Molecular Structure, 317, (1994), p. 261-271.
- [51] R.J.H. Clark; *Raman Microscopy: Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts*. Chem. Soc. Rev, 24 (1995), p.187-196.

- [52] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof; *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters. (1996). 77(18), 3865-3868.
- [53] G. Galli; *Materials Discovery by Computation: Challenges and Future Directions*. Nature Reviews Materials. (2016). 1(2), 15009.
- [54] K. Reuter et M. Scheffler; *First-principles kinetic Monte Carlo simulations for heterogeneous catalysis: Application to the CO oxidation at RuO<sub>2</sub>(110)*. Physical Review B. (2003). 68(4), 045407.
- [55] J. Behler et M. Parrinello; *Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces*. Physical Review Letters. (2007). 98(14), 146401.

## **Chapitre IV**

---

# **Phase pratique et expérimentale**

### **IV.1. Introduction :**

Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques sont très intéressantes et variées, et les multiples applications possibles en chimie organique font de ces entités les composés de choix comme solvants de substitution pour la catalyse [1] et la synthèse supportée [2].

De nombreux travaux se sont concentrés sur la synthèse et l'application de nouvelles classes de liquides ioniques, à savoir : les liquides ioniques fonctionnalisés par hydroxyle contenant le bromure, le chlorure, le tétrafluoroborate, le picrate, l'hexafluorophosphate, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le nitrate, les alkylsulfates, le dicyanamide, le thiocyanate et les anions trifluorométhanesulfate [3-11]. Par rapport aux liquides ioniques traditionnels, cette classe a reçu beaucoup d'attention dans de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la catalyse [12 ;13], de la biotechnologie [14] et de la synthèse organique [15]. Quant à la synthèse enzymatique, l'utilisation des liquides ioniques constitue en soi une recherche très prometteuse. Le premier travail publié était en 2000 par Erbedinger et coll [16].

Dans une partie initiale de ce chapitre, nous avons travaillé sur cet aspect, où nous décrirons [bmim] [PF] en utilisant comme autre choix de l'acétoacétate dans la synthèse de dipeptide Z-aspartame avec des thermolysines. La rentabilité est la même, mais la stabilité de l'enzyme est plus élevée lorsque des liquides ioniques sont utilisés [17]. Seddon et coll [18] ont publié l'utilisation de [bmim] [PF<sub>6</sub>] et [bmim] [BF<sub>4</sub>] comme solvant réactif dans plusieurs réactions catalysées par « une lipase » (*Candida Antartica*). La rentabilité des réactions de « Transestérification » semble légèrement plus élevée lorsque l'on utilise des liquides ioniques comparant le t-BuOH. Par conséquent, l'utilisation de ce type de solvant est compatible avec un système enzymatique.

D'autre part, les liquides ioniques jouent un rôle nouveau lorsque nous les associons aux nanotubes de carbone. Cette association ou modification est basée sur

l'interaction Vander-Wales entre l'ion imidazolium du liquide ionique et la surface p-électronique du nanotube [19].

L'un de nos objectifs consiste à établir la base de données de l'analyse des dates des échantillons qui utilisent des liquides ioniques comme base pour modifier les électrodes fixées sur la matrice enzymatique. Nous essayons de montrer comment les nanotubes de carbone peuvent améliorer les performances du biocapteur contenant la chaîne composée par une électrode modifiée, des liquides ioniques et une matrice enzymatique.

Au cours de l'analyse, nous avons utilisé une enzyme basée sur l'oxydo-réduction qui se compose de GO (Glucose-Oxydase) que nous associons à la première étape de plusieurs liquides ioniques. Nous montrons en utilisant l'exploitation minière de date [20-24] comment tester un échantillon donné dans la cartographie réalisée de travaux de recherche reliant l'enzyme glucose-oxydase et les liquides ioniques.

Nous intégrerons à une deuxième étape de l'exploration de données les caractéristiques des nanotubes de carbone. Afin d'effectuer cette cartographie, nous avons utilisé des variables de caractéristiques comme le temps de réponse, la limite de détection, la durée de vie, la caractérisation Raman d'enzyme [25]. Nous décrirons ensuite le modèle expérimental du biocapteur choisi. Cette section donne des détails sur l'application de ACP à la base de données utilisée et explique la corrélation entre les variables caractéristiques. À la fin de cette partie, nous proposons une approche globale qui traite du domaine spécifique de l'exploration de données appliqué à la spécification des biocapteurs.

En complément de ce que nous avons réalisé en pratique et également dans le cadre de nos stratégies de travail, nous avons réussi à synthétiser un nouveau liquide ionique fonctionnalisé pouvant être proposé dans la conception des biocapteurs. Ce nouveau liquide ionique fonctionnalisé a été identifié structurellement par résonance magnétique nucléaire (RMN). De plus, la spectroscopie infrarouge et Raman ont été adoptées pour évaluer ses propriétés de spectroscopie vibrationnelle. Enfin, les propriétés thermiques de ce liquide ionique à fonction hydroxyle ont été étudiées en utilisant les techniques suivantes : (i) Analyse thermogravimétrique (ATG) et

Thermogravimétrie dérivée (DTG) dans la gamme de températures de 20 à 600 °C, (ii) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de -100 °C à 200 °C. L'analyse thermogravimétrique a été couplée à la spectrométrie de masse afin d'évaluer l'influence de l'anion sur la propriété mesurée.

Nous présenterons ces dernières étapes en détail dans la deuxième partie du chapitre, avec laquelle nous concluons notre manuscrit.

## **IV.2. Application d'ACP :**

### **IV.2.a. Modèle expérimental :**

Nous comptons sur un processus de synthèse développé pour la construction de biocapteurs du glucose [26] : GOx / Chi / IL / PB / Pt (ligne n° 3 dans le tableau IV-1).

Bleu prussien (PB) a changé simplement par l'électrode du processus d'assemblage direct. Le chitosane (Chi) à matrice liquide ionique (IL) a été utilisé pour l'immobilisation du glucose oxydase (GOx) sur l'électrode PB. La présence d'OH (1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, [BMIM] BF<sub>4</sub>) peut efficacement améliorer le taux de transfert d'électrons et réduire la résistance interfaciale.

Ce biocapteur a montré un temps de réponse plus rapide en 3 secondes, une plage linéaire allant jusqu'à 0,01 à 4,2 mM, une limite de détection faible de 5 µM et une sensibilité de 37,8 µA mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. En raison de la biocompatibilité de la matrice composite LI Chi, le biocapteur a montré une stabilité satisfaisante dans le stockage sur 40 jours avec un maintien de l'activité de 90,4 %.

En outre, le biocapteur ayant une bonne sélectivité a été attribué à l'opération de faible potentiel de travailleur (-0,05 V par rapport à Ag/AgCl).

### **IV.2.b. Analyse des résultats d'ACP :**

Parmi les critères que nous nous sommes fixés pour construire la base de données (voir les deux tableaux ci-dessous), nous avons opté pour la caractérisation du spectre Raman de l'enzyme et celle du liquide ionique utilisé avec d'autres caractéristiques expérimentales telles que le temps de réponse, la limite de détection,

la durée de vie [19, 26-38]. Par conséquent, nous étudierons la corrélation entre quatre paramètres et les spectres Raman associés aux enzymes et aux liquides ioniques.

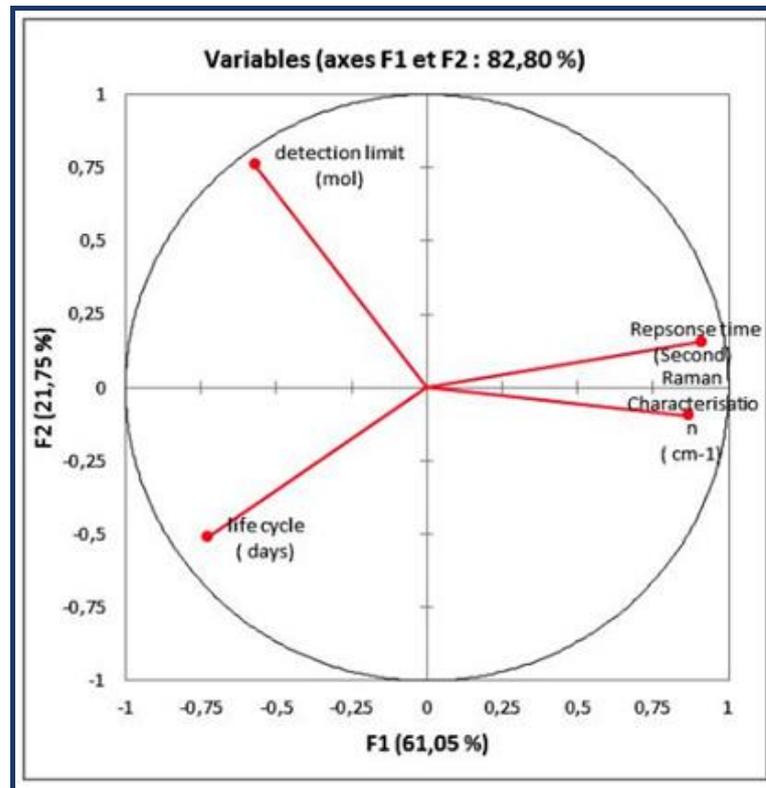
<b>Biocapteur</b>	<b>Structure</b>
biocapteur 1	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF <sub>4</sub> ]) ( variante 1)
biocapteur 2	(1-butyl-3- méthylimidazolium tétrafluoroborate, [BMIM] BF <sub>4</sub> ) (variant 2)
<b>biocapteur 3</b>	<b>GOx/Chi/IL/PB/Pt</b>
biocapteur 4	<b>GCE/PB/MWNTs-GOx-Chi-ICPTES</b>
biocapteur 5	<b>GCE/PB/Chi-AuNPs/GOD</b>
biocapteur 6	<b>GCE/PB/Silica sol-gel-GOD</b>
biocapteur 7	<b>AuE/CS/CS-PB/GOD</b>
biocapteur 8	<b>GCE/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PB/GOD</b>
biocapteur 9	<b>MWCNTs-[BMIM]BF<sub>4</sub>-Nafion/GCE</b>
biocapteur 10	<b>MWCNTs-[BMIM](BF<sub>4</sub>/PF<sub>6</sub>/NTf<sub>2</sub>)gel/AuE</b>
biocapteur 11	<b>SWCNTs-[BMIM]BF<sub>4</sub>/GCE</b>
biocapteur 12	<b>MWCNTs-[BMIM]BF<sub>4</sub>-HA/GCE</b>
biocapteur 13	<b>SWCNTs-NH<sub>2</sub>[EMIM]Br-GNP/GCE</b>
biocapteur 14	<b>SWCNTs-[BMIM]PF<sub>6</sub>-gel/GCE</b>

***Tableau IV-1 : Structures des biocapteurs étudiés.***

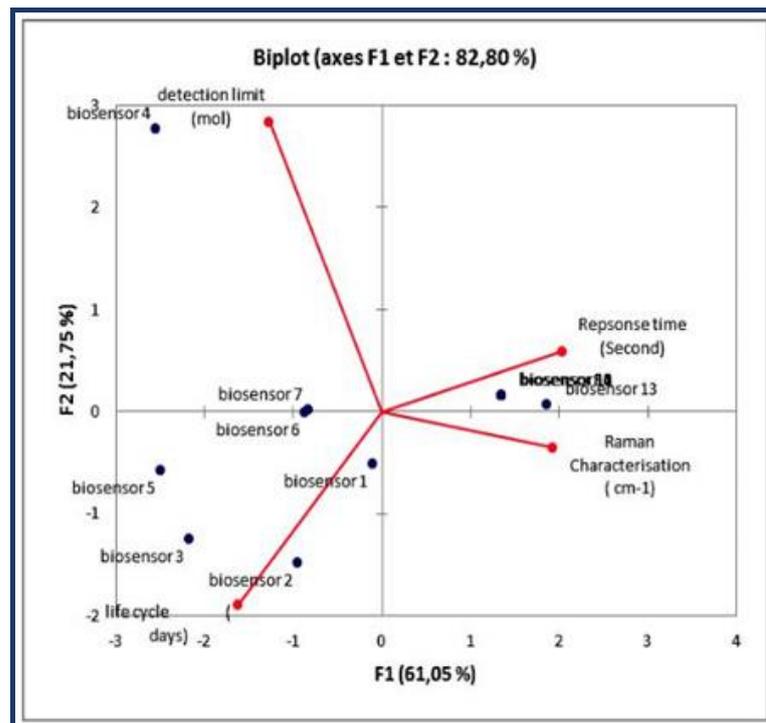
Biocapteur	Temps de réponse (Seconde)	Limite de détection (mol)	Durée de vie (jours)	Caractérisation Raman (Cm <sup>-1</sup> )
biocapteur 1	10	$0,01 \times 10^{-3}$	15	1095
biocapteur 2	3	$5 \times 10^{-6}$	40	1095
<b>biocapteur 3</b>	<b>3</b>	<b><math>5 \times 10^{-6}</math></b>	<b>40</b>	<b>488</b>
biocapteur 4	3	69.26	15	588
biocapteur 5	12	20	45	588
biocapteur 6	10	0.397	7	588
biocapteur 7	10	0.1	6	588
biocapteur 8	300	$0.8 \times 10^{-3}$	6	1095
biocapteur 9	300	$2 \times 10^{-3}$	6	1095
biocapteur 10	300	$2 \times 10^{-3}$	6	1095
biocapteur 11	300	$3 \times 10^{-3}$	6	1095
biocapteur 12	300	$0.03 \times 10^{-3}$	6	1095
biocapteur 13	300	$0.8 \times 10^{-3}$	6	1350
biocapteur 14	300	$0.38 \times 10^{-3}$	6	1095

***Tableau IV-2 : Caractéristiques des biocapteurs étudiés.***

Dans la figure IV-1, les composantes F1 et F2 représentent 82,8 % de l'information : le temps de réponse et les caractéristiques Raman sont des informations importantes. Nous observons dans la figure IV-2 que le biocapteur présenté dans la section 3.1 représenté par le biocapteur 3 a une durée de vie acceptable. Les biocapteurs qui intègrent les nanostructures (nanotube de carbone) sont bien représentés par les caractéristiques Raman et ont un meilleur temps de réponse. Nous pouvons l'expliquer par l'instabilité des nanostructures intégrées aux biocapteurs.



*Figure IV-1 : Graphique des variables.*



*Figure IV-2 : Biplot des axes F1 et F2.*

### IV.3. Partie expérimentale :

#### IV.3.a. Matériaux et méthodes :

##### IV.3.a.i. Synthèse et caractérisation :

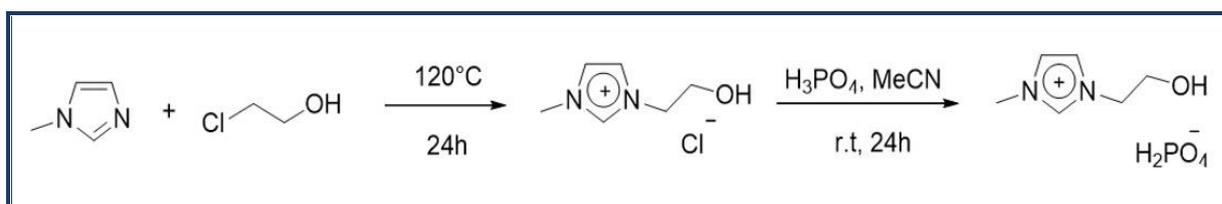
Le 1-méthylimidazole, le 2-chloroéthanol, l'acétonitrile, l'éther diéthylique est jusqu'à (pureté de 99 %) de Sigma-Aldrich, car des réactifs de départ ont été utilisés dans ce travail sans autre purification.

La synthèse du chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] a été rapportée dans une étude récente [39]. Pour la réaction de métathèse, un mélange de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (5 g, 0,0252 mole) et d'acide orthophosphorique (08 ml, 0,062 mole) a été réalisé à température ambiante pendant 24 h sous forte agitation magnétique dans 30 ml d'acétonitrile.

Le brut est lavé à l'éther diéthylique (3 x 80 ml) après élimination de l'acétonitrile, puis concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite conduisant à un liquide jaune visqueux pâle.

Enfin, ce liquide ionique obtenu a été séché sous vide (10<sup>-3</sup> bars) afin d'éliminer toute contamination éventuelle de l'eau avant son utilisation. Le rendement de cette réaction a été (98 %).

Le mode opératoire général de synthèse du 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium dihydrogénophosphate [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] est résumé dans le schéma IV-3.



**Figure IV-3 :** Voie synthétique de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>].

**IV.3.a.ii. Analyse par spectroscopie RMN :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Biospin Avance III équipé d'une sonde TXI de 5 mm à 600 et 300 MHz, respectivement. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm et référencés au solvant signal interne  $\text{D}_2\text{O}$  et DMSO. Les données spectroscopiques sont données ci-dessous :

**➤ Chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  :**

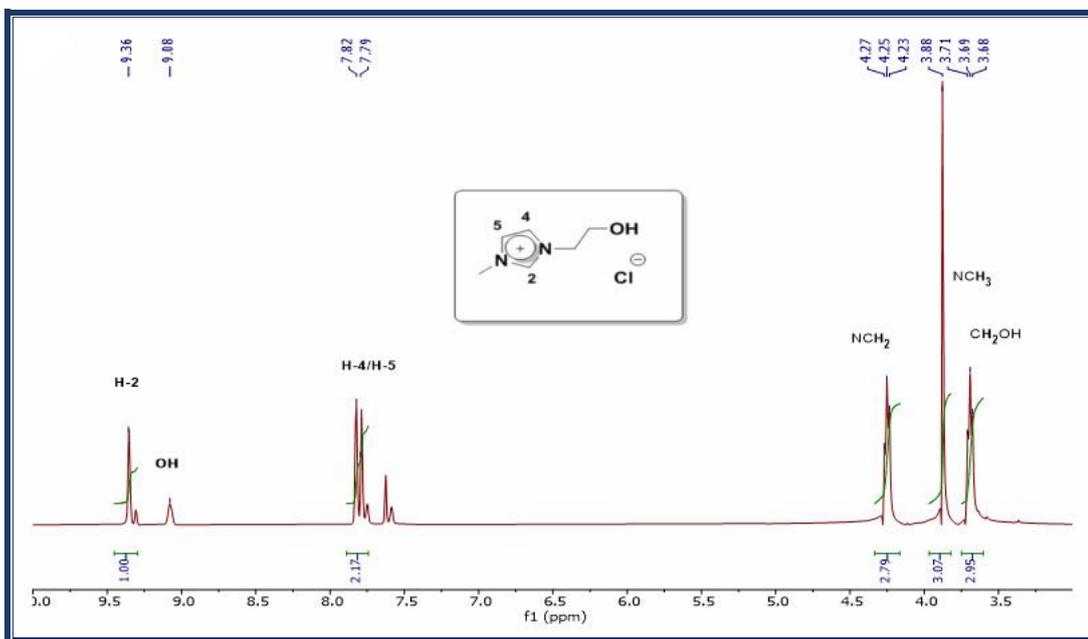
- RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta = 9,36$  (s, 1H, H-2); 9,08 (sl, 1H, OH); 7,82 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 7,79 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 4,25 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ ) ; 3,88 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ) ; 3,69 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) (voir figure IV-4).

- RMN du  $^{13}\text{C}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) :  $\delta = 137,33$  (C-2) ; 123,70 et 123,10 (C-4 et C-5) ; 59,71 ( $\text{NCH}_2$ ) ; 51,94 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 36,12 ( $\text{NCH}_3$ ) (voir Figure IV-5).

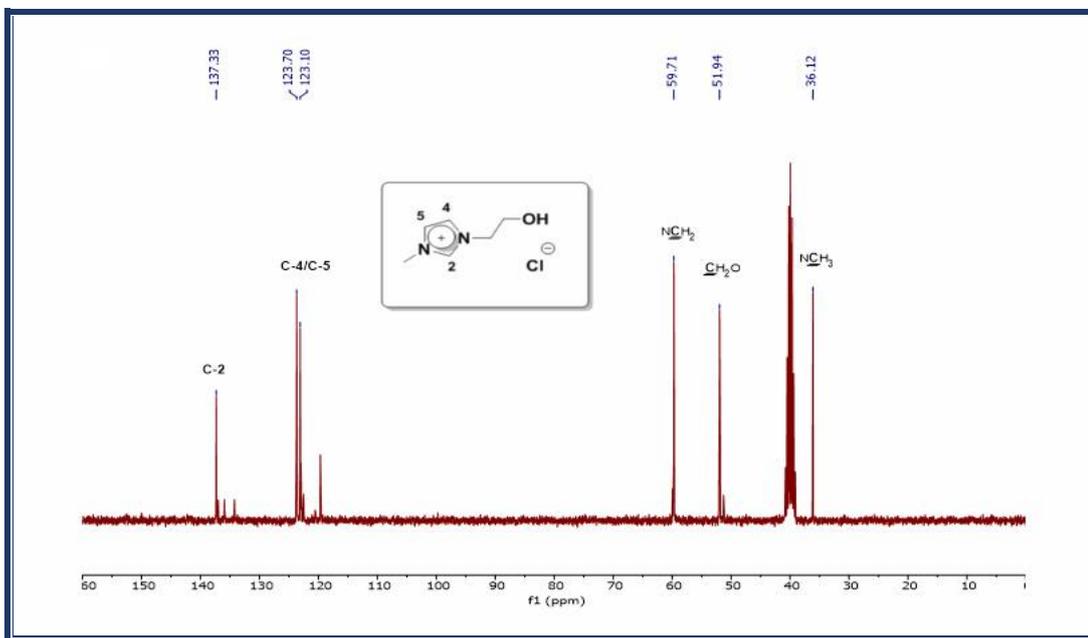
**➤ 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium dihydrogénophosphate  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  :**

- RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, DMSO) :  $\delta = 9,21$  (s, 1H, H-2) ; 7,75 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 7,71 (s, 1H, H-4 ou H-5) ; 6,70 (sl, 1H, OH) ; 4,23 (t, 2H,  $\text{NCH}_2$ ) ; 3,86 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ) ; 3,69 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) (voir Figure IV-6).

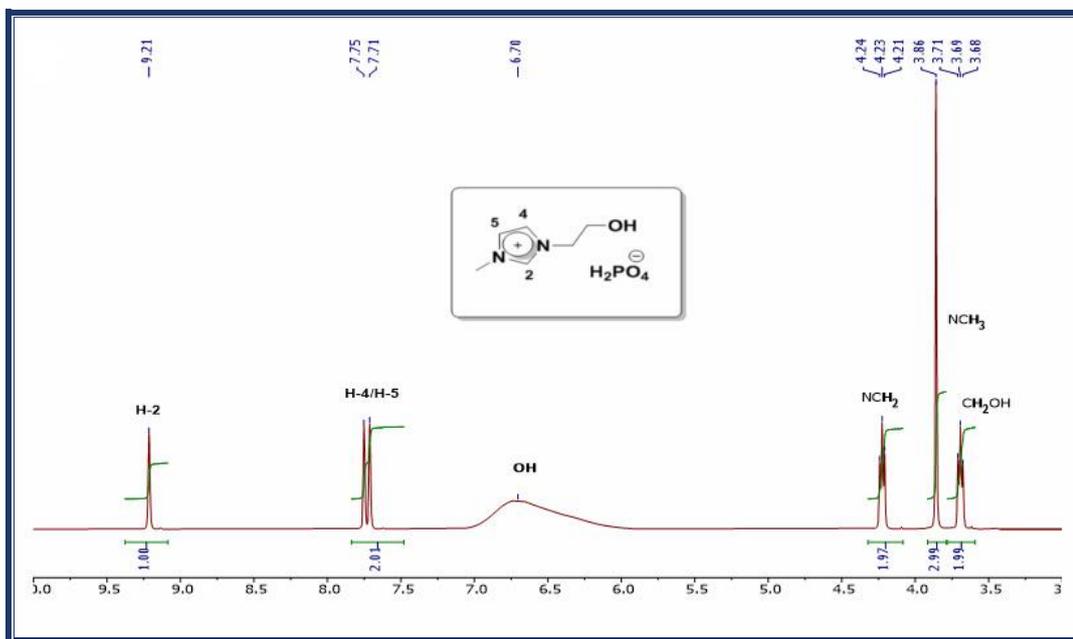
- RMN du  $^{13}\text{C}$  (300 MHz, DMSO) :  $\delta = 137,23$  (C-2) ; 123,7 et 123,08 (C-4 et C-5) ; 59,74 ( $\text{NCH}_2$ ) ; 51,96 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ; 36,12 ( $\text{NCH}_3$ ) (voir Figure IV-7).



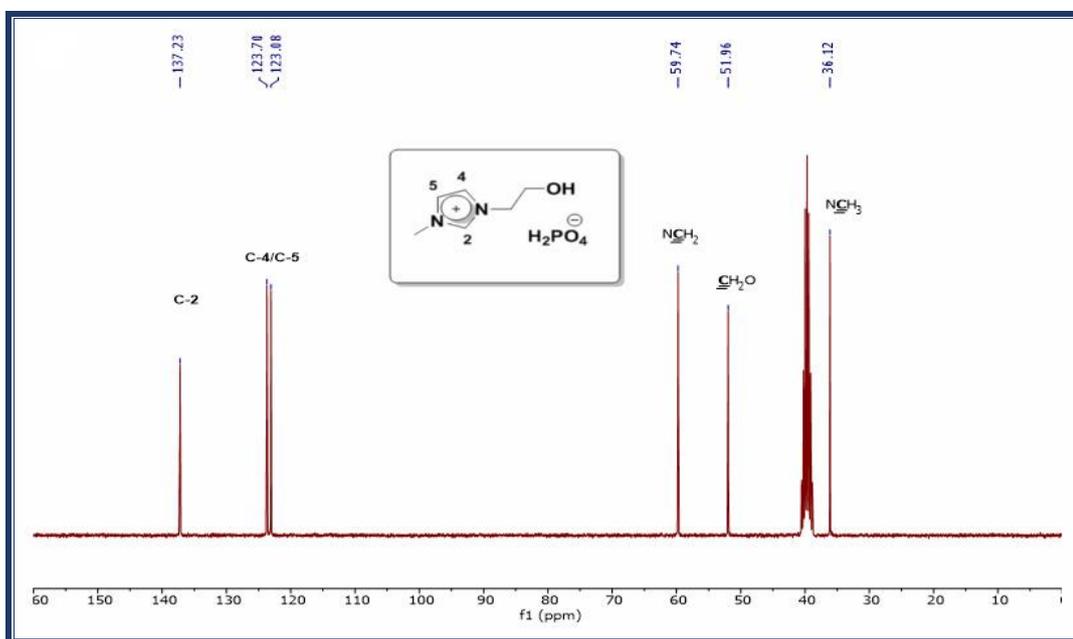
**Figure IV-4** : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .



**Figure IV-5** : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (600 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .



**Figure IV-6 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .



**Figure IV-7 :** Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz) de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .

#### IV.3.a.iii. Mesures FTIR/ATR :

Les mesures des échantillons ont été effectuées au Centre wallon de recherche agricole (CRA-W) de Belgique. Toutes les mesures de réflectance totale atténuée (FTIR/ATR) ont été acquises sur un spectromètre RAM Bruker Vertex II-70 (Bruker Analytical, Madison, WI) fonctionnant avec un accessoire ATR diamant Golden Gate

TM (Specac Ltd, Slough, Royaume-Uni). Les spectres FTIR/ATR [4000-600  $\text{cm}^{-1}$ ] ont été collectés avec une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$  en co-ajoutant 64 balayages pour chaque spectre. Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour la gestion de l'instrument.

#### **IV.3.a.iv. Mesures FT-Raman :**

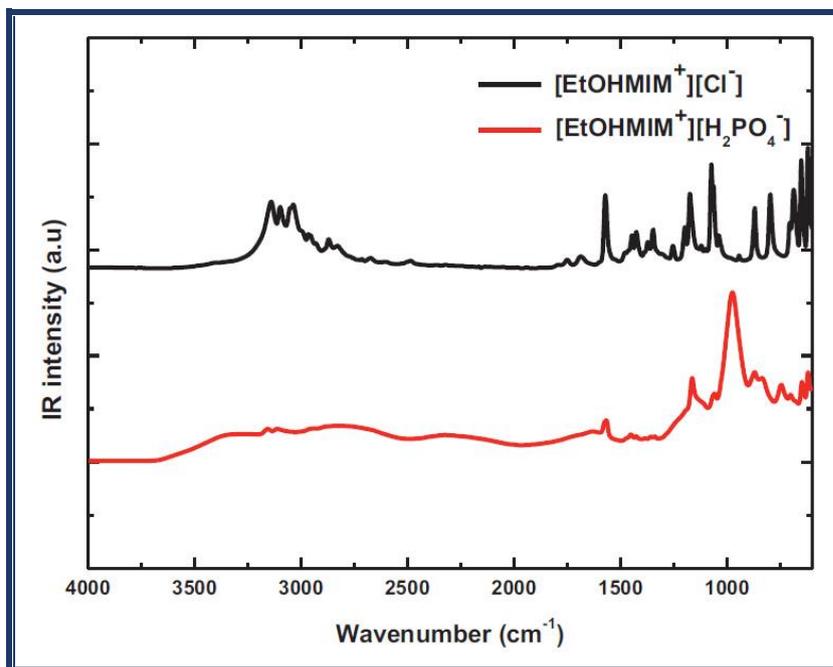
Ces mesures ont également été effectuées au Centre wallon de recherche agricole (CRA-W) en Belgique. Les spectres FT-Raman ont été acquis sur un spectromètre Vertex 70-RAM II Bruker FT-Raman. Cet instrument est équipé d'un laser Nd :YAG (cristal grenat d'yttrium aluminium dopé au néodyme triplement ionisé) d'une longueur d'onde de 1064 nm et d'une puissance maximale de 1,5 W. L'accessoire de mesure est pré-aligné : seul l'axe Z de la lumière diffusée est ajusté pour mettre l'échantillon dans la position appropriée par rapport au point de mesure local. Le spectromètre RAM II est équipé d'un détecteur Ge refroidi à l'azote liquide. Les spectres FT-Raman [4000-45  $\text{cm}^{-1}$ ] ont été collectés avec une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$  en co-ajoutant 128 balayages pour chaque spectre à température ambiante. Le logiciel OPUS 6.0 a été utilisé pour l'acquisition spectrale, la manipulation et la transformation.

#### **IV.3.a.v. Mesures thermiques :**

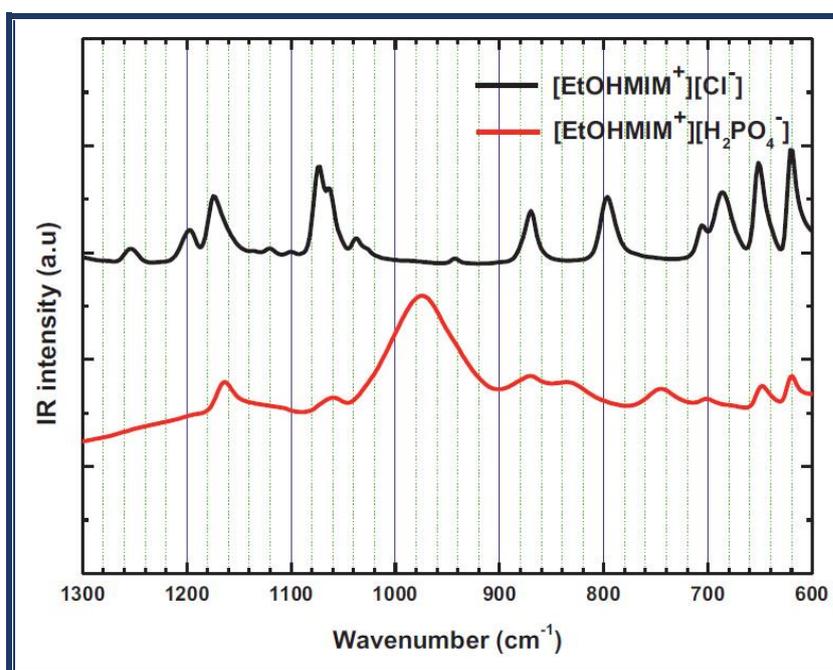
Des mesures gravimétriques thermiques (TGA) et DTG ont été effectuées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA 449 C (TGA-DSC) (20 °C à 1500 °C) couplé à un spectromètre de masse pour analyser le gaz, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min dans une plage de températures de 20 °C à 400 °C sous argon. La caractérisation par DSC a été réalisée avec un système de calorimétrie différentielle (NETZSCH DSC 204 F1) avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min, en effectuant deux cycles de chauffage et de refroidissement pour éliminer les traces d'eau et de solvant dans une plage de température de (-100°C à 200°C) sous Argon. La procédure expérimentale est la suivante :

- Refroidissement de 25 °C à -100 °C, en laissant l'échantillon à cette température pendant 5 minutes.
- Chauffage de -100 à 120 °C.

- Refroidissement de 120 °C à -100 °C en laissant l'échantillon à cette température pendant 5 minutes.
- Chauffage de -100 °C à 200 °C.



**Figure IV-8** : Spectres FTIR/ATR de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans la gamme spectrale 4000-600 cm<sup>-1</sup>.



**Figure IV-9** : Spectres FTIR/ATR de [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et de [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] dans la gamme spectrale 1300-600 cm<sup>-1</sup>.

## **IV.4. Résultats et discussion :**

### **IV.4.a. Caractérisation par spectroscopie RMN :**

Afin d'identifier les structures des ILs obtenues, le squelette des liquides ioniques a été confirmé structurellement en utilisant la résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et la  $^{13}\text{C}$ -RMN, ce qui confirme l'absence de toute impureté. Les spectres résultants sont présentés dans les figures : IV-4, IV-5, IV-6 et IV-7.

Dans les spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , les signaux à  $\delta_{\text{H}} = 9,36$  ppm et à  $\delta_{\text{H}} = 9,21$  ppm correspondent respectivement au C2-H des protons cycliques de l'imidazolium. Pour le proton du cycle imidazolium : C4-H et C5-H ont été montrés à  $\delta_{\text{H}} = 7,82 / 7,79$  ppm pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et à  $\delta_{\text{H}} = 7,75 / 7,71$  ppm pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Signatures des protons (N-CH<sub>2</sub>-) trouvés à  $\delta_{\text{H}} = 4,25$  ppm dans  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , alors qu'il est apparu à  $\delta_{\text{H}} = 4,23$  ppm dans  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .

Le pic caractéristique pour les protons N-méthyl (N-CH<sub>3</sub>) est apparu à  $\delta_{\text{H}} = 3,88/3,86$  ppm dans  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  respectivement. En outre, la résonance des protons du méthylène (-CH<sub>2</sub>-OH) est observée à  $\delta_{\text{H}} = 3,69$  ppm pour les deux IL. Comme le montrent les figures 3.a.ii.1 et 3.a.ii.3, le déplacement chimique des groupes O-H a été observé à 9,08 ppm pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et à 6,70 ppm pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Ce comportement est lié à l'impact de l'électronégativité de chaque anion ainsi qu'au transfert de charge entre le cation 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium et les anions chlorure et dihydrogénophosphate qui jouent un rôle crucial dans les interactions interioniques [40-43]. De plus, deux atomes d'hydrogène sont attachés avec  $[\text{PO}_4^-]$  leurs signatures ne se retrouvent que dans  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , ceci est observé dans la zone du pic OH dans  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  qui montre une amplitude plus grande que celle de OH dans  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ .

D'autre part, les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  montrent très clairement six signaux entre  $\delta_{\text{C}} = 36,12$  et 137,33 ppm. Ces résultats spectraux confirment donc une grande pureté des ILs étudiés.

#### IV.4.b. Analyse expérimentale par spectroscopie vibratoire :

Afin d'évaluer l'effet des anions sur les propriétés spectroscopiques vibrationnelles, les spectres FTIR/ATR et Raman de ce liquide ionique comparés au chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] ont été mesurés et étudiés dans la gamme des nombres d'ondes 600-4000 cm<sup>-1</sup> et de 45 à 3500 cm<sup>-1</sup>.

##### IV.4.b.i. La comparaison entre les spectres FTIR/ATR des liquides ioniques :

Chlorure de 1-(hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] et dihydrogénophosphate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium [EtOHMIM<sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>].

Les spectres FTIR / ATR [4000-600 cm<sup>-1</sup>] des deux (Ils) sont illustrés à la figure IV-8. Les bandes IR observées et leurs attributions détaillées sont énumérées dans le Tableau IV-3. Nous distinguons trois régions spectrales bien définies : 3500-2700, 1700-1300 et 1300-600 cm<sup>-1</sup>.

[EtOHMIM <sup>+</sup> ]			
[Cl <sup>-</sup> ]	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Affectation	Références
621(s)	619(w)	$\omega$ (N-H), $\nu$ C=C, CH <sub>3</sub> (N) CN str, $\tau$ CH(imidazolium)	[39, 44, 45, 46]
652(s)	648(w)	$\omega$ (N-H), CH <sub>2</sub> (N) str, CH <sub>3</sub> (N) CN str, $\nu$ N-CH <sub>3</sub> , $\nu$ (N-C)	[39, 44, 47, 48]
687(s)		$\omega$ (C-H), $\delta$ CC	[39, 46, 49]
706(m)	702(vw)	CH <sub>2</sub> (N), CH <sub>3</sub> (N)CN str	[50, 39, 40]
	746 (w)	$\omega$ (C-H), cycle HCCH courbure symétrique, courbure CH <sub>3</sub> (N), courbure CH <sub>2</sub> (N)	[39, 43, 44, 45]
797(s)		cycle HCCH courbure asymétrique, CS str	[39, 41, 42]
	831(sh)	cycle HCCH courbure asymétrique, courbure NC(H)N, $\tau$ (C-H)	[47, 51]
870 (s)	870 (w)	$\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> ), courbure NC(H)N, P-OH str, $\nu_1$ (PO <sub>4</sub> )	[39, 44, 51, 52]
943 vw		$\rho_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	[39, 53, 54]
	974 (s)	(P-O) étirement, $\nu_3$ (PO <sub>4</sub> )	[52, 55]
1037 (m)		cycle symétrique str, CH <sub>3</sub> (N) str, CH <sub>2</sub> (N) str, $\nu$ C-C	[39, 56]
1063 (sh)	1060 (w)	cycle asymétrique ip str, CC str, torsion CH <sub>3</sub> (N), SNS asymétrique str, $\nu$ (C-O), P-O str, $\nu_3$ (PO <sub>4</sub> )	[39, 44, 52]
1074 (s)		cycle asymétrique ip str, CC str, torsion CH <sub>3</sub> (N), SNS asymétrique str	[39, 44, 57]
1100 (vw)		CC str, $\nu$ (C-C)	[39, 46]
1120 (vw)		$\delta$ CH, cycle HCCH courbure asymétrique, CC str, $\rho$ (CH <sub>3</sub> )	[39, 44, 47]
1175 (m)	1163 (w)	cycle asymétrique str CH <sub>2</sub> (N), CH <sub>3</sub> (N) CN str, CC str, $\nu$ N-C	[44, 46, 47]
1198 (m)		cycle s CH <sub>2</sub> (N), CH <sub>3</sub> (N)CN str, $\nu$ (C-C), $\omega$ (C-H), $\tau$ (C-H)	[39, 44, 58]
1254 (w)		$\rho$ CH(imidazolium)	[48]
	1338 (vw)	cycle imidazolium : C-N, C=N str, CC str, CH <sub>2</sub> (N) str, CH <sub>3</sub> (N), $\nu$ (C-C), P=O str	[39, 44, 55]
1347 m)	1360 (vw)	cycle imidazolium : C-N, C=N str, CH <sub>2</sub> (N) str, CH <sub>3</sub> (N) CN str, $\nu$ (C-C), $\omega$ (C-H <sub>2</sub> )	[39, 44, 47, 59]
1371 (w)		$\delta$ (CH), $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )	[39]

1387 (sh)	1387 (vw)	$\rho(\text{CH}_2)$ , $\rho(\text{CH})$ , $\delta(\text{CH}_2)$ [op], $\omega(\text{CH})$ , cycle asymétrique ip str, courbure $\text{CH}_2(\text{N})$ , CC str, $\text{CH}_2(\text{N})$ str, $\text{CH}_3(\text{N})$ CN str, $\rho(\text{N-H})$	[39, 44, 46]
1425 (m)	1427 (vw)	cycle imidazolium : C-N, courbure C=N str, $\delta_s(\text{CH}_2)$ , déformation C-H, $\rho(\text{N-H})$	[39, 44, 46]
1447 (m)		$\delta(\text{CH}_2)$ , CCH HCH en courbure, cycle asymétrique ip str, $\text{CH}_3(\text{N})$ str,	[39, 44, 47]
	1450 (w)	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1464 (sh)		$\delta_a(\text{CH}_3)$ , $\delta(\text{CH}_2)$ , $\text{CH}_3(\text{N})$ courbure symétrique HCH, $\text{CH}_3(\text{N})$ CN str	[39, 47, 59]
1479 (w)		$\delta(\text{CH}_2)$ , CCH HCH en courbure	[39, 44]
1572 (s)	1566 (sh)	cycle imidazolium $\nu(\text{N}=\text{C})$ , cycle symétrique ip / asymétrique str, $\text{CH}_2(\text{N})$ , $\text{CH}_3(\text{N})$ CN str	[39, 44, 46]
	1630 (sh)	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[43]
1687 (w)		$\nu(\text{C}=\text{C})$ , cycle C=C, N=C-N str	[39, 43]
1751 (w)		harmonique =C-H str	[39]
	2316 (vw)		
2486 (vw)		$\nu(\text{C}=\text{C})$	[39]
2600 (vw)		$\nu_s(\text{CH}_2)$	[39]
2673 (vw)	2823(sh)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[39]
2714 (vw)		$\nu_s(\text{CH}_2)$	[39]
2830 (w)		$\nu_s(\text{CH}_2)$	[39]
2870 (w)		$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[39, 47]
2928 (w)		$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	[39, 47]
2954 (m)		$\nu_s(\text{CH}_2)$ , $\text{CH}_3(\text{N})$ , HCH comme str	[39, 47]
2966 (m)		$\text{CH}_3(\text{N})$ asymétrique str, $\text{CH}_2\text{HCH}$ asymétrique str, $\nu_s(\text{CH}_2)$	[39, 44, 47]
2993 (sh)	2958 (sh)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ , $\text{CH}_3(\text{N})$ HCH asymétrique str, $\nu(\text{C-H})$	[39, 47, 60]
3035 (m)		$\nu(\text{C-H})$	[39, 60]
3051 (sh)		$\nu_{as}(\text{CH}_3)$ , $\nu(\text{C-H})$	[39, 47, 60]
3097 (m)		$\nu(\text{C-H})$ , =C-H Str	[39, 44, 47, 59, 60]
	3111 (w)	H-C-C-H asymétrique str, $\text{CH}_3(\text{N})$ , $\nu(\text{C-H})$ , =C-H str	[39, 44, 46, 47, 60]
3140 (m)		H-C-C-H asymétrique str, $\nu(\text{C-H})$ , =C-H str	[39, 44, 47, 60]
	3157 (w)	H-C-C-H asymétrique str, $\nu_{as}(\text{C-H})$ , $\text{CH}_3(\text{N})$ , =C-H str	[39, 44, 47, 59, 60]
	3311(sh)	$\nu(\text{O-H})$	[61]

**Tableau IV-3** : bandes FTIR/ATR observées et leur attribution de 1-(hydroxyéthyl) - 3-méthylimidazolium avec des anions chlorure et dihydrogénophosphate ;

(vw = très faible, w = faible, m = moyen, s = fort, sh = épaule, str = étirement, d = déformation, bend = déformation en flexion,  $\omega$  = remuement,  $\rho$  = bascule, s = symétrique, as = asymétrique).

### ➤ Région 1300-600 $\text{cm}^{-1}$ :

Pour l'anion  $\text{Cl}^-$ , cette zone spectrale (figure IV-9) est plus intense que pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . À l'inverse, nous remarquons un nouveau pic intense dans  $974 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribué au mode symétrique d'étirement  $\nu_3$  de l'anion dihydrogénophosphate non disponible pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ . La présence de cette nouvelle intensité est attribuée au mode d'étirement (P-O) [52, 55].

Les modes à  $619$ ,  $648$  et  $706 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués au (N-H) remuement et à l'étirement  $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ . La bande due au basculement antisymétrique ( $\text{CH}_2$ ) du cation  $[\text{EtOHMIM}^+]$  et à la flexion de  $\text{NC}(\text{H})\text{N}$  se produit à  $870 \text{ cm}^{-1}$  pour les deux ILs et est d'intensité faible à forte. Cette bande peut également être affectée au mode d'étirement

(P-OH) de l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [39, 44, 51, 52].

Pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , nous observons deux modes en 746 et 831  $\text{cm}^{-1}$  affectés à la flexion du cycle HCCH, alors que pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  la flexion du cycle HCCH a été observée à 797  $\text{cm}^{-1}$ . Dans 1074  $\text{cm}^{-1}$ , un pic fort attribué à la torsion  $\text{CH}_3(\text{N})$  de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  avec une faible intensité à 1060  $\text{cm}^{-1}$  de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .

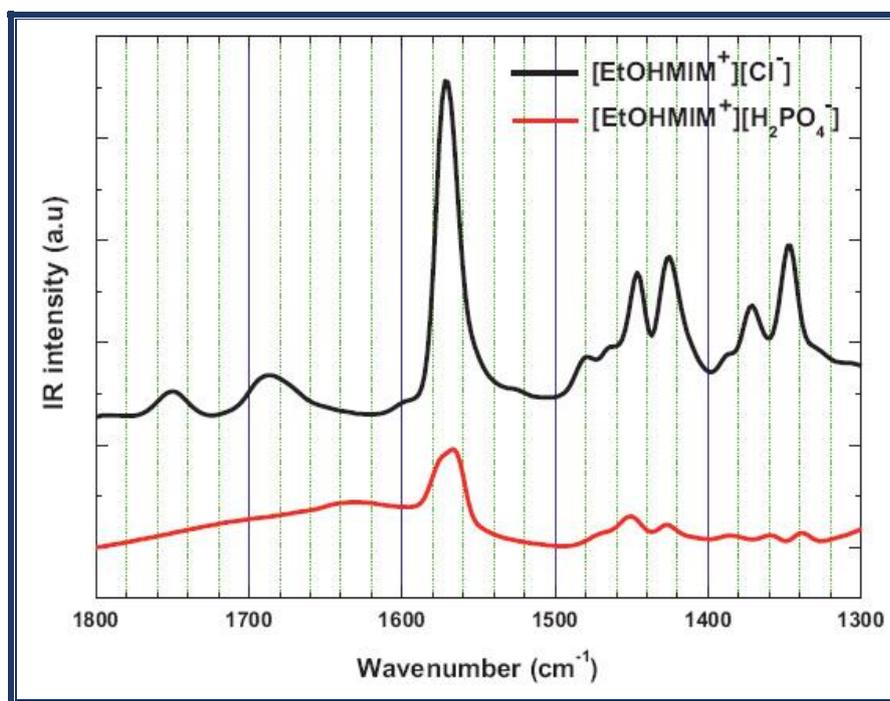
Les modes à 1175 et 1198  $\text{cm}^{-1}$  de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  sont attribués à l'étirement de  $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$  qui est observé à 1163  $\text{cm}^{-1}$  pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Le pic de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  centré à 1254  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au mode de basculement (C-H) de l'imidazolium [45].

➤ **Région 1800-1300  $\text{cm}^{-1}$ :**

Dans cette zone spectrale (figure IV-10), nous observons un spectre avec une densité élevée pour l'anion  $\text{Cl}^-$  que pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Nous remarquons le mode en 1347  $\text{cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$  qui est transformé pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en modes 1360 et 1338  $\text{cm}^{-1}$  (cycle imidazolium : C-N, C=N str,  $\text{CH}_2(\text{N})$  str,  $\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$  Str,  $\nu(\text{C-C})$ ) [39, 44, 47, 59].

En 1338  $\text{cm}^{-1}$ , la présence du mode d'étirement P=O a également observé pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [55]. La zone spectrale du basculement  $\text{CH}_2$  du cation  $[\text{EtOHMIM}^+]$  1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  semble autant être influencée par le choix de l'anion de manière moins importante.

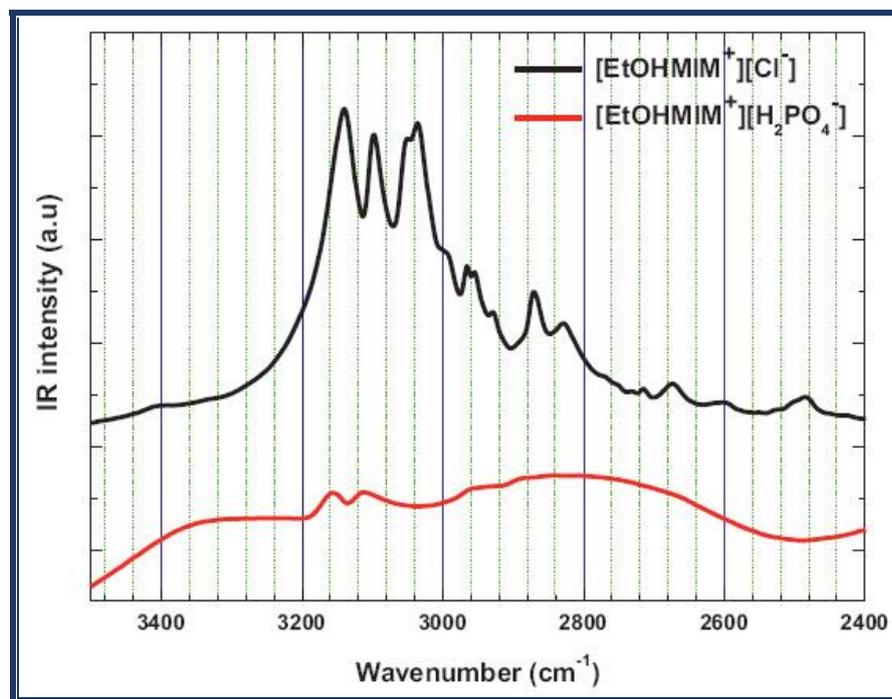
Dans la zone spectrale 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$ , on observe un décalage en fréquence du mode vibratoire attribué à l'anneau C=C et =C-H étirement [39, 51]. Le décalage est de 1572  $\text{cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$  à un épaulement à 1566  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et inversement, de 1630  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  à un doublé en 1687  $\text{cm}^{-1}$  et 1751  $\text{cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$ .



**Figure IV-10** : Spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale  $1800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ .

➤ **Région  $3500\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$  :**

Dans cette région spectrale (figure IV-11), on observe plus de pics pour l'anion  $\text{Cl}^-$  que pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Dans la gamme spectrale  $3000\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ , nous observons le mode vibratoire attribué au symétrique et antisymétrique ( $\text{CH}_2$ ) du cation  $[\text{EtOHMIM}^+]$  [39, 47]. L'étirement de l'anneau C-H se produit dans les régions  $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  qui est la région caractéristique de l'identification facile des vibrations d'étirement C-H [60]. Le mode vibrationnel du (C-H) est observé dans la gamme spectrale :  $2993, 3035, 3051, 3097 \text{ cm}^{-1}$  et  $3140 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$  et en  $3111$  et  $3157 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Nous remarquons le mode en  $3140 \text{ cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{Cl}^-$  qui est transformé pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en modes  $3111$  et  $3157 \text{ cm}^{-1}$  (H-C-C-H asymstr,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ ,  $\text{CH}_3(\text{N})$ , = C-H étirement) [39, 44, 47, 59, 60]. On notera que la présence d'une intensité d'épaule prédite à  $3311 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode vibrationnel correspondant OH (fonction alcool du cation) et éventuellement OH de l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [61].

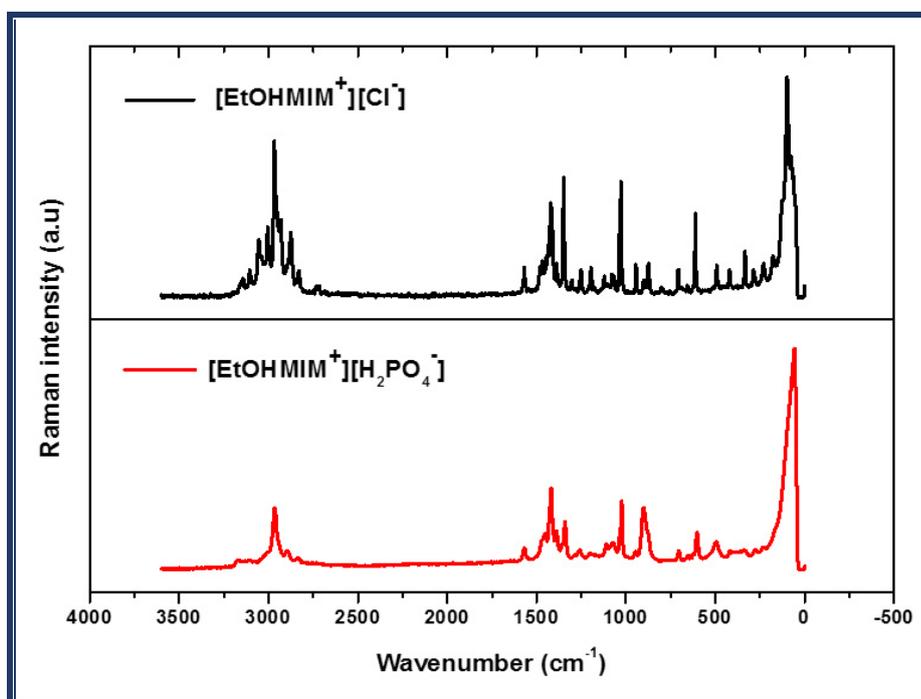


**Figure IV-11** : Spectres FTIR/ATR de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 3500-2400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.4.b.ii. La comparaison entre les spectres Raman des liquides ioniques :

Chlorure de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et dihydrogénophosphate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .

Les spectres FT-Raman  $[3500 - 45 \text{ cm}^{-1}]$  des deux (Ils) sont illustrés à la figure IV-12. Les bandes Raman observées et leurs attributions détaillées sont énumérées au tableau IV-4. Nous distinguons trois régions spectrales bien définies : 3500 - 2700, 1700 - 1000 et 1000 - 45  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV-12** : Spectres Raman de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale  $3500 - 45 \text{ cm}^{-1}$ .

[EtOHMIM <sup>+</sup> ]			
[Cl <sup>-</sup> ]	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	Affectation	Références
63(sh)	56(s)	Vibration intermoléculaire	[50, 40]
75(sh)	230(vw)	Vibration intermoléculaire	[50, 40]
99(s)	276(vw)	Vibration intermoléculaire	[50, 40]
124(sh)	335(vw)	Vibration intermoléculaire	[50, 40]
177(w)	417(vw)	Vibration intermoléculaire	[50, 40, 54]
230(w)	494(w)	$\omega(\text{N-C}), \tau(\text{N-C}), \rho(\text{CH}_2)$	[43, 44, 45]
286(w)	601(w)	$\rho(\text{CH}_2), \tau \text{ N-CH}_3$	[44, 62]
334(w)	705(vw)	$\text{NCH}_3, (\text{N})\text{CH}_2 \text{ CN bend}, \rho(\text{CH}_2), \text{CN}$	[50, 44]
421(w)	875(sh)	stretch	[50, 44, 52]
491(w)	901(m)	$\delta \text{NCH}_3$	[40, 45, 52]
611(m)	945(vw)	$(\text{N})\text{CH}_2 \text{ str}, \text{NCH}_3, \nu_2(\text{PO}_4), \text{P-O bend}$	[41, 52, 63]
655 (vw)	1023(m)	$\rho(\text{CH}), \tau(\text{CH}_3), \nu_4(\text{PO}_4)$	[42, 43, 44]
707(w)	1072(vw)	$\omega(\text{N-C}), \text{NCH}_3, \text{CN stretch}, \text{P-O bend}$	[43, 44, 55]
873(w)	1110(vw)	$\delta \text{CC}, \text{C} = \text{C-H}, (\text{N})\text{CH}_2, \text{NCH}_3, \text{CN stretch}$	[44, 52, 64]
899(vw)	1194(vw)	$\text{C} = \text{C-H}, \text{H-C-C-H}, \text{PO}_2 \text{ symstr}$	[48, 49, 52]
942(w)	1257(vw)	$\rho(\text{CH}_2), \text{NC(H)N bend}, \text{CCH bend},$	[64, 65]
1027(m)	1340(w)	$\nu_1(\text{PO}_4), \text{POH symstr}$	[44, 66, 67]
1065(w)	1356(vw)	$\text{CH defvib [op]}, \nu_1(\text{PO}_4), \text{P-OH str}$	[50, 52, 59, 64, 68]
1078(w)	1389(w)	$\text{CC str}, \text{POH asym stretch},$	[50, 59]
1121(w)	1418(m)	$\nu(\text{C-C}), \delta \text{CC}, \delta \text{CH}, \nu \text{NCH}_3$	[47, 57, 62]
1194(w)	1453(w)	$\nu_s(\text{C-C}), \text{PO}_2 \text{ sym stretch}, \text{P-O stretch},$	[55, 66]
1251(w)	1567(vw)	$\nu_3(\text{PO}_4)$	[45, 47, 56]
1303(w)	2835(vw)	$\nu_s(\text{C-C})$	[45, 47, 48, 49]
1347(m)	2893(vw)	ring H-C-C-H symbend, ring	[50, 55, 62, 63]
1389(w)	2964(m)	ipasymstr, $\rho(\text{CH}_3)$	[50, 62]
1420(m)	3003(vw)	$\rho(\text{CH}_2), \text{PO}_2 \text{ sym stretch}$	[50, 44]
1435(w)	3105(vw)	$\nu(\text{C-C}), \nu \text{NC}, \delta \text{NCH}, \rho \text{CH}_2$	[43, 44]

1445(w)	3170(vw)	$\nu(\text{C}-\text{C}), \delta\text{CCH}, \tau(\text{CH}_2) [\text{op}], \gamma(\text{CH}), \text{CN}$	[43, 44]
1466(w)		ring	[58, 59]
1480(w)		$\text{NCH}_3, (\text{N})\text{CH}_2 \text{ CN str}, \text{Ring ipsymstr},$	[56, 57, 58, 59]
1568(w)		$\text{P} = \text{O symstretch}$	[58, 59]
2829(w)		$\text{NCH}_3, (\text{N})\text{CH}_2 \text{ CN str}, \text{Ring ipsymstr}$	[66]
2874(w)		Imidazolium ring: $\text{C}-\text{N}, \text{C} = \text{N stretch}$	[43, 44, 63]
2930(w)		band	[43, 44, 47]
2957(sh)		Imidazolium ring: $\text{C}-\text{N}, \text{C} = \text{N stretch}$	[43, 44]
2966(m)		band, $(\text{N})\text{CH}_2 \text{ str}, \text{C}-\text{H deformation},$	[43, 66]
3003(w)		Imidazolium ring: $\text{C}-\text{N}, \text{C} = \text{N stretch}$	[43, 44, 47]
3037(sh)		band, $\delta\text{CH}_2, \text{ring ipasymstr}, \text{CC str},$	[43, 44]
3054(w)		$(\text{N})\text{CH}_2 \text{ str}, \text{NCH}_3\text{CN str}$	[43, 44]
3104(w)		$\nu(\text{C}-\text{C}), \nu\text{CH}_3\text{-N-CN}$	[43, 44, 56]
3143(vw)		$\text{NCH}_3 \text{ HCH sym bend}, \text{NCH}_3 \text{ CNstr}, \delta\text{HCC},$	[43, 44, 47]
		$\nu(\text{C}-\text{C})$	[43, 44, 47]
		$\delta\text{CH}_3, \nu\text{CN}, \delta\text{NCH}$	[43, 44]
		$\nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{N}-\text{C}),$	
		$\nu_s(\text{CH}_3), (\text{N})\text{CH}_2, \text{NCH}_3 \text{ sym stretch}$	
		$\nu_s(\text{CH}_2), (\text{N})\text{CH}_2, \text{NCH}_3 \text{ sym stretch}$	
		$(\text{N})\text{CH}_2, \text{NCH}_3 \text{ sym stretch}$	
		$\nu_s(\text{CH}_3), \text{NCH}_3 \text{ sym stretch}$	
		$\text{NCH}_3 \text{ asym stretch}, \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
		$\text{NCH}_3 \text{ asym stretch}, \text{C}-\text{H stretch}$	
		$\text{C}-\text{H stretch}$	
		$\text{C}-\text{H stretch}$	
		$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H asym stretch}, \nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{C}(2)),$	
		$(\text{N})\text{CH}_2$	
		$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H asym stretch}, \nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{C}(2)),$	
		$\text{NCH}_3 \text{ HCH asymstr}$	
		$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H asym stretch}, \nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{C}(4)),$	
		$\nu_{\text{as}}(\text{H}-\text{C}(5))$	

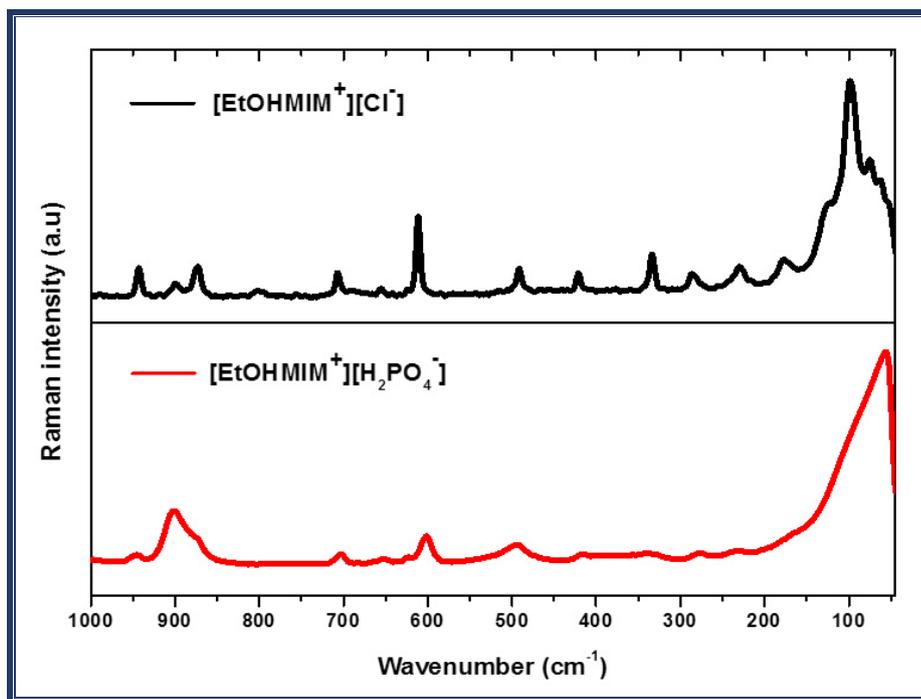
**Tableau IV-4 :** Bandes FT-Raman observées et leur affectation au 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium avec des anions chlorure et dihydrogénophosphate ;

(vw = très faible, w = faible, m = moyen, s = fort, sh = épaulement, str = étirement, d = déformation, bend = déformation en flexion,  $\omega$  = remuement,  $\rho$  = basculement,  $\tau$  = torsions, s = symétrique, as = asymétrique).

#### ➤ Région 1000-45 $\text{cm}^{-1}$ :

Dans cette région (figure IV-13), nous observons les modes caractéristiques de l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Les bandes apparaissant dans la zone 200 - 50  $\text{cm}^{-1}$  affectées aux vibrations intermoléculaires [50, 40]. Les modes compris entre 230 et 655  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à  $\text{NCH}_3$  pour les deux (Ils) [50, 43, 44, 62, 63]. Le mode de flexion symétrique  $\nu_2$  de l'anion dihydrogénophosphate est observé à 417  $\text{cm}^{-1}$ . La vibration de flexion du groupe P-O donne une bande très faible à faible dans la région 600-400  $\text{cm}^{-1}$  pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [52]. De plus, on remarque la présence des modes vibratoires suivants:

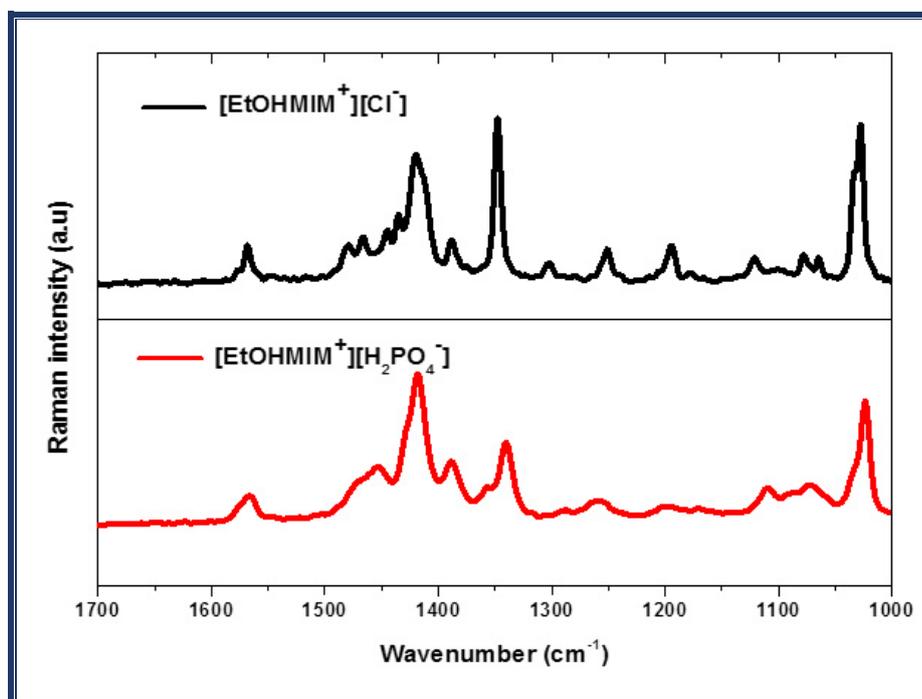
705, 875, 901 et 945  $\text{cm}^{-1}$  affectés respectivement à l'étirement symétrique  $\text{PO}_2$ , à l'étirement symétrique POH et à l'étirement antisymétrique.



**Figure IV-13:** Spectres Raman de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 1000 - 45  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ➤ Région 1700-1000 $\text{cm}^{-1}$ :

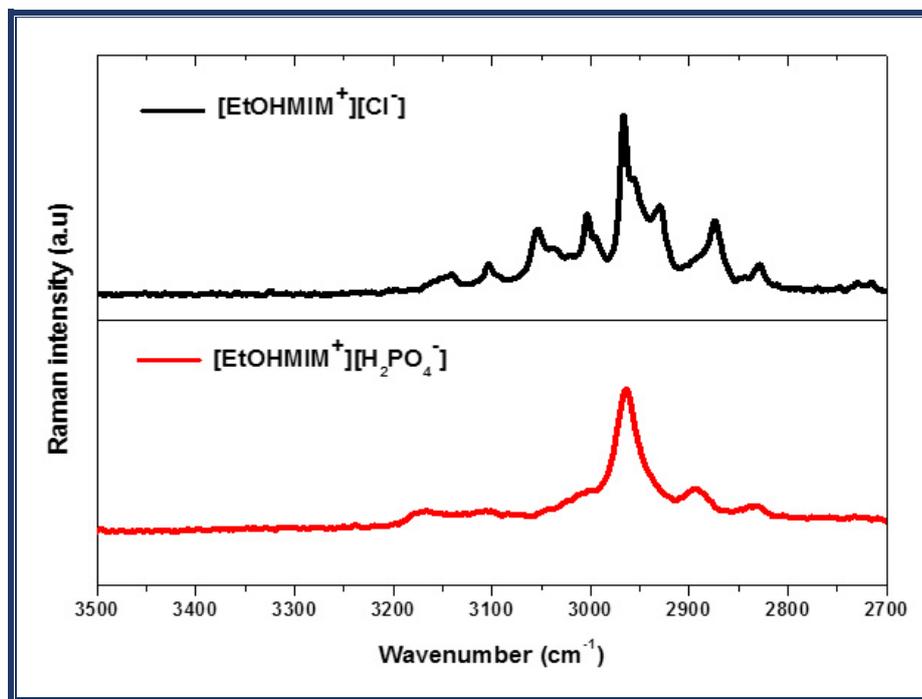
Dans cette région (Figure IV-14), les deux (Ils) ont des intensités presque similaires sans avoir un grand décalage de fréquence du mode vibratoire. Dans la gamme 1300 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , nous observons le mode vibratoire attribué à C-C du cation et les vibrations de l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Deux modes d'étirement symétrique  $\text{PO}_2$  sont attendus entre 1072 et 1194  $\text{cm}^{-1}$ , un étirement P-O en 1072  $\text{cm}^{-1}$  et un étirement symétrique P=O en 1340  $\text{cm}^{-1}$  [52, 55, 64, 68]. Les modes Raman à 1347  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux vibrations d'étirement (N)CH<sub>2</sub>CN pour l'anion  $\text{Cl}^-$ , qui est transformé pour l'anion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en modes 1340 et 1356  $\text{cm}^{-1}$  [50, 62, 63]. Les bandes apparaissant dans la zone 1435 - 1389  $\text{cm}^{-1}$  affectées au cycle imidazolium : C-N, C=N bandage d'étirement. Pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , nous observons quatre modes en 1435, 1445, 1466 et 1568  $\text{cm}^{-1}$  affectés à l'étirement de NCH<sub>3</sub>CN, tandis que pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  ce mode a été observé à 1453 et 1567  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV-14** : Spectres Raman de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 1700 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ **Région 3500-2700  $\text{cm}^{-1}$  :**

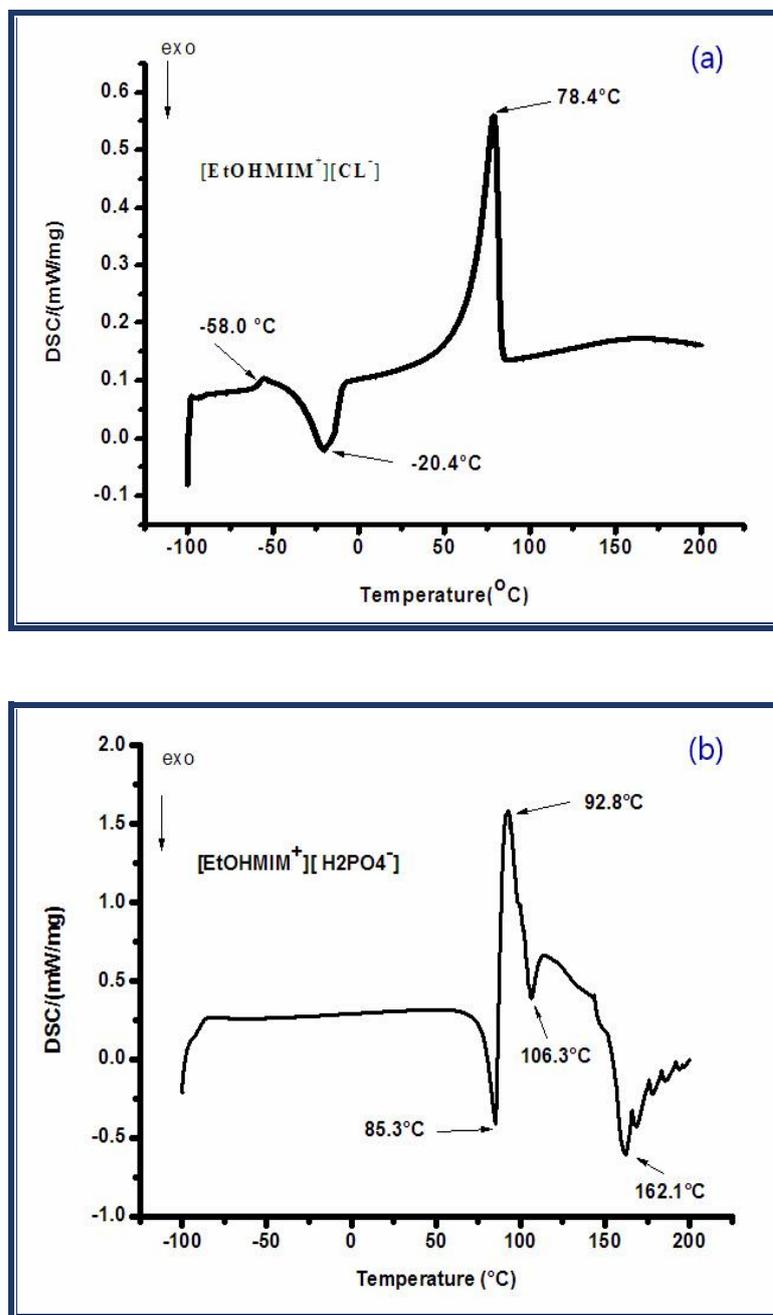
Il est à noter que dans cette région, on observe le seul mode vibratoire du cation (figure IV-15). Les bandes dues aux vibrations du  $\text{CH}_3$  et à l'étirement symétrique du  $\text{NCH}_3$  se situent entre 3000 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  et sont de très faible à moyenne intensité. Pour le  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , les modes Raman à 3037 et 3054  $\text{cm}^{-1}$  attribués à l'étirement C-H ne sont pas disponibles pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Les modes à 3104 et 3143  $\text{cm}^{-1}$  de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  sont attribués à un étirement antisymétrique H-C-C-H et à un mode vibrationnel antisymétrique (H-C(2)) qui sont observés à 3105  $\text{cm}^{-1}$  pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Nous observons également dans le pic de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  centré à 3170  $\text{cm}^{-1}$  la présence d'un étirement antisymétrique H-C-C-H avec un mode vibrationnel attribué à l'antisymétrique (H-C(4)) et (H-C(5)) de l'imidazolium.



**Figure IV-15 :** Spectres Raman de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  dans la gamme spectrale 3500 - 2700  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **IV.5. Propriétés thermiques :**

Les thermogrammes DSC pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  sont présentés à la Figure IV-16 et les courbes d'analyse thermogravimétrique (TGA) et les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) sont présentées à la figure IV-17. Le diagramme spectrométrique de masse des gaz échappés des liquides ioniques  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  est présenté à la figure IV-18. Les paramètres de gravimétrie thermique extraits de ces courbes sont présentés dans le tableau IV-5.



**Figure IV-16** : Thermogrammes DSC de liquides ioniques ; (a) pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et (b) pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  à  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### IV.5.a. Thermogramme DSC :

En ce qui concerne  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , on peut voir sur la figure IV-16 (a) et le tableau IV-5 que lors du chauffage à partir d'une température plus basse ( $-100^\circ$ ), on observe des transitions vitreuses  $T_g = -58\text{ }^\circ\text{C}$ , puis un pic exothermique débutant à  $-36,2\text{ }^\circ\text{C}$  avec une enthalpie de  $24,21\text{ J/g}$  qui correspond à la cristallisation de l'échantillon, puis un pic endothermique débutant à  $64\text{ }^\circ\text{C}$  dans la phase de chauffage

correspondent au point de fusion de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  avec une enthalpie de 79,44 J/g.

Dans la courbe DSC (figure IV-16 (b)),  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  n'a pas montré une transition vitreuse lors du balayage thermique, puis un pic exothermique a commencé à 77 °C. Un pic endothermique a été observé à 84 °C dans la phase de chauffage correspondant au point de fusion de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Nous observons également un autre pic endothermique à 117 °C qui correspond probablement au point de fusion d'une seconde morphologie du même échantillon [69, 70]. Les températures de décomposition et de décomposition totale sont indiquées dans le tableau IV-5.

Liquides Ioniques	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>dT</sub> (°C)
$[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$	- 58	- 36,2	64	250	317
$[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	/	77	84	264	365

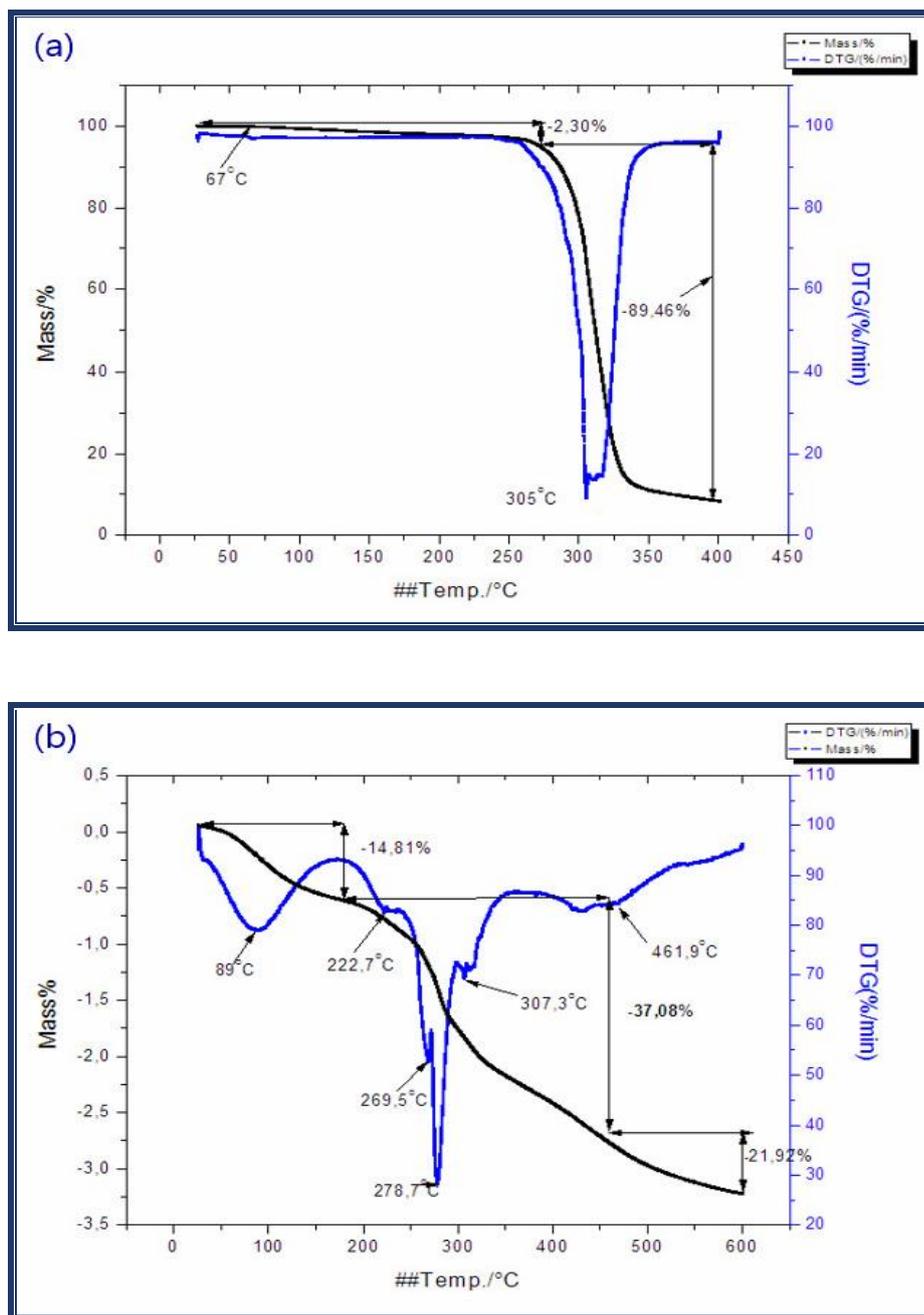
**Tableau IV-5** : Propriétés thermiques de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  et de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .

#### IV.5.b. Stabilité thermique :

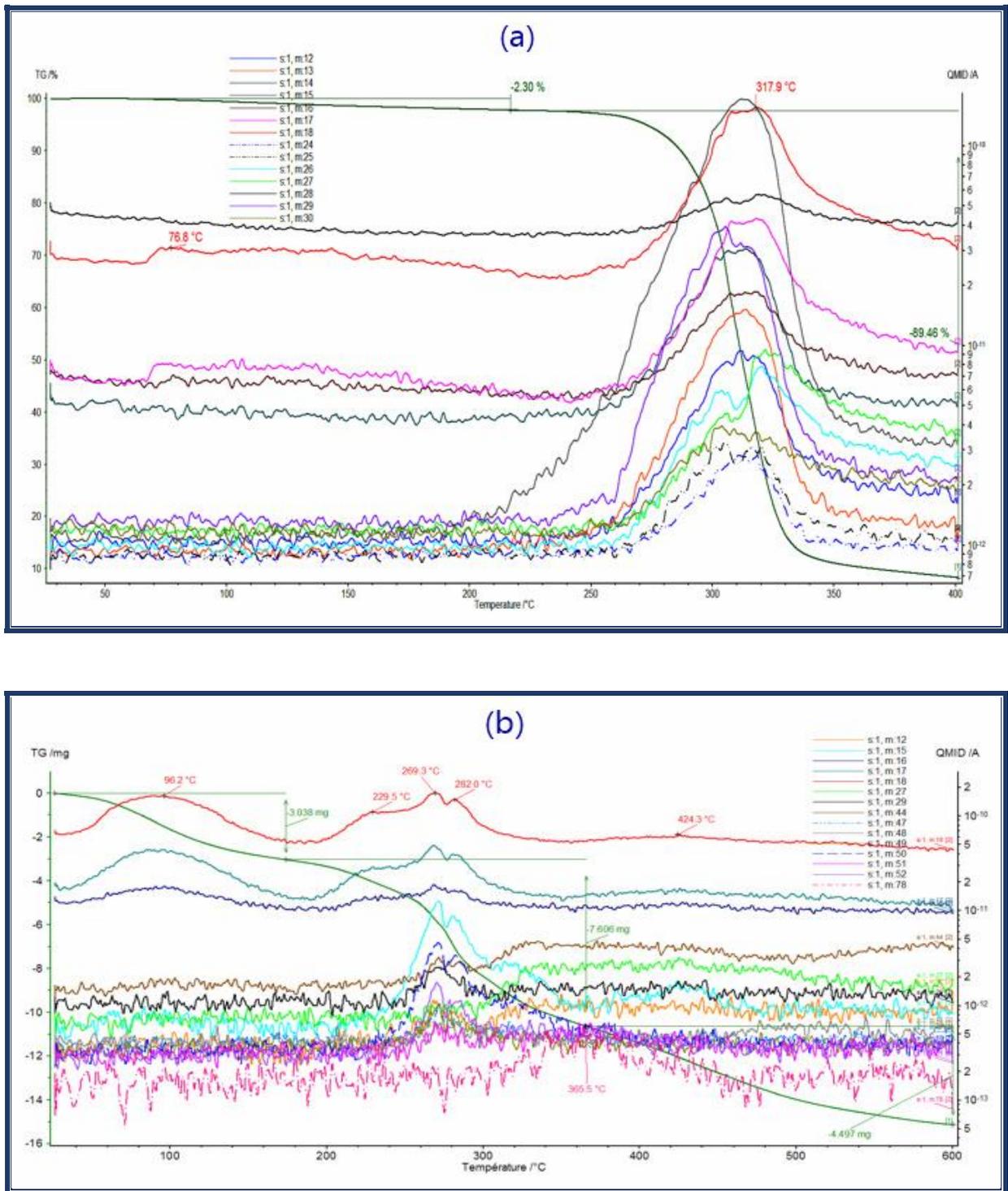
Selon les courbes TGA et DTG de la figure IV-17 (a), la stabilité thermique de  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$  couvre un large domaine de température entre -100 °C et 250 °C. Une perte de masse a commencé en deux étapes entre 20 °C et 400 °C. Pour la première étape, une perte de masse de 2,30 % commence à près de 67 °C et se termine à une température de 253 °C. Cette perte correspond au dégagement du gaz H<sub>2</sub>O identifié à partir de la courbe de spectrométrie de masse. La deuxième étape (de 253 °C à environ 334 °C), une perte de 89,46 %, correspondant à la libération de CH<sub>3</sub> et OH et d'autres fragments identifiés comme gaz de la courbe de spectrométrie de masse.

Pour l'échantillon  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , les thermogrammes TGA et DTG (figure IV-17 (b)) montrent que ce composé est stable en dessous de 50 °C et subit un changement à partir de cette température en trois étapes, laissant un résidu rougeâtre

de 26,19 % de la masse initiale à 600 °C. La première étape débute à près de 50 °C avec une perte de masse de 14,81 % et se termine à une température de 200 °C correspondant à la libération de H<sub>2</sub>O comme gaz identifié par la courbe de spectrométrie de masse. La deuxième étape débute à 200 °C et se termine à environ 360 °C par une perte de 37,08 % correspondant à la libération de H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>, OH et d'autres fragments identifiés comme gaz de la courbe de spectrométrie de masse, et la troisième étape entre 360 et 600 °C par une perte de 21,92 %.



**Figure IV-17** : TGA et DTG de liquides ioniques ; (a) pour  $[EtOHMIM^+][Cl^-]$  de 20 °C à 400 °C et (b) pour  $[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]$  de 20 °C à 600 °C.



**Figure IV-18** : Diagramme spectrométrique de masse des gaz échappés de liquides ioniques ; ((a) pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ , 20 °C à 400 °C) et ((b) pour  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , 20 °C à 600 °C).

### **IV.6. Conclusion :**

Dans cette dernière partie, nous avons synthétisé un nouveau liquide ionique à fonction hydroxyle à base de 1-(hydroxyéthyl) -3-méthylimidazolium dihydrogénophosphate avec un rendement de 98 % en deux étapes de synthèse où l'anion  $\text{Cl}^-$  a été échangé par  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Ce nouveau composé a été caractérisé par RMN, FTIR/ATR, FT Raman et DSC. Les mesures de spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  confirment la géométrie et la pureté des liquides ioniques ciblés. L'anion semble jouer un rôle important dans la stabilité thermique du composé ainsi que dans son comportement vibratoire. Les résultats de spectroscopie vibrationnelle et de DSC ont été comparés à ceux obtenus sur le même composé intermédiaire  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{Cl}^-]$ . Le composé final, c'est-à-dire  $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  présente des propriétés vibrationnelles et thermiques plus intéressantes en raison du type d'anion.

D'autre part, l'approche (ACP) que nous avons appliquée au cours de nos recherches nous a conduit à comparer le modèle expérimental de biocapteur de glucose et l'amélioration théorique de ses performances. La principale difficulté lors de la réalisation de cette méthode d'analyse consiste en des caractéristiques complètes de la base de données des biocapteurs. Certaines approximations ont été réalisées pour la base de données complète. En perspective de ce travail, nous projetons d'associer d'autres formalismes qui peuvent traiter la classification obtenue en utilisant l'ACP et intégrer d'autres variables qui caractérisent les biocapteurs.

Telle a été la conclusion de ce chapitre, que nous avons voulu servir de grande marque personnelle au sujet de cette thèse. Nous invitons donc toute personne intéressée à exploiter les résultats des travaux de laboratoire que nous avons accomplis, ainsi qu'à s'appuyer sur l'étude théorique d'analyse que nous avons menée, afin de poursuivre et d'enrichir ce même sujet de recherche.

**Références bibliographiques :**

- [1] a) D. Betz, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann et F. E. Kühn ; *Récents progrès en catalyse d'oxydation utilisant des liquides ioniques comme solvants*. Coordination Chemistry Reviews, (2011), 255(13-14), 1518-1540. b) B. Haddad, D. Villemin , E.H. Belarbi ; *Synthesis of palladium-bidentate complex and its application in Sonogashira and Suzuki coupling reactions*. Chemical Papers 68 (5), (2014), 656-661.
- [2] a) J. Fraga-Dubreuil et J. P. Bazureau ; *Synthèse de petites molécules organiques sur support de phase liquide ionique greffée*. Tetrahedron Letters, (2001), 42(35), 6097-6100. b) M. Debdab, F. Mongin et J. P. Bazureau ; *Ionic-liquid-supported thesis of amines and derives*. Synthesis, 2006, (23), 4046-4052.
- [3] N. Nie, D. Zheng, L. Dong et Y. Li ; *Thermodynamic properties of the water+ 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride system*. Journal of Chemical & Engineering Data, (2012), 57(12), 3598-3603.
- [4] Y. Qu, C. Huang, Y. Song, J. Zhang et B. Chen ; *Déshydratation efficace du glucose en 5-hydroxyméthylfurfural catalysée par le liquide ionique, tétrafluoroborate de 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium*. Bioresource technology, (2012), 121, 462-466.
- [5] V. Najdanovic-Visak, A. Rodriguez, Z. P. Visak, J. N. Rosa, C. A. Afonso, M. N. da Ponte et L. P. N. Rebelo ; *Effets de co-solvants dans le LLE de liquides ioniques à base de 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium + 2-propanol + dichlorométhane ou de 1,2-dichloroéthane*. Équilibres de phase liquide, (2007), 254(1-2), 35-41.
- [6] A. H. Jalili, A. Mehdizadeh, M. Shokouhi, H. Sakhaeinia et V. Taghikhani ; *Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium avec différents anions*. The Journal of Chemical Thermodynamics, (2010), 42(6), 787-791.
- [7] S. Zhang, X. Qi, X. Ma, L. Lu, Q. Zhang et Y. Deng ; *Étude de l'interaction cation-anion dans des paires d'ions à base de 1(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium- par des calculs et des expériences de théorie fonctionnelle de la densité*. Journal of Physical Organic Chemistry, (2012), 25(3), 248-257.
- [8] H. Sakhaeinia, V. Taghikhani, A. H. Jalili, A. Mehdizadeh, et A. A. Safekordi ; *Solubilité de H<sub>2</sub>S dans des liquides ioniques de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium avec différents anions*. Équilibres de phase fluide, (2010), 298(2), 303-309.
- [9] S. K. Panja, B. Haddad et J. Kiefer ; *Agrégats du 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium picrate liquide ionique : de la prédiction théorique en phase gazeuse aux preuves expérimentales à l'état solide*. ChemPhysChem, (2018), 19(22), 3061-3068.
- [10] M. Ebrahimi, A. N. Ahmadi, A. A. Safekordi, F. Fateminasab et A. Mehdizadeh, *Données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires {heptane+ aromatique+ 1-(2-*

- hydroxyéthyl*)-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyle) imide ([hemim][NTf2])).  
Journal of Chemical & Engineering Data, (2014), 59(2), 197-204.
- [11] S.K. Panja , B. Haddad , M. Debdab , J. Kiefer , Y. Chaker , S. Bresson et A. Paolone ; *Cluster formation through hydrogen bond bridges across chloride anions in a hydroxyl-functionalized ionic liquid*. Chem Phys Chem 20 (7), (2019), 936-940.
- [12] J. Sun, S. Zhang, W. Cheng et J. Ren ; *Liquide ionique à fonction hydroxyle : nouveau catalyseur efficace pour la fixation chimique du CO<sub>2</sub> au carbonate cyclique*. Tétraèdres, (2008), 49(22), 3588-3591.
- [13] T. Werner, N. Tenhumberg et H. Buettner ; *Imidazoles à fonction hydroxyle : additifs hautement actifs pour la synthèse catalysée par l'iodure de potassium de dérivés de 1,3-dioxolan-2-one d'époxydes et de dioxyde de carbone*. ChemCatChem, (2014), 6(12), 3493-3500.
- [14] M. Reslan et V. Kayser ; *Liquides ioniques comme stabilisants biocompatibles des protéines*. Examens biophysiques, (2018), 10(3), 781-793.
- [15] Y. Fan, X. Wang, L. Zhang, J. Li, L. Yang, P. Gao et Z. Zhou ; *Synthèse catalysée par lipase de biodiesel dans un liquide ionique fonctionnalisé par hydroxyle*. Chemical Engineering Research and Design, (2018), 132, 199-207.
- [16] M. Erbedinger & al. ; *Enzymatic catalysis of formation of Z-aspartame in ionic liquid - An alternative to enzymatic catalysis in organic solvents*. Biotechnol Prog, (2000) Nov-Dec, 16(6), 1129-31.
- [17] H. Jarrar ; *Bioelectrodes enzymatiques pour des applications en biocapteurs et en biopiles*. Thèse de doctorat - école Supérieure de chimie de Montpellier, (2011).
- [18] K.R. Seddon, A. A. Stark et M. J. Torres ; *Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. Pure Appl. Chem, (2000), 72, 2275-2287.
- [19] M. Tunckol ; *Fonctionnalisation de Nanotubes de Carbone Multi-Parois par des Polymères*. *Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Polymers*. Thèse de doctorat - université de Toulouse (juillet 2012).
- [20] J. S. Torrecilla, E. Rojo, J. Garcia, F. Rodriguez ; *Principal component analysis/UV spectroscopy for the determination of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid and toluene concentrations in aqueous solutions*. Industrail & Engineering Chemistry Research. Volume: 47, Issue: 11, Pages: 4025-4028.
- [21] H. Guettaf ; *Etude des propriétés diélectriques des liquides ioniques à base d'imidazolium par spectroscopie diélectrique et data mining*. Mémoire de master en physique des matériaux - Université de Tiaret.
- [22] G. Montavon & al. ; *Machine learning of molecular electronic properties in chemical compound space*. New Journal of Physics, 2013, (15), 095003.

- [23] *Guidance document on the validation of (quantitative) structure-activity relationships [(Q)SAR] models*. OECD-Environment Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment. No. 69, 30-Mar, 2007.
- [24] P. Izadiyan, M.H Fatemi et M. Izadiyan ; *Elicitation of the most important structural properties of ionic liquids affecting ecotoxicity in limnic green algae : a QSAR approach*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 87, (2013), 42-48.
- [25] T. Moumene & al. ; *Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids*. *Journal of Molecular Structure*, 1065-1066, (2014), 86-92.
- [26] Y. Zhang, Y. Liu, Z. Chu, L. Shi et W. Jin ; *Amperometric glucose biosensor based on direct assembly of Prussian blue film with ionic liquid-chitosan matrix assisted enzyme immobilization*. *Sensors and Actuators B* 176, (2013), 978-984.
- [27] J. Wan, J. Bi, P. Du et S. Zhang ; *Biosensor based on the biocatalysis of microperoxidase-11 in nanocomposite material of multiwalled carbon nanotubes/room temperature ionic liquid for amperometric determination of hydrogen peroxide*. *Analytical Biochemistry* 386, (2009), 256-261.
- [28] M. Ratel ; *Propriétés des monocouches auto-assemblées du liquide ionique 1-(12-mercaptododécyl)-3- méthylimidazolium*. Mémoire de master - Université de Montréal, (aout 2011).
- [29] S.-C. Fernandes ; *Biosensor for chlorogenic acid based on an ionic liquid containing iridium nanoparticles and polyphenol oxidase*. *Talanta* 79, (2009), 222-228.
- [30] K. dos Santos Maguerroski and al. ; *Pine nut peroxidase immobilized on chitosan crosslinked with citrate and ionic liquid used in the construction of a biosensor*. *Enzyme and Microbial Technology* 44, (2009), 400-405.
- [31] D. Brondania and al. ; *Biosensor based on platinum nanoparticles dispersed in ionic liquid and laccase for determination of adrenaline*. *Sensors and Actuators B* 140, (2009), 252-259.
- [32] Xiaojun Chen and al. ; *Bienzymatic glucose biosensor based on three dimensional macroporous ionic liquid doped sol-gel organic-inorganic composite*. *Sensors and Actuators B* 163, (2012), 272-280.
- [33] A. Homayoun Keihan ; *A highly sensitive choline biosensor based on bamboo-like multiwall carbon nanotubes/ionic liquid/Prussian blue nanocomposite*. *Sensors and Actuators B* 204, (2014), 694-703.
- [34] Y. Zheng and al. ; *An acetylcholinesterase biosensor based on ionic liquid functionalized graphene-gelatin-modified electrode for sensitive detection of pesticides*. *Sensors and Actuators B* 210, (2015), 389-397.

- [35] M. Wei et J. Wang ; *A novel acetylcholinesterase biosensor based on ionic liquids-AuNPs-porous carbon composite matrix for detection of organophosphate pesticides*. Sensors and Actuators B 211, (2015), 290-296.
- [36] X. Liu and al. ; *Amperometric glucose biosensor with remarkable acid stability based on glucose oxidase entrapped in colloidal gold-modified carbon ionic liquid electrode*. Biosensors and Bioelectronics 25, (2010), 2675-2679.
- [37] D. Abd El-Hady et A.- K. Youssef ; *Hyphenation of ionic liquid albumin glassy carbon biosensor or protein label-free sensor with differential pulse stripping voltammetry for interaction studies of human serum albumin with fenoprofen enantiomers*. Analytica Chimica Acta 772, (2013), 68-74.
- [38] A. Akbarisehat and al. ; *Fast Immobilization of Glucose Oxidase on Graphene Oxide for Highly Sensitive Glucose Biosensor Fabrication*. Int. J. Electrochem. Sci, 10 (2015) 272-286.
- [39] Y. Chaker , H. Ilikti , M. Debdab , T. Moumene , E.H. Belarbi , A. Wadouachi et S. Bresson ; *Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids*. Journal of Molecular Structure 1113, (2016), 182-190.
- [40] B. Haddad , J. Kiefer , H. Brahim , E.H. Belarbi , D. Villemin , S. Bresson et O. Palumbo ; *Effects of C (2) methylation on thermal behavior and interionic interactions in imidazolium-based ionic liquids with highly symmetric anions*. Applied Sciences 8 (7) (2018) 1043.
- [41] D. Hadji , B. Haddad , S.A. Brandán , S.K. Panja , A. Paolone , M. Draï et M. Rahmouni ; *Synthesis, NMR, Raman, thermal and nonlinear optical properties of dicationic ionic liquids from experimental and theoretical studies*. Journal of Molecular Structure 1220 (2020) 128713.
- [42] M. Boumediene , B. Haddad , A. Paolone , M.A. Assenine , D. Villemin , M. Rahmouni et S. Bresson ; *Synthesis, conformational studies, vibrational spectra and thermal properties, of new 1, 4-(phenylenebis (methylene) bis (methyl-imidazolium) ionic liquids*. Journal of Molecular Structure 1220 (2020) 128731.
- [43] B. Haddad , A. Paolone , M. Draï , M. Boumediene , D. Villemin , E.H. Belarbi et O. Abbas ; *Para-xylyl linked bis-imidazolium ionic liquids: A study of the conformers of the cation and of the anion-cation hydrogen bonding*. Journal of Molecular Structure 1175 (2019) 175-184.
- [44] M. Boumediene , B. Haddad , A. Paolone , M. Draï , D. Villemin , M. Rahmouni et O. Abbas ; *Synthesis, thermal stability, vibrational spectra and conformational studies of novel dicationic meta-xylyl linked bis-1-methylimidazolium ionic liquids*. Journal of Molecular Structure 1186 (2019) 68-79.
- [45] B. Haddad, D. Mokhtar, M. Goussef, E.H. Belarbi, D. Villemin, S. Bresson et J. Kiefer ; *Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors*. Journal of Molecular Structure 1134 (2017) 582-590.

- [46] A. Ahmed, Y. Chaker, E.H. Belarbi, O. Abbas, J.N. Chotard, H.B. Abassi et S. Bresson ; *XRD and ATR/FTIR investigations of various montmorillonite clays modified by monocationic and dicationicimidazolium ionic liquids*. Journal of Molecular Structure 1173 (2018) 653-664.
- [47] J. Kausteklis , V. Aleksa , M.A. Iramain et S.A. Brandán ; *Effect of cation-anion interactions on the structural and vibrational properties of 1-butyl-3-methyl imidazolium nitrate ionic liquid*. Journal of Molecular Structure 1164 (2018) 563-576.
- [48] B. Haddad, A. Paolone, D. Villemin, J.F. Lohier, M. Draï, S. Bresson et E.H. Belarbi ; *paraXylyl bis(1-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide: Synthesis, crystal structure, thermal stability, vibrational studies*. Journal of Molecular Liquids 260 (2018) 391-402.
- [49] S.K. Panja, H. Boumediene, M. Draï, D. Villemin et S. Bresson ; *Probing effect of weak H-bonding on conformational change in ionic liquid: Experimental and DFT studies*. Journal of Molecular Liquids 266 (2018) 727-732.
- [50] V.H. Paschoal, L.F. Faria et M.C. Ribeiro ; *Vibrational spectroscopy of ionic liquids*. Chemical reviews 117 (10) (2017) 7053-7112.
- [51] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa et S. Bresson ; *Study of imidazoliumdicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion*. Journal of Molecular Structure 1083 (2015) 179-186.
- [52] A.B. Ahmed, H. Feki, Y. Abid, H. Boughzala, C. Minot et A. Mlayah ; *Crystal structure, vibrational spectra and theoretical studies of L-histidiniumdihydrogen phosphate-phosphoric acid*. Journal of Molecular Structure 920 (1-3) (2009) 1-7.
- [53] B. Haddad, A. Paolone, D. Villemin, M. Taqiyeddine, E.H. Belarbi, S. Bresson et J. Kiefer ; *Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphoniumbis (trifluoromethanesulfonyl) imide*. Journal of Molecular Structure 1146 (2017) 203-212.
- [54] M.A. Assenine, B. Haddad, A. Paolone, S.A. Brandán, D. Villemin, M. Boumediene et S. Bresson ; *Experimental and DFT studies on structure, spectroscopic and thermal properties of N-Methyl-N, N, N-trioctylammonium chloride ionic liquid*. Journal of Molecular Structure 1230 (2021) 129625.
- [55] T. Okura, T. Miyachi et H. Monma ; *Properties and vibrational spectra of magnesium phosphate glasses for nuclear waste immobilization*. Journal of the European Ceramic Society 26 (4-5) (2006) 831-836.
- [56] S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M. Cinar et N. Sundaraganesan ; *Molecular structure, vibrational spectroscopic, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 2-aminobenzimidazole*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 84 (1) (2011) 184-195.

- [57] B. Haddad, S.A. Brandán, M.A. Assenine, A. Paolone, D. Villemin et S. Bresson ; *Bidentate cation-anion coordination in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate supported by vibrational spectra and NBO, AIM and SQMFF calculations*. Journal of Molecular Structure 1212 (2020) 128104.
- [58] B. Fetouhi, B. Haddad, S.A. Brandán, A. Paolone, D. Villemin, M. Boumediene et S. Bresson ; *Synthesis, molecular structure, and properties of DABCO bromide based ionic liquid combining spectroscopic studies with DFT calculations*. Journal of Molecular Structure 1233 (2021) 130102.
- [59] M. Draï, A. Mostefai, A. Paolone, B. Haddad, E. Belarbi, D. Villemin et M. Rahmouni ; *Synthesis, experimental and theoretical vibrational studies of 1-methyl and 1, 2-dimethyl, 3-propyl imidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide*. Journal of Chemical Sciences 129 (6) (2017) 707-719.
- [60] S. Guidara, H. Feki et Y. Abid ; *Molecular structure, NLO, MEP, NBO analysis and spectroscopic characterization of 2, 5-dimethylanilinium dihydrogen phosphate with experimental (FT-IR and FT-Raman) techniques and DFT calculations*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 133 (2014) 856-866.
- [61] V. Emmanuel, B. Odile et R. Céline ; *FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 136 (2015) 1255-1259.
- [62] N.E. Heimer, R.E. Del Sesto, Z. Meng, J.S. Wilkes et W.R. Carper ; *Vibrational spectra of imidazoliumtetrafluoroborate ionic liquids*. Journal of molecular liquids 124 (1-3) (2006) 84-95.
- [63] M. Kadari, E.H. Belarbi, T. Moumene, S. Bresson, B. Haddad, O. Abbas et B. Khelifa ; *Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylenebis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies*. Journal of Molecular Structure 1143 (2017) 91-99.
- [64] R.L. Frost, Y. Xi, M. Beganovic, F.M. Belotti et R. Scholz ; *Vibrational spectroscopy of the phosphate mineral lazulite-(Mg, Fe) Al<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•(OH)<sub>2</sub> found in the Minas Gerais, Brazil*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 107 (2013) 241-247.
- [65] T. Moumene, E.H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa et S. Bresson ; *Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationicimidazolium ionic liquids*. Journal of Molecular Structure 1065 (2014) 86-92.
- [66] J. Kausteklis, V. Aleksa, M.A. Iramain et S.A. Brandán ; *DFT and vibrational spectroscopy study of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid*. Journal of Molecular Structure 1175 (2019) 663-676.

- [67] S.A. Katsyuba, E.E. Zvereva, A. Vidis et P.J. Dyson ; *Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids*. The Journal of Physical Chemistry A 111 (2) (2007) 352-370.
- [68] J.M. Stutman, J.D. Termine et A.S. Posner ; *Vibrational spectra and structure of the phosphate ion in some calcium phosphates*. Transactions of the New York Academy of Sciences, Series II, 27 (6) (1965) 669-675.
- [69] B. Haddad, A. Kachroudi, G. Turkey, E.H. Belarbi, A. Lamouri, D. Villemin et A. Sylvestre ; *The interplay between molecular structure and dielectric properties in ionic liquids: A comparative study*. Journal of Molecular Liquids 324 (2021) 114674.
- [70] B. Haddad, T. Moumene, D. Villemin, J.F. Lohier, E.H. Belarbi ; *Bis-methyl imidazoliummethylidenebis (trifluoromethanesulfonyl) imide, crystal structure, thermal and dielectric studies*. Bulletin of Materials Science 39 (3) (2016) 797-801.

---

---

**Conclusion**

**Générale**

---

---

### Conclusion générale

Les biocapteurs à base de liquides ioniques (ILs) représentent une avancée prometteuse dans le domaine des dispositifs analytiques, en raison des propriétés uniques des ILs et de leur capacité à améliorer les performances des capteurs électrochimiques et optiques, où la nécessité de matrices conductrices stables est essentielle pour assurer une bonne transmission du signal et une interaction optimale avec les analytes ciblés.

Les ILs, en tant que sels fondus à température ambiante, présentent des caractéristiques remarquables telles qu'une stabilité thermique élevée, une conductivité ionique importante, une faible volatilité et une compatibilité avec divers matériaux. Cela en fait les matériaux de choix pour améliorer la sélectivité et la robustesse des biocapteurs.

En effet, la stabilité thermique des ILs garantit l'efficacité des biocapteurs dans diverses conditions. Grâce à leur biocompatibilité accrue, leur faible volatilité et leur haute conductivité ionique, les ILs offrent une meilleure interaction avec les composants biologiques tout en préservant l'intégrité des biocapteurs. Cela a conduit à une amélioration des performances globales, notamment en termes de sensibilité et de durabilité, dans des conditions où les matrices traditionnelles échouent souvent.

Par ailleurs, la capacité des ILs à dissoudre un large éventail de composés organiques et inorganiques permet une flexibilité dans le choix des réactifs et des matériaux pour la construction de biocapteurs et les rend distinctifs pour les milieux complexes et pour des applications dans divers domaines, notamment la détection de polluants environnementaux, le suivi médical et la détection d'agents pathogènes.

Le développement de ces biocapteurs implique une étape cruciale de synthèse, où les ILs sont judicieusement choisis et intégrés dans la matrice de détection. Les ILs peuvent être modifiés pour accroître les interactions spécifiques avec les biomolécules cibles, augmentant ainsi la limite de détection de nombreux dispositifs.

Les études montrent que l'utilisation de ILs permet une meilleure immobilisation des biomolécules sur l'électrode et réduit la formation de biofilms non spécifiques, améliorant ainsi la sensibilité et la stabilité des capteurs électrochimiques. En outre, l'introduction des ILs dans les biocapteurs a permis de surmonter certaines limitations des matrices traditionnelles, telles que les problèmes de compatibilité biologique et la faible stabilité chimique.

La synthèse des biocapteurs à base de liquides ioniques représente un domaine de recherche en pleine expansion, du fait de la multiplicité et de la diversité de ces derniers qui les rendent particulièrement intéressants pour une large utilisation de la détection biologique.

La caractérisation de ces biocapteurs repose souvent sur des techniques électrochimiques et plus profondément sur la spectroscopie avec ses différents mécanismes avancés. Ces techniques permettent de vérifier les interactions des ILs avec les biomolécules et ainsi de déterminer les qualités métrologiques des biocapteurs correspondants. À leur tour, les méthodes d'analyse théorique aident à éviter les inconvénients et à trouver des solutions innovantes dans les processus de fabrication.

Malgré les avancées, certains défis subsistent, notamment la toxicité potentielle de certains liquides ioniques, leur coût de production relativement élevé et la complexité de certaines synthèses. Cependant, les recherches actuelles se concentrent sur le développement de liquides ioniques biocompatibles et sur l'amélioration de leur durabilité. L'avenir des biocapteurs à base de liquides ioniques semble prometteur, et les nombreuses applications que nous voyons dans les domaines de la santé, de la surveillance de l'environnement et de l'industrie agroalimentaire en sont la preuve. De plus, la compréhension complète des mécanismes d'interaction entre les ILs et les biomolécules est encore un domaine de recherche actif, avec des perspectives prometteuses pour le développement de biocapteurs encore plus performants. Les recherches actuelles s'orientent vers des approches plus vertes et la production de liquides ioniques biodégradables, dans un souci de réduire l'impact environnemental et de promouvoir des procédés plus durables et respectueux.

### ◀ ملخص:

الهدف من عملنا البحثي هو إجراء دراسة وصفية وتحليلية لأجهزة الاستشعار الحيوية القائمة على السوائل الأيونية. كما نسعى إلى تقديم نموذج جريء لتحليل البيانات حول الموضوع، بالإضافة إلى تنفيذ العمل الأصلي، ألا وهو تصميم سائل أيوني جديد، والذي نعتبره مثيراً للاهتمام للمستقبل من حيث التطبيقات. السوائل الأيونية المستخدمة في التصنيع هي مصفوفات من نوع إيميدازوليوم تحمل سلسلة ألكيل وظيفية. تم وصف السائل الأيوني الناتج بشكل مستقل؛ حيث تُحدد مميزاته بمطيافية  $^1\text{H}$  RMN،  $^{13}\text{C}$  RMN. وقد أدمجت التحاليل الحرارية الوزنية مع هذه التقنيات من أجل دراسة الخواص الحرارية، وبالتالي توسيع عملية توصيف هذا IL الذي تم الحصول عليه.

• الكلمات المفتاحية: التوليف – التوصيف – المستشعر الحيوي – السائل الأيوني.

### ➤ Summary:

The objective of our research is to carry out a descriptive and analytical study of biosensors based on ionic liquids. We also seek to provide a bold model for data analysis on the subject, in addition to implementing original work, namely the design of a new ionic liquid, which we consider interesting for the future in terms of application. The ionic liquids used in synthesis are imidazolium matrices carrying a functionalized alkyl chain. The ionic liquid produced has been described independently; where it is characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  NMR. Thermogravimetric analysis has been coupled with these techniques in order to study the thermal properties, thus extending the characterization process of this IL obtained.

• Keywords: synthesis – characterization – biosensor – ionic liquid.

### ➤ Résumé :

L'objectif de nos travaux de recherche est de réaliser une étude descriptive et analytique des biocapteurs à base de liquides ioniques. Nous cherchons également à fournir un modèle audacieux d'analyse des données sur le sujet, en plus de mettre en œuvre des travaux originaux, à savoir la conception d'un nouveau liquide ionique, que nous considérons comme intéressant pour l'avenir en termes d'application. Les liquides ioniques utilisés en synthèse sont les matrices de type imidazolium portant une chaîne alkyle fonctionnalisée. Le liquide ionique produit a été décrit indépendamment ; où il est caractérisé par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ , RMN $^{13}\text{C}$ . L'analyse par thermogravimétrie a été couplée à ces techniques afin d'étudier les propriétés thermiques, étendant ainsi le processus de caractérisation de ce IL obtenu.

• Mots-clés : synthèse – caractérisation – biocapteur – liquide ionique.

---