



Université de Namur

Faculté des Sciences
DEPARTEMENT DE CHIMIE
Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques

**Conception de nanosenseurs optiques du type
fluoroionophores immobilisés au sein de matrices
silicées mésoporeuses pour le dosage des ions Hg^{2+}**

- Version finale -

Dissertation présentée par
Jonathan Desmet
en vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du jury :

Prof. Benoit Champagne (UNamur, Namur, président du jury)
Prof. Muriel Lepere (UNamur, Namur)
Prof. Alain Krief (UNamur, Namur)
Dr. Noan Nivarlet (Unisensor, Wandre)
Dr. Ling Peng (Aix-Marseille Université, Marseille)
Prof. Bao-Lian Su (UNamur, Namur, promoteur)

Novembre 2013

**Conception de nanosenseurs optiques du type fluoroionophores
immobilisés au sein de matrices silicées mésoporeuses pour le dosage des
ions Hg^{2+}**

Jonathan Desmet

Résumé

Durant ces dernières décennies, une des principales thématiques de recherche s'est focalisée sur la détection et le dosage des métaux lourds présents dans l'organisme, l'environnement ou encore dans les déchets industriels. Parmi ces métaux lourds nuisibles, le mercure occupe une place importante de par ses effets dévastateurs tant sur l'environnement que sur la santé de l'Homme.

Dans l'optique de limiter au maximum les conséquences dramatiques de ce métal hautement toxique, il apparaît capital et urgent de développer une nouvelle méthode de détection de ces ions métalliques basée sur un système optique hautement sensible et sélectif, rapide, miniaturisable, réutilisable mais encore portable permettant, ainsi, la prise de mesures directement sur le terrain. De ce fait, ce projet de thèse proposait la conception de nanosenseurs optiques du type fluoroionophores immobilisés au sein de matrices silicées mésoporeuses pour le dosage des ions Hg^{2+} . Afin de mener à bien ce projet, différentes nouvelles molécules sondes fluorescentes (fluoroionophores) répondant toutes par un renforcement de l'intensité de fluorescence linéaire après complexation avec l'ion Hg^{2+} (dû à la modification de leurs propriétés photophysiques) ont été synthétisées avec succès et testées au niveau de leurs aptitudes à doser sensiblement et sélectivement les ions Hg^{2+} . En outre, un travail d'optimisation de la structure moléculaire du fluoroionophore s'est confirmé être fondamental en vue de renforcer l'interaction (sensibilité et sélectivité) entre l'ion et le site de reconnaissance de la molécule fluorescente mais également pour satisfaire aux conditions d'immobilisation de la molécule sonde sur le support poreux. Pour ce faire, des modifications structurales ont été apportées tant à la partie chélatante (ionophore) qu'à la partie fluorescente (fluorophore). Ainsi, le soufre et le sélénium ont été sélectionnés en tant qu'atomes complexants à l'ion Hg^{2+} au sein de la structure de l'ionophore et des groupements électro- (brome) ou mésomère (ester méthylique) attracteurs ont été greffés sur le fluorophore, à savoir l'anthracène. Au terme de cette étude, il a été montré que les ionophores soufrés complexaient sensiblement et sélectivement les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} tandis que l'ionophore sélénié a permis un léger renforcement de la sensibilité et sélectivité envers l'ion Hg^{2+} . La modification du fluorophore, quant à elle, a également permis d'améliorer la sensibilité et sélectivité de la molécule fluorescente. C'est ainsi que le greffage d'un ionophore sélénié sur un dérivé de l'anthracène (bromo ou ester méthylique anthracène) a mené à l'obtention de fluoroionophores extrêmement sensibles et sélectifs à l'ion Hg^{2+} .

Dans la perspective d'immobiliser le fluoroionophore le plus performant et, de cette

manière, obtenir les nanosenseurs adaptés pour une détection très sensible et très sélective des ions Hg^{2+} , divers matériaux silicés mésoporeux hautement structurés du type CMI-1, SBA-15 et SBA-16 ont été synthétisés et caractérisés. Grâce aux multiples techniques de caractérisation utilisées, les propriétés remarquables que présentent ces matrices poreuses pour la conception de nanosenseurs très efficaces ont pu être mises en évidence. En effet, ces matériaux affichaient des surfaces spécifiques accessibles élevées proches de 800 à 1000 m^2/g et des volumes poreux importants d'environ 1 cm^3/g . Par ailleurs, ces matériaux se caractérisaient par un arrangement hexagonal bidimensionnel de leurs pores (CMI-1 et SBA-15) ou cubique tridimensionnel (SBA-16) et dont la taille variait de 2,8 à 9,0 nm, faisant d'eux des candidats idéaux pour l'immobilisation du fluoroionophore.

Finalement, les nanosenseurs obtenus par immobilisation de la molécule fluorescente via la méthode d'imprégnation directe se sont montrés performants en termes de sensibilité, sélectivité et temps de réponse.

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Novembre 2013

Promoteur : Prof. Bao Lian-SU

**Design of optical nanosensors based on fluoroionophores immobilised
within mesoporous silica matrices for the detection of Hg²⁺ ions**

Jonathan Desmet

Abstract

Over the past few decades, one principle research area has focused on the quantification of toxic heavy metals within the organism, the environment and in industrial waste. Amongst these metals, mercury is considered as one of the most harmful due to its devastating effects on the environment and human health. To minimize the dramatic consequences of this highly toxic metal, it seems essential and urgent to design a novel fluorescent detection method to monitor Hg²⁺ ions based on highly sensitive and selective, fast, miniturisable, reusable and also portable optical devices which can be used to perform field measurements in-situ. Therefore, this thesis project aims at designing optical nanosensors based on fluoroionophores immobilised within mesoporous silica matrices for the detection of Hg²⁺ ions. To achieve the aim of this project, different fluorescent probe molecules (fluoroionophores), each responding by an enhancement in fluorescence intensity after complexation with Hg²⁺ ions (due to the modification of their photophysical properties), have been successfully synthesised and tested for their ability to quantify Hg²⁺ ions with sensitivity and selectivity. The optimisation phase of the molecular structure of the fluoroionophore revealed to be fundamental not only in order to reinforce the interaction (sensitivity and selectivity) between the ion and the recognition site of the fluorescent molecule but also to fill the immobilisation conditions of the probe molecule onto the porous support. To do this, structural changes have been made to both the chelating part (ionophore) and the fluorescent part (fluorophore) of the molecule. Sulfur and selenium have been selected as chelating atoms to the Hg²⁺ ion and thus incorporated into the ionophore structure and withdrawing groups (bromine and methyl ester) have been grafted onto the fluorophore, the anthracene. Through this study, it was shown that sulfur based ionophores complexed with sensitivity and selectivity both Cu²⁺ and Pb²⁺ ions whereas selenium based ionophores enabled a slight enhancement of the sensitivity and selectivity towards the Hg²⁺ ion. The modification of the fluorophores has also enabled to improve the sensitivity and selectivity of the fluorescent molecule. Hence the grafting of the selenide ionophore onto an anthracene derivative (bromo or methyl ester anthracene) has led to the design of extremely sensitive and selective fluoroionophores towards the Hg²⁺ ion.

With the view to immobilising the most efficient fluoroionophore to obtain nanosensors adapted to the very sensitive and selective detection of Hg²⁺ ions, various highly structured mesoporous silica materials (viz. CMI-1, SBA-15 and SBA16) were synthesized and characterised. The remarkable properties that these porous matrices possess, which are ideal for the design of very efficient nanosensors, were highlighted by a

suite of different characterisation techniques. These materials exhibited highly accessible specific surface areas close to 800 - 1000 m²/g and significant porous volumes of around 1 cm³/g. These materials were identified as having pores with either a bidimensional hexagonal arrangement (CMI-1 and SBA-15) or a tridimensional cubic arrangement (SBA-16), whose size varied from 2.8 to 9.0 nm, making them ideal candidates for the immobilisation of the fluoroionophore.

Finally, the nanosensors were obtained by the immobilisation of the fluorescent molecule through direct impregnation and were shown to be efficient in terms of sensitivity, selectivity and response time.

Thesis presented for the award "Docteur en Sciences"

November 2013

Supervisor : Prof. Bao Lian-SU

Avant-propos

Au terme de cette thèse de doctorat, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements envers toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse.

À travers ces premiers mots, je tiens à remercier le Professeur Bao-Lian Su, mon promoteur, pour m'avoir fait confiance, m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire mais surtout de m'avoir donné l'opportunité de réaliser une thèse de doctorat au sein de son laboratoire. Sa rigueur scientifique, ses conseils, ses remarques dont il fait preuve au quotidien m'ont permis d'énormément progressé tout au long de ce travail de longue haleine et qui ont fait de moi le chercheur que je suis aujourd'hui.

Je tiens également à remercier le Professeur Alain Krief pour m'avoir encadré avec grand intérêt lors de ce travail, pour sa disponibilité et pour la « distillation » de ses nombreux conseils de chimiste organicien avisés.

Je souhaiterais aussi remercier les membres du Jury, à savoir les Dr. Ling Peng et Noan Nivarlet, les Professeurs Benoit Champagne, Alain Krief et Muriel Lepere qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse de doctorat.

Mes gratifications sont bien évidemment également destinées à tous les membres du laboratoire CMI, à savoir Isabelle Su-Virlet (pour les discussions autour d'une bonne tasse de café ou encore pour la gestion que ce soit des commandes ou des dossiers relatifs à des congrès) et tous mes chers collègues du laboratoire que j'ai eu l'occasion de côtoyer tout au long de mon aventure au laboratoire CMI. C'est ainsi que je remercie les plus anciens

Christophe, Noan (mon ancien encadrant lors de la réalisation de mon mémoire et à présent membre de ce jury, quel plaisir de se retrouver une nouvelles fois à discuter de ce projet de recherche qui nous tenait à coeur), Sam (Samy boy), Arnaud (Fist), Emeric (*Emerci*) (Mémé, Marco, El feneco, le Cav, jump moule, la moule ...), Greg ((Leroux)bignole), Kevin (Dedeck, Jumet, Gange, tu m'entends my friandise ?), Benjamin (Benja ? présent !, Benja ? présent !), Cyrille (Nature, LBL, youkou), Benoit (Mini-Ben), Réginald (Goreux my friand), Benoit (Grand-Ben), Frédéric (Fritte), Jérémie (Jèrèm, putain !!! qu'est-ce tu fous ?), Joanna (Jo, dans mon pays, chez nous, Southampton), Maxime (L'ours), Valérie (Val), Cassandra (Al tono), les collègues chinois, ... Encore merci à vous tous pour la bonne humeur apportée quotidiennement au labo et les petites soirées inoubliables passées en votre compagnie qui m'ont permis de vivre des années mémorables. Merci à Christophe, François, Noan et Sam pour les soirées poker ou encore les temps de midi mini-foot, merci à Guy pour ses analyses en RMN ²⁹Si et à Vahit (l'ancien) pour son aide précieuse et autres discussions ! Merci aussi aux membres du labo CMA : Xavier (Panpan), Lucia (al pesto), Adrien (Comesta), François (Chief), ...

Pour terminer, je tiens à adresser une extrême reconnaissance à mon épouse Malika pour sa tendresse et sa douceur (je croise les doigts pour que tu accroches enfin un job en tant que juriste, courage !!! ça va venir ; avec un peu de chance on accrochera un boulot au même moment), à mon adoré fils Noa (qui m'apporte beaucoup de bonheur même si ce ne fut pas toujours évident de travailler au milieu des pleurs ou autres cris lors de la rédaction du présent manuscrit), à mes parents ainsi qu'à ma famille pour m'avoir permis d'effectuer des études en sciences chimiques et m'avoir soutenu tout au long de mon cursus universitaire.

Présentations issues de cette thèse de doctorat

1) Design of Sensitive and Selective Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions based on a Highly Ordered Silica Mesoporous Matrix

Communication par poster, VIth International Mesostructured Materials Symposium (IMMS), Namur (UNamur), Belgique, 08/09/08 au 11/09/08.

2) Design of Sensitive and Selective Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions Based on a Highly Ordered Silica Mesoporous Matrix

Communication par poster, journée Société Royale de Chimie (SRC), Bruxelles (ULB), Belgique, 09/10/08.

3) Design of Sensitive and Selective Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions Based on a Highly Ordered Silica Mesoporous Matrix

Communication par poster, journée de formation doctorale « Heterogeneous Catalysis and Nanostructures », Bruxelles (ULB), Belgique, 20/01/09.

4) Highly Ordered Silica Mesoporous Matrix for the Design of Sensitive and Selective Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication par poster, Hybrid Materials 2009 (First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials), Tours, France, 15/03/09 au 19/03/09.

5) Design of Sensitive and Selective Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication orale, XVth International Sol-Gel Conference, Porto de Galinhas – Pernambuco, Brésil, 23/08/09 au 27/08/09.

6) Design of Highly Sensitive and Selective Fluorescent Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication par poster, colloque NANOFACT, Namur (UNamur), Belgique, 01/10/09.

7) Design of Highly Sensitive and Selective Fluorescent Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication par poster, journée Société Royale de Chimie (SRC), Liège (ULg), Belgique, 08/10/09.

8) Design of Highly Sensitive and Selective Fluorescent Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication par poster, école de formation interdisciplinaire pour doctorants (efid2010), Namur (UNamur), Belgique, 18/01/10 au 22/01/10.

9) Design of Sensitive and Selective Fluorescent Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication orale, réunion « One-Day Scientific Meeting – WP3 » INANOMAT, Louvain-La-Neuve (UCL), Belgique, 16/04/10.

10) Design of Sensitive and Selective Fluorescent Nanosensors for the Detection of Mercuric Ions

Communication par poster, Hybrid Materials 2011 (The Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials), Strasbourg, France, 06/03/11 au 10/03/11.

11) Design of Fluorescent Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Hg(II) and Fe(III) Sensing

Communication orale, XVIth International Sol-Gel Conference, Hangzhou, Chine, 28/08/11 au 02/09/11.

12) Highly Sensitive and Selective Fluorescent Nanosensors for the Detection of Hg(II) Ions in Aqueous Media

Communication par poster, ACIN 2011 (Advanced Complex Inorganic Nano-materials), Namur (UNamur), 11/09/11 au 14/09/11.

Publications issues de cette thèse de doctorat

1) Design and synthesis of fluorescence-based siderophore sensor molecules for Fe^{III} ion determination

Bao-Lian Su, Nicolas Moniotte, Noan Nivarlet, Ge Tian and Jonathan Desmet, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, 2199-2216.

2) FI-DFO molecules@mesoporous silica materials: highly sensitive and selective nanosensor for dosing with iron ions

Bao-Lian Su, Nicolas Moniotte, Noan Nivarlet, Li-Hua Chen, Zheng-Yi Fu, Jonathan Desmet, Jing Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, 136-145.

3) Unusually Sensitive and Selective Fluorescent Sensors Based on a Seleno Ligand and a Functionalized Anthracenyl Moiety for Hg²⁺ Sensing

Jonathan Desmet, Benoit Grandjean, Alain Krief, and Bao-Lian Su (phase de finalisation)

Deux autres articles seront prochainement rédigés : l'un portant sur les fluoroionophores pourvus d'un ionophore soufré lesquels sont sélectifs aux ions Cu²⁺ et Pb²⁺ et, un second article, traitant de l'immobilisation du fluoroionophore 18 hautement sensible et sélectif aux ions Hg²⁺ au sein des différents matériaux silicés mésoporeux considérés en tant que support.

Chapitre 1 : Introduction générale

1. Introduction générale	1
1.1. Nanomatériaux : un marché émergent	1
1.2. Métaux lourds : principaux acteurs de la pollution environnementale.....	3
1.3. Le mercure : applications, pollution et effets.....	4
1.4. Méthodes de détection	10
1.4.1. Techniques colorimétriques	11
1.4.2. Techniques basées sur la fluorescence moléculaire	14
1.5. Fluoroionophores : sondes fluorescentes prisées	16
1.5.1. Fluoroionophores fonctionnant par transfert électronique photoinduit (PET)	19
1.5.2. Fluoroionophores fonctionnant par transfert de charge photoinduit (PCT)	20
1.5.3. Fluoroionophores fonctionnant par formation ou disparition d'excimères ou d'exciplexes.....	22
1.5.4. Fluoroionophores fonctionnant par transfert d'énergie.....	23
1.6. Etat de l'art	23
1.7. Vers la conception de nouveaux nanosenseurs optiques fluorescents par immobilisation de fluoroionophores pour la détection d'ions Hg²⁺	25

Chapitre 2 : Objectifs et stratégie scientifique

2. Objectifs et stratégie scientifique	29
2.1. Objectifs de la thèse.....	29
2.2. Stratégie envisagée pour la conception des nanosenseurs fluorescents.....	29
2.2.1. Conception et synthèse de la molécule sonde fluorescente.....	29
2.2.2. Synthèse de matériaux silicés mésoporeux	30
2.2.3. Immobilisation des molécules sondes fluorescentes sur le support poreux	31
2.2.3.1. Imprégnation directe	31
2.2.3.2. Greffage covalent via fonctionnalisation de la surface du matériau support.....	32

Chapitre 3 : Partie expérimentale

3. Partie expérimentale.....	33
3.1. Techniques de caractérisation des senseurs fluorescents.....	33
3.2. Index des senseurs fluorescents (fluoroionophores type II) synthétisés	36

3.3. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores	37
3.3.1. Synthèse du fluoroionophore 2 : 4,5-bis((bis(éthylsulfanyléthyl)amino)méthyl)-3,6-dihydroxy-3H-spiro[isobenzofuran-1,9-xanthène]-3-one (2).....	37
3.3.2. Synthèse du fluoroionophore 4 : N-(anthracène-9-yl)méthyl)-2-(éthylthio)-N-(2-(éthylthiol)éthyl) éthanamine (4).....	40
3.3.3. Synthèse du fluoroionophore 6 : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(éthylthio)-N-(2-(éthylthio)éthyl)éthanamine (6)	43
3.3.4. Synthèse du fluoroionophore 9 : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-3-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)propane-1-amine (9)	45
3.3.5. Synthèse du fluoroionophore 11 : N-(anthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (11)	49
3.3.6. Synthèse du fluoroionophore 12 : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (12)	52
3.3.7. Synthèse du fluoroionophore 13 : N-((10-chloroanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (13)	55
3.3.8. Synthèse du fluoroionophore 14 : méthyl 10-((bis(2-(méthylthio)éthyl)amino)méthyl)anthracène-9-carboxylate (14)	57
3.3.9. Synthèse du fluoroionophore 16 : N-(anthracène-9-yl)méthyl)-2(méthylsélanyl)-N-(2-(méthylsélanyl)éthyl)éthanamine (16)	58
3.3.10. Synthèse du fluoroionophore 17 : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylsélanyl)-N-(2-(méthylsélanyl)éthyl)éthanamine (17)	62
3.3.11. Synthèse du fluoroionophore 18 : méthyl 10-((bis(2-(méthylsélanyl)éthyl)amino)méthyl)anthracène-9-carboxylate (18)	64
3.4. Etude des propriétés photophysiques des fluoroionophores synthétisés.....	65
3.4.1. Etude préliminaire de la réponse des senseurs à l'ion Hg^{2+}	66
3.4.2. Détermination de la sensibilité, sélectivité et de la constante d'association K_a	67
3.4.3. Détermination du mode de stœchiométrie par analyse Job plot	68
3.4.4. Etude de la cinétique de complexation et de la photostabilité du fluoroionophore 18.....	68
3.4.5. Etude de l'intensité de fluorescence du fluoroionophore 18 en fonction du pH.....	68
3.5. Synthèse et méthodes de caractérisation de matériaux mésoporeux organisés de type CMI-1, SBA-15 et SBA-16	69
3.5.1. Synthèses des matériaux silicés mésoporeux	70
3.5.1.1. Synthèse d'un matériau CMI-1.....	71
3.5.1.2. Synthèse d'un matériau SBA-15	72

3.5.1.3. Synthèse d'un matériau SBA-16	73
3.5.2. Fonctionnalisation de matériaux SBA-15.....	74
3.5.3. Immobilisation du senseur fluorescent 18 dans des matériaux SBA-15 et SBA-16	75
3.5.3.1. Immobilisation par imprégnation directe.....	75
3.5.3.1.1. Immobilisation dans des matériaux SBA-15 conventionnels.....	75
3.5.3.1.2. Immobilisation dans des matériaux SBA-15 fonctionnalisés.....	76
3.5.3.1.3. Immobilisation dans un matériau SBA-16 conventionnelles	76
3.5.3.2. Immobilisation par sédimentation dans un SBA-15 conventionnel.....	76
3.5.4. Méthodes de caractérisation des matériaux silicés mésoporeux et des matériaux silicés fonctionnalisés	76
3.5.4.1. Caractérisation texturale.....	76
3.5.4.2. Caractérisation structurale	77
3.5.4.3. Caractérisation morphologique	78
3.5.4.4. Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si	78
3.5.4.5. Spectroscopie infrarouge.....	78
3.5.4.6. Analyse thermogravimétrique	78

Chapitre 4 : Synthèse, caractérisation et tests des molécules sondes fluorescentes

4. Vers la conception de nouvelles molécules sondes fluorescentes pour la détection d'ions Hg^{2+}	80
4.1. Choix des molécules sondes fluorescentes	80
4.2. Modification de l'ionophore	84
4.2.1. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores 4, 11 et 16.....	85
4.2.1.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence des fluoroionophores 4, 11 et 16	89
4.2.1.2. Etude préliminaire de la réponse des fluoroionophores 4, 11 et 16 à l'ion Hg^{2+}	91
4.2.1.3. Etude de la sélectivité des fluoroionophores 11 et 16 à l'ion Hg^{2+}	95
4.3. Modification du fluorophore	100
4.3.1. Synthèse et caractérisation du fluoroionophore 2	100
4.3.1.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence du fluoroionophore 2	102

4.3.1.2. Etude préliminaire de la réponse du fluoroionophore 2 à l'ion Hg^{2+}	104
4.3.2. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores 6, 9, 12, 13 et 14	107
4.3.2.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence des fluoroionophores 6, 9, 12, 13 et 14	112
4.3.2.2. Etude préliminaire de la réponse des fluoroionophores 6, 9, 12, 13 et 14 à l'ion Hg^{2+}	115
4.3.2.3. Etude de la sélectivité des fluoroionophores 6, 9, 12, 13 et 14 à l'ion Hg^{2+}	118
4.3.3. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores 17 et 18	123
4.3.3.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence des fluoroionophores 17 et 18	125
4.3.3.2. Etude préliminaire de la réponse des fluoroionophores 17 et 18 à l'ion Hg^{2+}	127
4.3.3.3. Etude de la sélectivité des fluoroionophores 17 et 18 à l'ion Hg^{2+}	130
4.3.3.4. Détermination du mode de stœchiométrie des fluoroionophores 17 et 18 avec l'ion Hg^{2+} par analyse Job plot	132
4.3.3.5. Etude de la cinétique de complexation et photostabilité du fluoroionophore 18.....	133
4.3.3.6. Etude des propriétés de fluorescence du fluoroionophore 18 en fonction du pH	135
4.4. Conclusions	136

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation des matériaux silicés mésoporeux

5. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux	138
5.1. Les matériaux poreux issus du procédé sol-gel.....	138
5.2. Les matériaux mésoporeux structurés	140
5.3. Synthèse et caractérisation de matériaux CMI-1	144
5.3.1. Caractérisation morphologique	146
5.3.2. Caractérisation structurale.....	147
5.3.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles	147
5.3.2.2. Microscopie électronique à transmission.....	148
5.3.3. Caractérisation texturale.....	149

5.3.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes formant le réseau par la RMN ^{29}Si	151
5.4. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-15.....	153
5.4.1. Caractérisation morphologique	154
5.4.2. Caractérisation structurale	157
5.4.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles	157
5.4.2.2. Microscopie électronique à transmission.....	162
5.4.3. Caractérisation texturale	163
5.4.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes formant le réseau par la RMN ^{29}Si	167
5.5. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-16.....	169
5.5.1. Caractérisation morphologique	169
5.5.2. Caractérisation structurale	170
5.5.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles	170
5.5.2.2. Microscopie électronique à transmission.....	171
5.5.3. Caractérisation texturale	172
5.5.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes formant le réseau par la RMN ^{29}Si	172
5.6. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-15 fonctionnalisés	173
5.6.1. Procédé de fonctionnalisation	174
5.6.2. Caractérisation des matériaux SBA-15E et SBA-15I fonctionnalisés	176
5.6.2.1. Caractérisation morphologique	176
5.6.2.2. Caractérisation structurale	177
5.6.2.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles.....	177
5.6.2.2.2. Microscopie électronique à transmission	178
5.6.2.3. Caractérisation texturale.....	178
5.6.2.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes formant le réseau par la RMN ^{29}Si	183
5.6.2.5. Mise en évidence du groupement aminopropyle greffé sur le matériau silicé par RMN ^{13}C et spectroscopie infrarouge	189
5.6.2.5.1. Résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C).....	189
5.6.2.5.2. Spectroscopie infrarouge	190
5.6.2.6. Analyse thermogravimétrique des matériaux SBA-15 fonctionnalisés	192
5.6.2.7. Analyse de la surface des matériaux SBA-15 fonctionnalisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	197

5.7. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-15 fonctionnalisés à grande échelle	200
5.7.1. Caractérisation morphologique	201
5.7.2. Caractérisation structurale	201
5.7.3. Caractérisation texturale et mise en évidence des groupements aminopropyles Greffés sur la surface du réseau silicé par RMN ²⁹ Si et thermogravimétrie	202
5.8. Conclusions	205

Chapitre 6 : Conception et tests des nanosenseurs

6. Immobilisation de la molécule sonde 18	207
6.1. Techniques d'immobilisation	208
6.1.1. Immobilisation par procédé sol-gel	208
6.1.2. Immobilisation par imprégnation directe	210
6.1.3. Immobilisation dans le surfactant	210
6.1.4. Immobilisation dans des matrices silicées mésoporeuses fonctionnalisées par formation d'un lien covalent	211
6.1.5. Immobilisation par sédimentation	213
6.2. Conception de nanosenseurs par la méthode d'imprégnation directe	213
6.2.1. Immobilisation au sein de matériaux SBA-15 conventionnels	215
6.2.1.1. <i>Influence du temps d'imprégnation et du solvant</i>	215
6.2.1.1.1. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente 18 en présence de méthanol	215
6.2.1.1.2. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente 18 en présence de dichlorométhane	221
6.2.1.1.3. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente 18 en présence d'acétonitrile	223
6.2.1.2. <i>Influence de la concentration en molécules sondes</i>	225
6.2.1.3. <i>Influence de la taille de pores du matériau poreux</i>	229
6.2.2. Immobilisation à grande échelle au sein de matériaux SBA-15 conventionnels ..	231
6.2.3. Immobilisation à grande échelle au sein de matériaux SBA-15 fonctionnalisés ..	236
6.2.4. Immobilisation à grande échelle au sein de matériaux SBA-16 conventionnels ..	240
6.3. Conception de nanosenseurs par sédimentation	243
6.4. Test des nanosenseurs	244
6.4.1. Réponse des nanosenseurs à la présence d'ions Hg ²⁺	244

6.4.2. Evaluation du temps de réponse des nanosenseurs à l'ion Hg^{2+}	246
6.4.3. Evaluation du taux de fuite des nanosenseurs	250
6.5. Immobilisation dans des matrices mésoporeuses fonctionnalisées par formation d'un lien covalent.....	251
6.6. Conclusions.....	258

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives

7. Conclusions et perspectives.....	262
7.1. Conclusions.....	262
7.2. Perspectives	269

<u>Bibliographie.....</u>	273

Annexe : Spectres RMN ^1H et techniques de caractérisation

A.1. Spectres RMN ^1H de molécules	289
A.2. Technique d'adsorption-désorption d'azote	293
A.3. Spectroscopie de fluorescence.....	302

Liste des acronymes et symboles fréquemment utilisés

Acronymes :

ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AES	Atomic Emission Spectroscopy
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy
APTMS	(3-AminoPropyl)TriMéthoxySilane
ATP	Adénosine TriPhosphate
BET	Brunauer, Emmett et Teller (technique d'adsorption-désorption d'azote)
BJH	Barrett Joyner et Halenda
Brij 56	Décaoxyéthylène cétyléther (C ₁₆ (EO) ₁₀)
CMI	Chimie des Matériaux Inorganiques
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CTMABr	CétylTriMéthylAmmonium
CV-AAS	Cold Vapor-Atomic Absorption Spectroscopy
DRX	Diffraction de rayons X
EDC	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide
EDTA	EthylèneDiamineTétraAcétate
EI-MS	Electron Ionization-Mass Spectrometry
ESI-MS	ElectroSpray Ionization-Mass Spectrometry
FRET	Förster Resonance Energy Transfer
GC	Gas Chromatography
GC-EI-MS	Gas Chromatography-Electron Ionization-Mass Spectrometry
HEPES	Acide 4-(2-HydroxyEthyl)Piperazine-1-EthaneSulfonique
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ISE	Ion Selective Electrode
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Mass Spectrometry
MCM	Mobil Composition of Matter
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MeHg	Méthylmercure
(Me) ₂ Hg	Diméthylmercure
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MSU	Michigan State University
MW	Microwave
NHS	<i>N</i> -hydroxysuccinimide
OE	Oxyéthylénique
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OP	Oxypropylénique
OrMoSil	Organic Modified Silica
PCT	Photoinduced Charge Transfer
PET	Photoinduced Electron Transfer
PMMA	Poly(Méthyl MéthAcrylate)
PVC	Poly(Vinyl Chloride)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SBA	Santa Barbara
TEOS	TétraEthOxySilane
TFA	Acide trifluoroacétique
TG-DSC	Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry
TLC	Thin Layer Chromatography
TMOS	TétraMéthOxySilane
TMS	TétraMéthylSilane
UV-visible	Ultra-Violet –visible
XPS	X-ray Photoelectron spectroscopy

Symboles :

ρ	Balancement
K_a	Constante d'association
δ	Déformation angulaire
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
δ	Déplacement chimique
dp	Diamètre/Taille des pores
d	Doublet
τ	Durée de vie de l'état excité
eV	electron Volt
S_x	Etat électronique singulet
ν	Fréquence d'élongation
G	Guest
h	heure
H	Host
H2	Hystérésis de type 2
IR	Infrarouge
I	Intensité
I_0	Intensité initiale
I/I_0	Intensité mesurée/intensité initiale
M^+	Ion moléculaire
λ	Longueur d'onde
m/z	masse/charge
MHz	MégaHertz
min	minute
ν_x	Niveau vibrationnel
a_0	Paramètre de maille (diamètre des pores + épaisseur de paroi)
ppb	Partie par milliard (part per billion)
ppm	Partie par million
P123 et F127	Pluronique P123 et pluronique F127

pds	poids
%	Pourcent
q	Quadruplet ou quintuplet
R _f	Rapport frontal
Φ _f	Rendement quantique de fluorescence
rpm	rotation par minute
s	Singulet
S _{BET}	Surface spécifique accessible déterminée par la méthode BET
T°	Température
T	Thymine
t	Triplet
u.a.	unité arbitraire
v/v	volume/volume
V _p	Volume poreux déterminé par la méthode BET

Chapitre 1

Introduction générale

1. INTRODUCTION GENERALE

1.1. Nanomatériaux : un marché émergent

La création de nanomatériaux recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : nouveaux outils de diagnostic et de traitement médical, médicaments mieux ciblés notamment pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves telles le Sida, saut technologique porteur de percées nouvelles dans les technologies de l'information et de la communication, matériaux à la fois plus solides, plus résistants et mieux formables ou déformables, amélioration de la qualité de l'environnement, ouverture à des progrès substantiels dans le domaine des économies d'énergie et des énergies nouvelles qui conditionneront notre futur sont quelques exemples des bienfaits que les nanomatériaux peuvent apporter au quotidien.

La conception de tels matériaux à l'échelle nanométrique peut être réalisée selon deux approches différentes : l'approche *top-down* et *bottom-up*. L'approche *top-down* se caractérise par une suite de processus qui permettent, à partir d'un apport de matière brute, de transformer, de découper et de façonner le matériau en le divisant en fractions sans cesse plus petites afin d'obtenir finalement le système désiré. Par l'approche *bottom-up*, on assemble la matière, atome par atome, pour construire des molécules (tels des briques assemblées pour ériger un mur) que l'on intègre ensuite dans des objets ou des systèmes plus grands afin d'obtenir les propriétés ou les fonctions désirées.

Une des avancées les plus récentes dans le domaine des nanomatériaux concerne les nanosenseurs qui occupent une place prépondérante de par leurs capacités à couvrir un large domaine d'applications, en particulier, dans le contrôle de la qualité de l'environnement et le secteur biomédical (dans ce dernier cas, on parlera plus spécifiquement de nanobiosenseurs). De fait, par consultation de la littérature, on prend rapidement conscience qu'il existe un nombre considérable de nanosenseurs¹⁻³ conçus notamment pour la détection de gaz, de vapeurs, d'humidité, d'ions, de métaux lourds, de

¹ J. Riu, A. Maroto, F. X. Rius, *Talanta*, **2006**, 69, 288-301.

² P. A. Lieberzeit, F. L. Dickert, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387, 237-247.

³ V. K. Khanna, *Sens. Transducers*, **2009**, 103, 1-16.

composés organiques⁴ et des nanobiosenseurs⁵⁻⁸ pour la détection de métaux,^{5,9} glucose,^{7,8,10} d'enzymes,¹¹ de protéines,¹² de virus et d'ADN,^{13,14} pour la délivrance¹⁵ ou la reconnaissance de médicaments¹⁶ ... ou encore pour des études structurales et de fonctionnement de cellules.¹⁷

Un environnement préservé et dénué de toute menace toxique, une eau potable et des aliments sains demeurent des préoccupations capitales dont l'importance ne cesse de croître au sein de notre société. Pour répondre à ces exigences légitimes, des recherches scientifiques notamment pour la détection et l'extraction de métaux lourds toxiques présents dans l'environnement et l'eau, cadre dans lequel s'inscrit cette thèse de doctorat, ont été entreprises et s'accroissent encore au jour d'aujourd'hui. Ces études reposent sur la conception de nanosenseurs considérés comme une solution alternative aux techniques analytiques traditionnelles disponibles actuellement telles que la chromatographie (chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide haute performance lesquelles peuvent être couplées à la spectrométrie de masse) ou la spectrométrie basée sur l'absorption atomique ou à plasma inductif. De plus, la taille réduite, la facilité d'utilisation et de mise en œuvre et la possibilité qu'offrent ces senseurs miniaturisés de réaliser des mesures *in situ* en font des outils d'analyse particulièrement intéressants et révolutionnaires. Par révolutionnaire, il faut entendre un dispositif à la taille et au prix réduits permettant l'exploration d'un grand nombre d'échantillons et l'identification ou le dosage d'une large gamme de substances nocives telles que les métaux lourds.

⁴ O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 3859-3874.

⁵ S. Daunert, G. Barrett, J. S. Feliciano, R. S. Shetty, S. Shrestha, W. Smith-Spencer, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2705-2738.

⁶ Y. Lei, W. Chen, A. Mulchandani, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 568, 200-210.

⁷ H. Harms, M. C. Wells, J. Roelof van der Meer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, 70, 273-280.

⁸ G. A. Urban, *Meas. Sci. Technol.*, **2009**, 20, 1-18.

⁹ N. Verma, M. Singh, *BioMetals*, **2005**, 18, 121-129.

¹⁰ J.C. Pickup, Z.-L. Zhi, F. Khan, T. Saxl, D. J. S. Birch, *Diabetes Metab. Res. Rev.*, **2008**, 24, 604-610.

¹¹ S. Lee, J. H. Ryu, K. Park, A. Lee, S.-Y. Lee, I.-C. Youn, C.-H. Ahn, S. M. Yoon, S.-J. Myung, D. H. Moon, X. Chen, K. Choi, I. C. Kwon, K. Kim, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 4412-4416.

¹² T. Vo-Dinh, P. Kasili, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 382, 918-925.

¹³ C.-Y. Zhang, J. Hu, *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 1921-1927.

¹⁴ X. Wang, X. Lou, Y. Wang, Q. Guo, Z. Fang, X. Zhong, H. Mao, Q. Jin, L. Wu, H. Zhao, J. Zhao, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 1934-1940.

¹⁵ F. Patolsky, C. M. Lieber, *Mater. Today*, **2005**.

¹⁶ A. Lapresta-Fernandez, P. J. Cywinski, A. J. Moro, G. J. Mohr, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395, 1821-1830.

¹⁷ J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig, K. Kneipp, *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **2010**, 6, 214-226.

1.2. Métaux lourds : principaux acteurs de la pollution environnementale

La Terre est constituée pour l'essentiel d'éléments chimiques, parmi lesquels les métaux occupent une place tout à fait privilégiée du fait de leur utilisation très précoce par l'Homme pour chasser, se battre et ensuite travailler. D'une certaine façon, les métaux lourds ont fait la civilisation. Trop utilisés, ils peuvent aussi l'anéantir. La première rencontre de l'Homme et du métal est sans doute le résultat du hasard. En effet, c'est en cherchant des galets chatoyants pour ses parures, qu'un jour il aura été intrigué par l'une ou l'autre pierre qui n'était pas comme les autres, ni par son aspect, ni au toucher. C'est ainsi qu'ont été découverts les métaux comme l'or, l'argent et le cuivre qui ont, ensuite, permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait, sans doute, ni eu distribution d'eau potable par les canalisations en plomb, ni peintures, ni miroirs, ... L'Homme a toujours utilisé les métaux et continue, encore à ce jour, à les employer souvent avec excès et beaucoup d'inconscience. La problématique même des métaux repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensable à l'Homme. En effet, de par leurs propriétés, ils se retrouvent dans de nombreux secteurs (métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, ...). Par conséquent, il semble assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Un métal peut être défini comme étant une matière, issue le plus souvent d'un minerai, dotée d'un éclat particulier, bonne conductrice de chaleur et d'électricité,

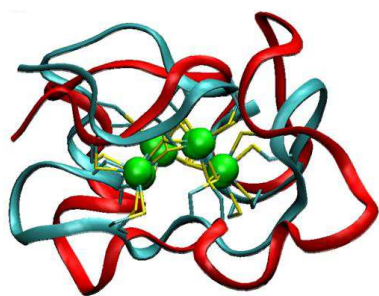


Figure 1.1 : Structure 3D d'une métallothionéine.

caractérisée par une certaine dureté et malléabilité et se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie ...¹⁸ Parmi les métaux, certains sont caractérisés de « métaux lourds ». Cette notion a été introduite au début du XX^{ème} siècle mais reste, à l'heure actuelle, relativement floue. On appelle les métaux lourds,¹⁹ les éléments métalliques possédant une masse volumique supérieure à 5 g/cm³. Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils

n'en restent pas moins dangereux, puisque leur forte toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme.^{19,20} De ce fait, celui-ci doit synthétiser diverses métallo-biomolécules pour réguler leur concentration en son sein. En effet, lorsque la

¹⁸ Le petit Larousse, Larousse, 2004.

¹⁹ G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Sénat N°261, 2001.

²⁰ M. Nendza, T. Herbst, C. Kussatz, A. Gies, *Chemosphere*, 1997, 35, 1875-1885.

concentration en ions métalliques dépasse celle requise au bon fonctionnement de l'organisme, des métallothionéines (protéines riches en cystéine) (Figure 1.1),²¹⁻²⁵ présentes dans l'organisme, entrent en action afin d'éliminer cet excès de métaux et d'éviter leur circulation à l'état libre dans les tissus ainsi que leur fixation sur d'autres protéines vitales entraînant la dénaturation de celles-ci, ce qui a pour conséquence d'inhiber leur activité biologique.

Cependant, certains métaux dits « lourds » sont indispensables à l'organisme tels que le fer, le cuivre, le nickel, le chrome, le zinc, ... d'autres, par contre, tels que le cadmium, le plomb et le mercure n'ont à ce jour aucun rôle prouvé dans le fonctionnement de notre organisme et sont donc considérés comme toxiques. Parmi ces trois métaux, le mercure se révèle être de loin le plus toxique.

1.3. Le mercure : applications, pollution et effets

Le symbole chimique du mercure, Hg, est tiré de son nom latin, hydrargyrum, qui signifie « argent liquide ». Il y a plus de 2000 ans, les Phéniciens et les Grecs venaient chercher à Almaden dans le sud de l'Espagne, ce métal qui se retrouve naturellement dans



Figure 1.2 : Cinabre.

les roches de la croûte terrestre sous forme de cinabre, minéral de couleur rouge vermillon constitué de sulfure de mercure (HgS) (Figure 1.2). On obtient le mercure par broyage et grillage du cinabre dans un four puis, le métal, libéré sous forme de vapeur, est recueilli par condensation. Déjà à cette époque, les Grecs, puis les Romains avaient remarqué les effets néfastes pour la santé de ce métal aux propriétés si remarquables.

De fait, le mercure possède diverses particularités incontestables et non négligeables, reprises ci-dessous, qui font de lui un élément abondamment usité dans le

²¹ G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 801-824.

²² M. Vasak, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **2005**, 19, 13-17.

²³ M. Aschner, T. Syversen, D. O. Souza, J. B. T. Rocha, *Exp. Biol. Med.*, **2006**, 231, 1468-1473.

²⁴ W. Maret, *J. Chromatogr. B*, **2009**, 877, 3378-3383.

²⁵ W.-X. Wang, P. S. Rainbow, *Comp. Biochem. Physiol. Part C*, **2010**, 152, 1-8.

monde industriel mais, malheureusement, extrêmement toxique tant pour l'Homme que pour l'environnement.

- C'est le seul métal liquide à température ambiante et dont la température d'ébullition est inférieure à 650°C (357°C).
- Le mercure se caractérise par une extrême volatilité d'où, le nom du dieu grec Mercure, messenger des dieux, par référence à la grande mobilité de ce métal.
- C'est un métal qui se combine très facilement avec d'autres molécules, que ce soit des métaux (amalgames), des molécules inorganiques (sels) ou organiques (carbonées).
- Il s'agit d'un métal lourd étant donné sa masse volumique élevée, 13,6 g/cm³.
- C'est un métal toxique. Cette toxicité provient de son extrême volatilité (puisqu'il peut être facilement respiré), de sa relative solubilité dans l'eau et les graisses (il peut être facilement transporté dans le corps), et de sa capacité à se lier avec d'autres molécules qu'il va modifier ou dont il va transformer les fonctions.
- Il a la capacité de se dilater et de se contracter en fonction des changements de températures.

Du fait de ses diverses caractéristiques, le mercure a été et est encore utilisé dans de multiples applications. En effet, il y a 3000 ans les chinois connaissaient l'usage du mercure, sous forme de sulfure d'hydrogène (cinabre), comme pigment pour les poteries que l'on peut admirer à Xian, cité ancestrale du nord de la Chine. Au cours du XIX^{ème} siècle, les chapeliers utilisaient le nitrate de mercure, sel mercurique hydrosoluble, pour préparer le feutre des chapeaux, qui du reste rendait fou les chapeliers de l'époque, d'où l'expression devenue très célèbre « fou comme un chapelier » que l'on peut apprécier dans « Alice aux Pays des Merveilles ». À côté de ces applications un peu folkloriques, on retrouve le mercure dans bon nombre de domaines de l'industrie à des fins plus économiques. C'est ainsi, qu'on utilise le mercure :

- Dans la fabrication de baromètres pour sa densité élevée et de thermomètres pour son coefficient de dilatation thermique élevé.
- Dans la préparation de piles, de chlore et de soude.
- Dans la fabrication de lampes fluorescentes.
- Dans les amalgames dentaires (50 % Hg, 30 % Ag, 9 % Sn, 6 % Cu, 5 % Zn).

- Dans les fongicides pour prévenir l'apparition de champignons néfastes à la croissance de végétaux.
- Dans la fabrication de miroirs sous forme d'amalgame de mercure et d'étain et, plus récemment, dans la conception de miroirs liquides utilisés en tant qu'instruments d'observation astronomiques.
- Dans les peintures comme pigment vermillon ou en tant que fongicides pour éviter l'apparition de moisissures.
- Dans le procédé d'amalgamation de l'or utilisé par les orpailleurs pour récolter les paillettes d'or. L'amalgame ainsi formé est, ensuite, chauffé à 400-500°C, ce qui conduit à l'évaporation du mercure libérant les paillettes d'or tant recherchées.
- Dans les antiseptiques (mercurochrome) et dans certains conservateurs de vaccins (thiomersal) (Figure 1.3).

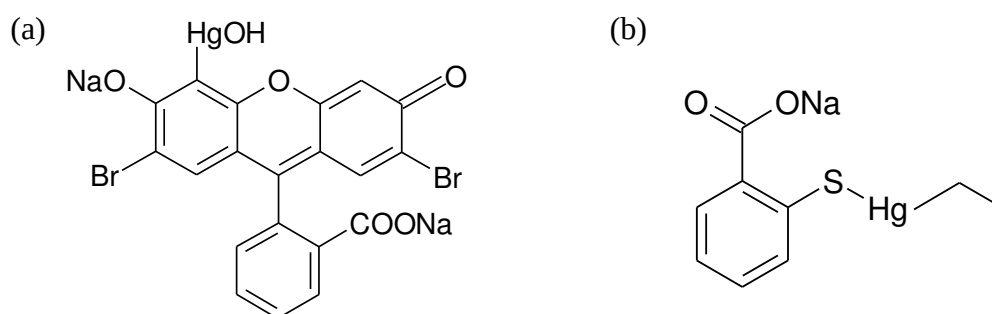


Figure 1.3 : Structures moléculaires du mercurochrome (a) et du thiomersal (b).

Bien que le mercure émane naturellement des océans (émissions océaniques), du sol (érosion des roches mercurifères), des volcans (émissions volcaniques) et des feux de forêts, les émissions anthropiques ont contribué à accentuer sa teneur dans l'atmosphère. En effet, la production d'électricité par les centrales au charbon, l'incinération de déchets, l'orpaillage ainsi que son utilisation dans toutes les applications citées précédemment ont renforcé sa présence dans l'environnement.²⁶

Comme en témoigne le cycle biogéochimique (Figure 1.4), le mercure peut exister sous différentes formes. On distingue entre autres le mercure élémentaire (liquide argenté, brillant et volatile qui dégage une vapeur incolore et inodore à température ambiante), le

²⁶ Q. Wang, D. Kim, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, D. Timberlake, *Environ. Pollut.*, **2004**, 131, 323-336.

mercure inorganique (sels de mercure) et le mercure organique (composé formé lorsque le mercure est associé à l'atome de carbone), aspect sous lequel il présente une extrême toxicité. Toutes ces formes de mercure ($\text{MeHg}^+ \text{X}^-$ (méthylmercure), $(\text{Me})_2\text{Hg}$ (diméthylmercure), Hg^{2+} , Hg^0 , HgS , $\text{Hg}_{\text{particulaire}}$) sont en équilibre dans les différents milieux.²⁷

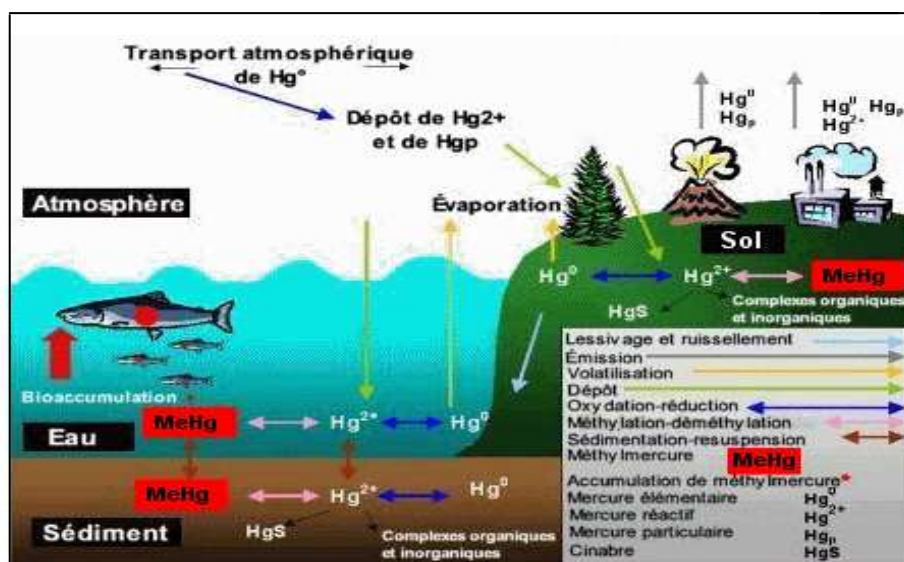


Figure 1.4 : Cycle biogéochimique du mercure.

Le mercure organique, formé à partir du cation Hg^{2+} , résulte d'un procédé appelé *méthylation*. Ce procédé, fonction de l'acidité du milieu et de sa teneur en soufre, implique la fixation d'un groupement méthyle sur l'ion mercurique par l'action de bactéries présentes en milieu aquatique. Cette transformation rend le mercure plus bioaccumulable et bioamplifiable, par conséquent, beaucoup plus dangereux pour l'Homme. En effet, celui-ci peut entrer dans la chaîne alimentaire, en s'accumulant dans la chair des poissons pour aboutir *in fine* dans l'organisme humain.^{5,20,28-30}

²⁷ E. M. Nolan, S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3443-3480.

²⁸ S. S. Sankar, R. Elangomathavan, S. Ramesh, G. Jagadeesan, *Rec. Res. Sci. Tech.*, **2009**, 1, 243-249.

²⁹ H. H. Harris, I. J. Pickering, G. N. George, *Science*, **2003**, 301, 1203.

³⁰ R. K. Mahajan, I. Kaur, T. S. Lobana, *Talanta*, **2003**, 59, 101-105.

Les vapeurs de mercure inhalées pénètrent notre organisme pour atteindre principalement les cellules du foie et y sont converties en Hg^{2+} par des catalases utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agent oxydant.

Le mercure une fois ingéré ou respiré et oxydé (si mercure élémentaire), des glutathiones

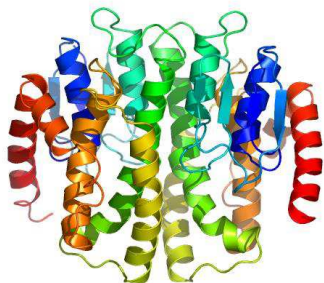


Figure 1.5 : Structure 3D d'une glutathione.

(tripeptide comprenant un résidu cystéine) (Figure 1.5) présentes dans notre organisme,³¹⁻³⁴ vont le complexer et le transporter hors des cellules hépatiques dans la bile avant d'être excrété par l'organisme. C'est grâce à l'action de ces glutathiones que la quantité de mercure au sein de nos organes vitaux peut être régulée.^{35,36} Néanmoins, lorsque le taux de mercure dans le sang dépasse environ 5 à 10 $\mu\text{g/l}$, l'activité des glutathiones s'avère être insuffisante. A ce stade, apparaissent les

effets toxiques, parfois irréversibles associés au mercure. Ces effets vont dépendre de la forme chimique sous laquelle l'élément se trouve (élémentaire, inorganique ou organique).^{37,38}

Si l'histoire du mercure suit celle de l'Homme dans sa conquête de la Terre, elle s'est sérieusement compliquée durant le dernier siècle avec deux événements majeurs aux lourdes conséquences.

Dans les années 50 (officiellement, le premier cas de maladie fut reconnu le 1^{er} mai 1956), une épidémie mystérieuse se déclenche dans la baie de Minamata, localité du sud du Japon. Les troubles affectent plus particulièrement les familles de pêcheurs, gros consommateurs de poissons, avec pour résultats déplorables une malformation des nouveau-nés et un dysfonctionnement du système nerveux. Les échantillons prélevés dans les eaux de Minamata ont montré qu'une usine de produits chimiques de l'entreprise

³¹ J. F. Briat, M. Lebrun, C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie / Life Sciences, **1999**, 322, 43-54.

³² I. Onyido, A. R. Norris, E. Buncel, Chem. Rev., **2004**, 104, 5911-5929.

³³ S. S. Samipillai, R. Elangomathavan, S. Ramesh, G. Jagadeesan, Rec. Res. Sci. Techn., **2009**, 1, 243-249.

³⁴ V. Chatziargyriou, S. Dailianis, Toxicol. in Vitro, **2010**, 24, 1363-1372.

³⁵ A. M. M. Essa, L. E. Macaskie, N. L. Brown, Biochem. Soc. Trans., **2002**, 30, 672-674.

³⁶ N. L. Brown, Y.-C. Shih, C. Leang, K. J. Glendinning, J. L. Hobman, J. R. Wilson, Biochem. Soc. Trans., **2002**, 30, 715-718.

³⁷ Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Evaluation mondiale du mercure, **2002**.

³⁸ J. A. Ternisien, La pollution par le mercure et ses dérivés, La documentation française : Paris, **1974**, Vol. 27.

Chisso utilisait le mercure comme catalyseur, rejeté en mer après usage, pour fabriquer de l'acétaldéhyde. Bien que le mercure soit sous forme inorganique (oxyde de mercure), peu biodisponible et moins toxique, la condensation, la salinité et l'activité bactérienne des micro-organismes ont transformé ce mercure en une forme organique (méthylmercure et diméthylmercure), très biodisponible et extrêmement toxique. Plus de 2000 personnes ont été officiellement reconnues comme souffrant de la « maladie de Minamata ».³⁹⁻⁴²

Un autre exemple est celui survenu en Irak dans les années 70 où l'on déplore près de 6530 victimes dont 460 seraient décédées suite à la consommation de céréales traitées par des fongicides contenant du mercure organique tel que du méthylmercure.⁴²

Malheureusement, la leçon ne semble guère avoir été retenue puisqu'actuellement, tout le nord du continent sud-américain dans le bassin de l'Amazonie (Brésil, Bolivie, Guyane, ...) voit ses cours d'eau pollués par du mercure apporté entre autre par les processus clandestins d'extraction d'or.^{43,44}

Aujourd'hui, la pollution de l'environnement par les métaux lourds, en particulier celle au mercure, représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments toxiques.^{26,27,45-47} L'exposition aux métaux lourds prend deux formes : l'inhalation de particules et l'ingestion directe comme de poussières ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. De ce fait, plus personne ne peut ignorer que l'air que nous respirons, que les aliments que nous mangeons, que l'eau que nous buvons sont impliqués dans ces phénomènes d'intoxication. Pour exemple, la ville de Bruxelles fut touchée en 2008 par une pollution au mercure où des concentrations de l'ordre de 996 nanogrammes de mercure par mètre cube d'air, soit près de mille fois la

³⁹ Métro, 02/05/2006.

⁴⁰ <http://www.nimd.go.jp/english/index.html>, page consultée le 26/07/2010.

⁴¹ <http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140673606679440/fulltext>, page consultée le 26/07/2010.

⁴² Toxicologie et pharmacologie médico-légales, P. Kintz, Éditions scientifiques et médicales Elsevier, Paris, **1998**.

⁴³ Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires, J.-P. Carmouze, M. Lucotte, A. Boudou, IRD éditions, Paris, **2001**.

⁴⁴ La fièvre de l'or fait monter le mercure : menace en Amazonie, D. Larroque, Futura Sciences, 06/01/2005.

⁴⁵ I. Leray, B. Valeur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 24, 3525-3535.

⁴⁶ Risher, J. F. *Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects*; World Health Organization; Concise International Chemical Assessment Document 50; Geneva, 2003.

⁴⁷ R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2965-2973.

concentration normale autorisée, ont été mesurées à proximité d'un incinérateur de la station d'épuration de Bruxelles sud (Forest), fortement soupçonné d'être à l'origine de la pollution.⁴⁸ À titre indicatif, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) tolère à l'heure actuelle une concentration moyenne annuelle totale de $1\mu\text{g}$ de mercure/ m^3 d'air, de $1\mu\text{g}$ de mercure/l d'eau et de $5\mu\text{g}$ de mercure/l de sang. Dans le sol, la norme acceptée de mercure est de $0,55\text{ mg/kg}$. La dose létale minimale, quant à elle, se situe entre 3 et 15 mg/kg de poids corporel.

Dans ce contexte et face à ces conséquences fâcheuses, il apparaît indispensable de développer et de disposer de méthodes de détection sensibles, sélectives, rapides et potentiellement miniaturisables de ces ions mercuriques Hg^{2+} afin d'assurer un suivi continu de sa concentration dans l'écosystème.^{2,27}

1.4. Méthodes de détection

Différentes techniques^{49,50} ont déjà vu le jour comme la spectroscopie d'absorption atomique à vapeur froide (CV-AAS),⁵¹⁻⁵⁵ la spectroscopie de fluorescence et d'émission atomique (AFS et AES),^{56,57} les électrodes sélectives (ISE)⁵⁶ ou encore la spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma inductif (ICP-MS)⁵⁸⁻⁶⁰ pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon. Malheureusement, bien que relativement sensibles, ces méthodes en plus d'être volumineuses sont, d'une part, très coûteuses et, d'autre part, nécessitent des échantillons de taille importante et un temps d'analyse relativement conséquent empêchant toute mesure directe sur le terrain.^{45,47,61} De plus, l'analyse d'échantillons riches en matières organiques et qui contiennent plusieurs éléments peut perturber la détermination précise de

⁴⁸ Vers l'avenir, 27/01/2008.

⁴⁹ W. H. Chan, R. H. Yang, K. M. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 444, 261-269.

⁵⁰ A. S. Al-Kady, M. Gaber, M. M. Hussein, M. E.-Z. Ebeid, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 9474-9478.

⁵¹ J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 460, 111-122.

⁵² S. R. Segade, J. F. Tyson, *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**, 58, 797-807.

⁵³ J. L. Capelo, C. Maduro, A. M. Mota, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 414-416.

⁵⁴ J. V. Cizdziel, S. Gerstenberger, *Talanta*, **2004**, 64, 918-921.

⁵⁵ R. J. Huang, Z. X. Zhuang, Y. Tai, R. F. Huang, X. R. Wang, F. S. C. Lee, *Talanta*, **2006**, 68, 728-734.

⁵⁶ Y. Cai, S. Monsalud, R. Jaffé, R. D. Jones, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 876, 147-155.

⁵⁷ M. S. Hosseini, H. Hashemi-Moghaddam, *Talanta*, **2005**, 70, 555-559.

⁵⁸ R. K. Mahajan, R. Kaur, I. Kaur, V. Sharma, M. Kumar, *Anal. Sci.*, **2004**, 20, 811-814.

⁵⁹ E. Curdova, L. Vavruskova, M. Suchanek, P. Baldrian, J. Gabriel, *Talanta*, **2004**, 62, 483-487.

⁶⁰ S. C. Hight, J. Chen, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 567, 160-172.

⁶¹ B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3-40.

la concentration du métal à analyser. Face à ces problématiques, les chercheurs se sont attelés à mettre au point des senseurs potentiellement miniaturisables à l'échelle nanométrique, à moindre coût, alliant une sensibilité et une sélectivité importantes envers l'analyte à doser tout en respectant de nombreux impératifs. Entendons par là que le test doit être rapide, simple à mettre en œuvre et basé sur des concepts simples. C'est dans cette optique que les scientifiques, préoccupés par la qualité de l'environnement et de notre cadre de vie, ont développé des senseurs basés sur des techniques colorimétriques ou sur la fluorescence moléculaire.

1.4.1. Techniques colorimétriques

La détection de cations par colorimétrie, établie sur un changement de couleur lors de la complexation par un réactif coloré, est utilisée depuis longtemps. Cette méthode de détection fait appel à deux types de molécules. Premièrement, une molécule appelée *unité réceptrice* assurant la fixation du cation et, deuxièmement, une *unité rapporteuse* transmettant le signal de fixation de l'unité réceptrice. Le principal complexant utilisé comme réactif est l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) (Figure 1.6a), notamment pour la détection colorimétrique du calcium qui consiste à former un complexe de faible stabilité entre la calgamite (Figure 1.6b),^{62,63} qui prend une coloration rouge après liaison au calcium. Ensuite, un titrage de cette solution par l'EDTA est réalisé, molécule qui possède une forte affinité pour l'ion calcium. Une fois le point d'équivalence atteint, l'apparition d'une couleur bleue très prononcée est observée, due à la calgamite excédentaire.

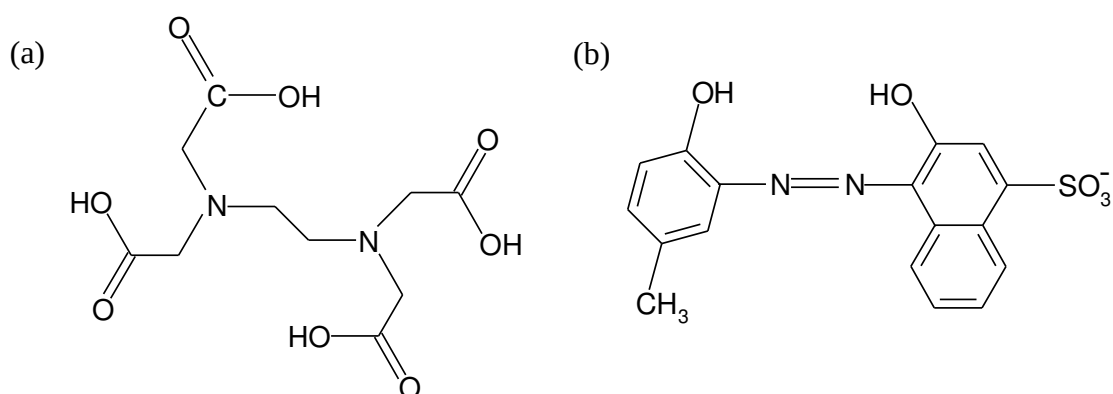


Figure 1.6 : Structures moléculaires de l'EDTA (unité réceptrice) (a) et de la calgamite (unité rapporteuse) (b).

⁶² Quantitative Analysis Laboratory : A New Approach Funded by the National Science Foundation.

⁶³ J. Kim, C. Vipulanandan, *Cem. Concr. Res.*, **2003**, 33, 621-627.

D'autres méthodes colorimétriques pour le dosage d'ions métalliques sont ensuite apparues. Ces techniques reposent sur la synthèse et l'utilisation de senseurs qui peuvent être classés en deux familles, les biosenseurs (issus de l'utilisation de molécules biologiques) et les chémosenseurs qui sont des molécules chimiques répondant à une information analytique par un signal optique.⁶⁴ Ces senseurs peuvent se révéler très innovants et vont interagir préférentiellement avec certains ions métalliques. De fait, l'affinité du senseur colorimétrique plus ou moins importante envers un seul voire même deux ions métalliques va induire des modifications spectrales des spectres d'absorption (et mêmes d'émission) accompagnées de changements de couleur.⁶⁵⁻⁷⁶

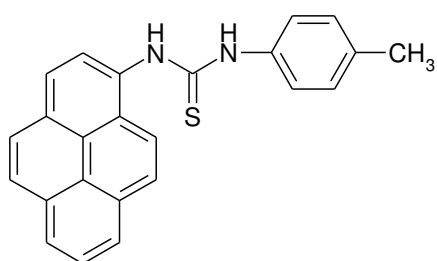


Figure 1.7 : Structure moléculaire du senseur colorimétrique synthétisé.

Pour illustrer ces recherches, l'équipe de Yen a récemment développé un nouveau senseur colorimétrique sélectif pour le dosage des ions Hg^{2+} et Cu^{2+} dont la structure moléculaire repose sur une unité pyrène et thiourée (Figure 1.7).⁷⁴ Du fait de la présence d'interactions de la molécule avec les ions Hg^{2+} (formation d'un complexe de stoechiométrie 1 : 1), la solution va subir un changement de couleur, elle passe du jaune pâle à brun. Ces changements de couleur observables à l'œil nu sont accompagnés de modifications des spectres d'absorption (voire d'émission) spécifiquement au niveau de l'intensité d'absorption. Grâce à l'augmentation de l'intensité d'absorption proportionnelle à la concentration en ions Hg^{2+} , on va pouvoir déterminer la quantité en ions métalliques présents dans l'échantillon. Il en va de même pour la détection des ions Cu^{2+} où, excepté le changement de couleur qui passe dans ce cas-ci de jaune pâle à jaune-vert en présence d'ions cuivriques, on remarque également une relation linéaire entre l'intensité d'absorption et la concentration en ions.

⁶⁴ C. A. Fierke, R. B. Thompson, *BioMetals*, **2001**, 14, 205-222.

⁶⁵ X.-H. Li, Z.-Q. Liu, F.-Y. Li, X.-F. Duan, C.-H. Huang, *Chin. J. Chem.*, **2007**, 25, 186-189.

⁶⁶ X. He, Y. Wang, K. Ling, *Talanta*, **2007**, 72, 747-754.

⁶⁷ R. Shunmugan, G. J. Gabriel, C. E. Smith, K. A. Aamer, G. N. Tew, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3904-3907.

⁶⁸ C.-J. Yu, W.-L. Tseng, *Langmuir*, **2008**, 24, 12717-12722.

⁶⁹ M. R. Knecht, M. Sethi, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 394, 33-46.

⁷⁰ X. Xu, J. Wang, K. Jiao, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 24, 3153-3158.

⁷¹ H. Li, Y. Bian, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 1-6.

⁷² Y. Wan, W. Niu, W. J. Behof, Y. Wang, P. Boyle, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4293-4297.

⁷³ Y. Wang, F. Yang, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 1994-1998.

⁷⁴ W.-C. Lin, C.-Y. Wu, Z.-H. Liu, C.-Y. Lin, Y.-P. Yen, *Talanta*, **2010**, 81, 1209-1215.

⁷⁵ R. Martinez, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3662-3667.

⁷⁶ P. D. Selid, H. Xu, E. M. Collins, M. S. Face-Collins, J. X. Zhao, *Sensors*, **2009**, 9, 5446-5459.

Un autre type de senseur colorimétrique, par ailleurs, plus innovant que le précédent a été mis au point par Xu et ses collaborateurs.⁷⁰ Ces scientifiques ont recouru à l'utilisation d'oligonucléides d'ADN et de nanoparticules d'or afin de concevoir un senseur colorimétrique simple et sensible possédant une gamme de détection modulable pour le dosage d'ions Hg^{2+} . De fait, un groupe de chercheurs a pu montrer que les ions mercuriques étaient capables de se lier à deux thymines (paire de bases azotées dans la structure de l'ADN symbolisées par la lettre T) lesquelles peuvent se lier entre elles contre nature.⁷¹ Xu et al. ont alors montré que les thymines (T) liées entre elles contre nature maintenaient aléatoirement une conformation de l'ADN sous la forme d'une bobine en absence d'ions Hg^{2+} . Ces unités de l'ADN peuvent effectivement protéger les nanoparticules d'or de l'aggrégation de sels de mercure. Par contre, en présence d'ions Hg^{2+} , les oligonucléotides de l'ADN peuvent former des structures duplex dues à la faculté de l'ion mercurique à venir s'intercaler et se lier à deux thymines pour former une liaison T- Hg^{2+} -T. Le changement de conformation de l'ADN induit par la tendance à l'ion Hg^{2+} à venir se lier aux thymines, mène à la formation d'une structure plus rigide laquelle ne permet plus, dès lors, la stabilisation des nanoparticules d'or (initialement de couleur rouge) après ajout du sel de mercure ; ce qui a pour effet de provoquer un changement de couleur des nanoparticules d'or qui passent dans cette situation du rouge à mauve-bleu. De plus, il a également été établi que la gamme de détection pouvait aisément être modulée en faisant varier simplement le nombre de liaisons T-T présentes dans la structure de l'ADN (double brin). Du fait de l'existence d'une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration en ions mercuriques, il est rendu possible de déterminer la quantité de cet ion métallique hautement toxique présente dans un échantillon.

Cependant, ces méthodes colorimétriques, bien que pouvant être très sensibles en première approximation, présentent l'inconvénient d'une part, d'être par moment peu sélectives et, d'autre part, les changements de couleur restent parfois difficiles à détecter.

⁷⁷ B. Valeur, Invitation à la fluorescence moléculaire, De Boeck Université, Bruxelles, **2004**.

1.4.2. Techniques basées sur la fluorescence moléculaire

Nombreux sont les analytes chimiques ou biochimiques qui peuvent aujourd'hui être détectés par des capteurs optiques basés sur la fluorescence moléculaire.⁷⁷ Même s'il existe un grand choix de sondes fluorescentes, il subsiste néanmoins toujours un besoin pour des sondes encore plus sensibles et plus sélectives.^{27,78} Le succès de la détection d'ions par fluorescence est justifié. En effet, c'est une méthode très sensible, sélective, avec des temps de réponse généralement très courts ainsi qu'un rapport signal sur bruit important.⁶¹ Au-delà de ces avantages précités, cette technique de détection présente une insensibilité aux interférences électriques, affiche une excellente résolution spatiale et temporelle, ne nécessite aucune référence et guide d'onde de la lumière. La possibilité de pouvoir pratiquer des mesures sur le terrain et de cibler plusieurs analytes à la fois avec une même sonde figurent encore parmi les privilèges qui font de la spectroscopie de fluorescence une technique d'analyse prisée pour le futur. Récemment, Calama et al. ont mis en avant dans une review critique l'immense potentiel que recèle cet outil d'analyse de pointe pour le développement de nouveaux systèmes de détection très prometteurs et basés sur l'utilisation de différents types de matériaux fluorescents.⁷⁹

De manière générale, pour augmenter la sélectivité, il est intéressant de lier une molécule fluorescente (fluorophore), à une entité complexante (ionophore) la plus sélective possible d'un cation donné. C'est ainsi qu'est né le concept de fluoroionophore.

Comme exposé auparavant, on distingue deux grandes classes de senseurs fluorescents, les chémosenseurs et les biosenseurs. En fonction de la manière dont ils vont séquestrer l'ion à détecter, ces senseurs peuvent également être classés en trois grands types (Figure 1.8).^{80,81} On pourrait inclure dans ces trois grands types de sondes fluorescentes, deux autres sous-catégories, la première qui découle du type II pour laquelle l'ionophore est lié directement au fluorophore (pas de présence de spacer entre ces deux parties), et la seconde, qui correspond aux sondes capable de former des excimères ou exciplexes. Nous aurons l'occasion de revenir plus loin dans ce chapitre sur cette dernière classe de fluoroionophores excimères.

⁷⁸ D. Diamond, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1994**, 19, 149-166.

⁷⁹ L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 993-1017.

⁸⁰ K. Rurack, *Spectrochim. Acta Part A*, **2001**, 57, 2161-2195.

⁸¹ P. Jiang, Z. Guo, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 205-229.

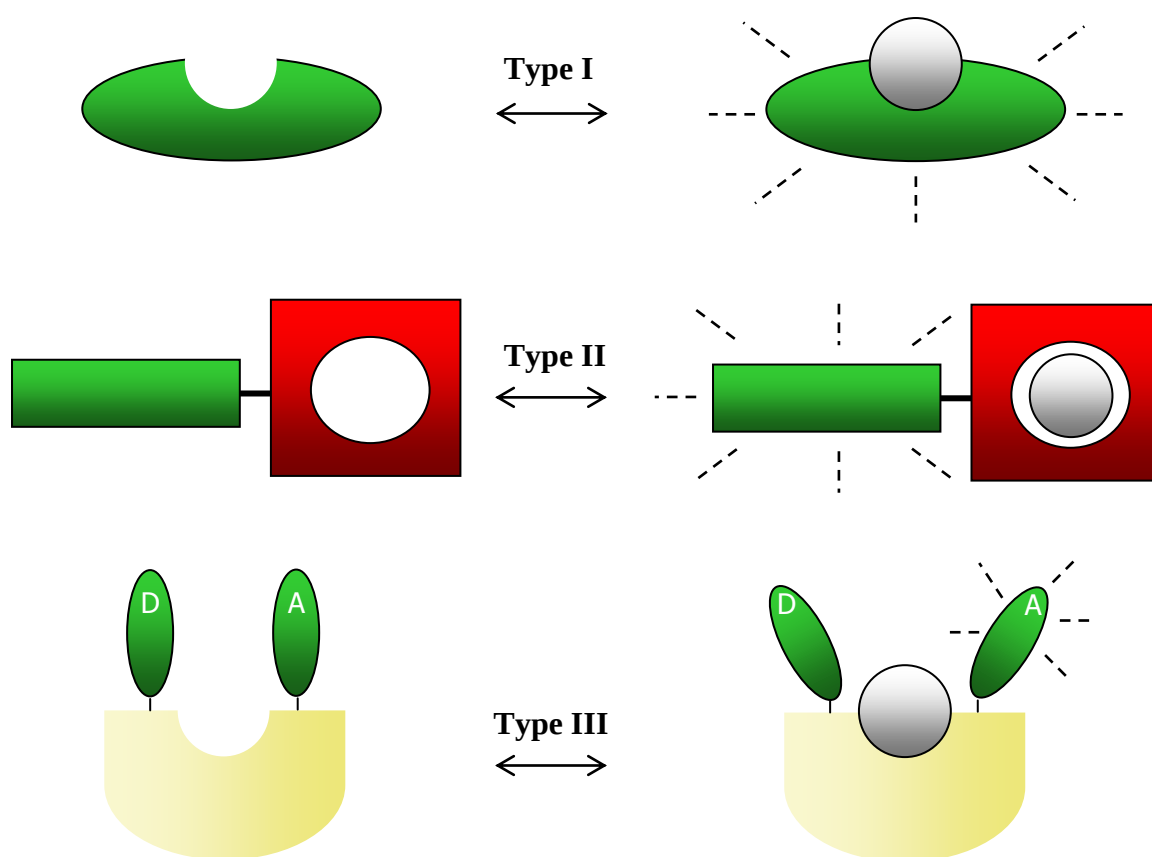


Figure 1.8 : Représentation schématique de la classification des chémosenseurs fluorescents : Type I, agents chélatants fluorescents ; Type II, fluoroionophores ; Type III, senseur FRET (D : Donneur, A : Accepteur).

Les agents chélatants fluorescents pour lesquels la partie chélatante et fluorescente ne font qu'une sont représentatifs du type I. À titre d'exemple, la 8-Hydroxyquinoline (Figure 1.9a), autrement dénommée oxine, est considérée comme le deuxième agent chélatant le plus important et le plus usité après l'EDTA pour la détection de cations. Le ligand libre, c'est-à-dire, en l'absence d'ions métalliques, est non fluorescent et indépendant du pH en raison de la présence d'une liaison type pont H entre l'atome d'azote de l'hétérocycle et le groupement fonctionnel OH et d'un transfert de proton à l'état excité couplé à un transfert d'électron intramoléculaire. En revanche, en présence d'ions métalliques comme les ions Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ... cette sonde exhibe une fluorescence jaune-verte intense qui résulte de la capacité des ions complexés de quencher un phénomène du type transfert d'électron.⁷⁴ On peut encore citer la 6-mercaptapurine qui est un ligand fluorescent bien connu pour le dosage des ions mercuriques (Figure 1.9b) qui répond par une augmentation de fluorescence proportionnelle à la concentration en ions.⁸²

⁸² B. S. V. de la Riva, J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 419, 33-40.

Malheureusement, ce type d'agents chélatants présente une faible sélectivité envers l'analyte à doser.

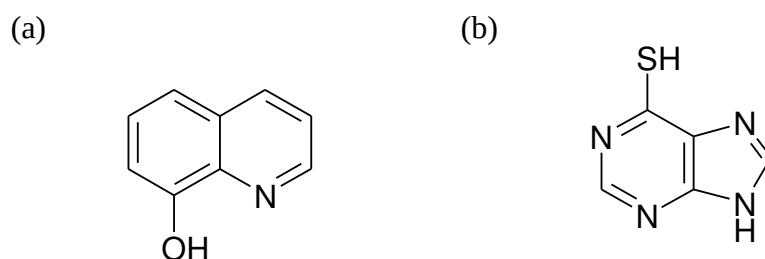


Figure 1.9 : Structures chimiques de la 8-Hydroxyquinoline (Oxine) (a) et de la 6-mercaptopurine (b).

Le type II, quant à lui, est typique des fluoroionophores. Ces molécules ont la particularité d'être composées de deux parties distinctes, l'ionophore et le fluorophore dont les fonctions sont bien établies et seront détaillées dans le point consacré aux fluoroionophores.

Pour terminer, le type III recense les senseurs fluorescents dont le mécanisme de réponse est induit par un phénomène de transfert d'énergie résonnant appelé aussi transfert d'énergie résonnant de fluorescence.⁷⁷ À nouveau, nous aborderons ce point plus en détails dans la suite de chapitre.

1.5. Fluoroionophores : sondes fluorescentes prisées

Indéniablement, le type II auquel appartiennent les fluoroionophores s'avère particulièrement prometteur et fait de lui la classe de senseurs fluorescents la plus attrayante et la plus exploitée pour la détection et le dosage d'ions métalliques. De fait, de telles sondes ont fait l'objet de nombreuses revues et articles ces dernières années et il est à parier que d'autres suivront prochainement.^{27,61,81,83-89} L'intérêt voué et croissant des scientifiques pour les fluoroionophores peut s'expliquer par la grande faculté que possèdent ces molécules, d'une part, à allier une importante sélectivité et sensibilité envers l'ion à doser et, d'autre part, de présenter une aisance déconcertante lorsque l'on souhaite

⁸³ A. Prasanna de Silva, H. Q. Nimal Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515-1566.

⁸⁴ M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 10211-10220.

⁸⁵ L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 59-83.

⁸⁶ K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 116-127.

⁸⁷ J. F. Callan, A. Prasanna de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8551-8588.

⁸⁸ T. Kálai, K. Hideg, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10352-10360.

⁸⁹ J. F. Zhang, J. S. Kim, *Anal. Sci.*, **2009**, 25, 1271-1281.

altérer les fonctions des deux entités à savoir l'ionophore et le fluorophore. De plus, pour une même sonde et dépendant des fonctions qu'on y apporte, il est possible de détecter plusieurs analytes en même temps mais également d'étudier soit une variation du temps de vie, de l'intensité, d'anisotropie ou de transfert d'énergie par la spectroscopie de fluorescence. Dès lors est venu le temps d'aborder le concept des fluoroionophores.

Un fluoroionophore est une molécule possédant deux parties distinctes : une entité complexante, l'ionophore, qui reconnaît et complexe sensiblement et sélectivement un ion métallique, et une entité fluorescente, le fluorophore, qui reçoit et convertit l'information en un signal optique exprimé par la modification de ses propriétés photophysiques. Ainsi, la présence du cation complexé au sein de l'ionophore va induire la modification de propriétés photophysiques du fluorophore qui peuvent se traduire par des déplacements de longueur d'onde des spectres d'émission et/ou d'absorption, des variations d'intensité de la bande d'émission de fluorescence et/ou d'absorption ou encore à des variations du rendement quantique de fluorescence et de la durée de vie de l'état excité.⁷⁶ Plus les changements des propriétés photophysiques du fluorophore sont importants en présence d'un ion, plus la détection est aisée.

On distingue deux types de fluoroionophores : les fluorionophores intégrés dans lesquels l'ionophore est en conjugaison électronique directe avec le fluorophore et les fluoroionophores espacés où l'ionophore et le fluorophore sont reliés entre eux via un espaceur qui découple électroniquement le site de liaison du site de transduction du signal (Figure 1.10).^{61,77,80}

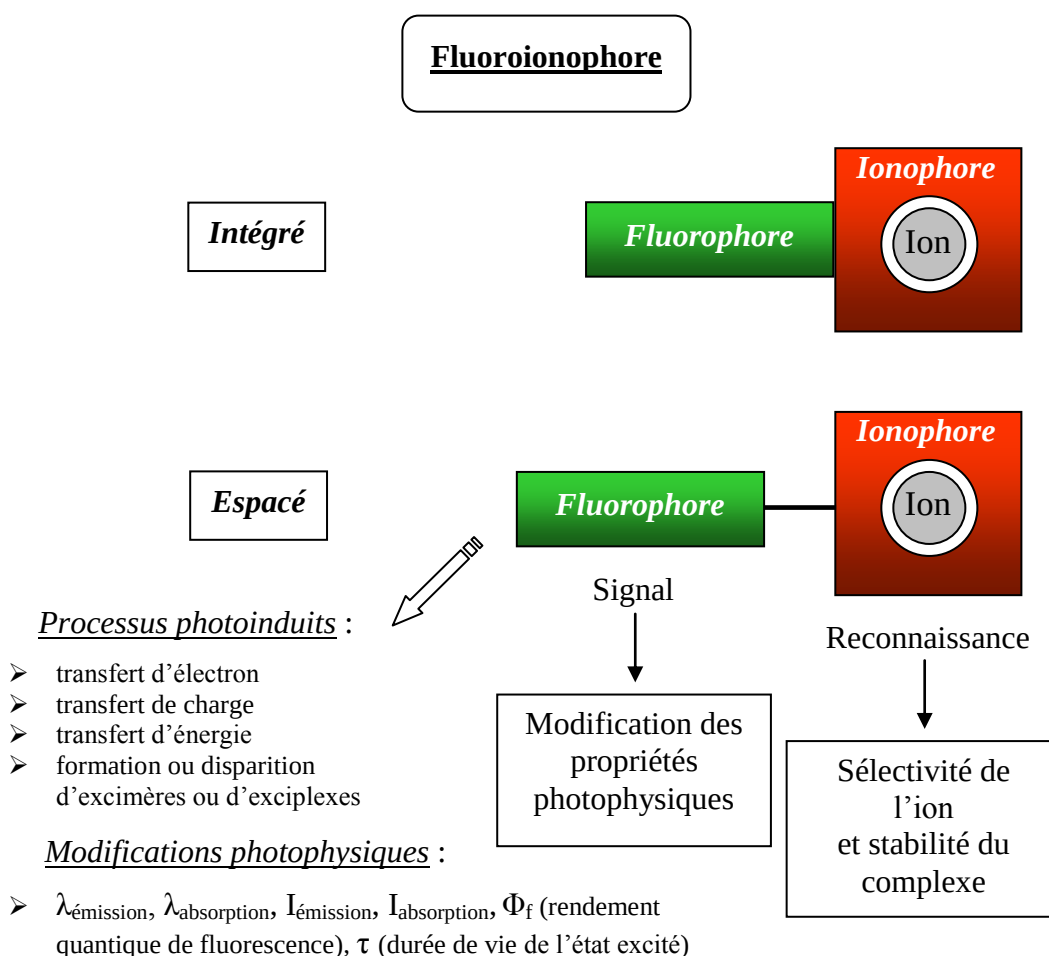


Figure 1.10 : Fonctionnement des fluoroionophores.

Il existe également un autre critère de classification de ces fluoroionophores, cette fois en fonction de la nature de l'ionophore. Ce dernier peut être un chélatant, un podand, un coronand, un cryptand ou encore un calixarène.^{61,90-92}

Les fluoroionophores sont également et principalement classés en deux grandes familles en fonction de la nature exacte du mécanisme de modification des propriétés photophysiques du fluoroionophore. On distingue ainsi essentiellement les fluoroionophores de type PET (Photoinduced Electron Transfer) et de type PCT (Photoinduced Charge Transfer). À côté de ces deux types essentiels, il existe aussi mais que l'on retrouve moins couramment dans la littérature des fluoroionophores de type PET

⁹⁰ K. Choi, S. H. Kim, J. Yoon, K.-H. Lee, R. A. Bartsch, J. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 8011-8015.

⁹¹ B. Valeur, I. Leray, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 765-774.

⁹² S. Patra, R. Lo, A. Chakraborty, R. Gunupuru, D. Maity, B. Ganguly, P. Paul, *Polyhedron*, **2013**, 50, 592-601.

fonctionnant par formation (ou disparition) d'excimères (ou d'exciplexes) et par transfert d'énergie.⁶¹

Soulignons dès à présent que dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous nous sommes intéressés exclusivement à la synthèse et à la mise en application de fluoroionophores exhibant un mécanisme de réponse type PET pour le dosage d'ions mercuriques.

1.5.1. Fluoroionophores fonctionnant par transfert électronique photoinduit (PET, Photoinduced Electron Transfer)

Ces systèmes sont basés sur un transfert électronique photoinduit (PET) intramoléculaire entre le récepteur donneur d'électrons (dans notre cas par la présence d'une amine tertiaire possédant un doublet électronique disponible) et le fluorophore (accepteur d'électrons) (Figure 1.11).^{61,77,81,84,93-99}

Lors de l'excitation, un électron de l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du fluorophore est promu vers son orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ceci permet un transfert électronique photoinduit d'un électron de la HOMO du récepteur aminé (donneur d'électrons) vers l'orbitale HOMO du fluorophore, ce qui entraîne une diminution (quenching) voire même une extinction totale de fluorescence. En réalité, il y a compétition entre le PET et l'émission de fluorescence. Lors de la complexation de l'ion, l'énergie de l'orbitale HOMO du récepteur diminue, ce qui a pour effet d'augmenter le potentiel d'oxydation du donneur. Le transfert électronique photoinduit devenu endergonique ($\Delta G_{\text{PET}} > 0$) n'est alors plus possible, ce qui provoque une augmentation de fluorescence proportionnelle à la quantité d'ions complexés.

Au niveau spectral, un mécanisme du type PET va provoquer une variation (augmentation ou diminution) de l'intensité de fluorescence si l'analyse est réalisée par spectroscopie de fluorescence ou de l'absorbance si l'analyse est effectuée par

⁹³ R. A. Bissell, A. Prasanna de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. Samankumara Sandanayake, *Top. Curr. Chem.*, **1993**, 168, 223-264.

⁹⁴ M. Sandor, F. Geistmann, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 388, 19-26.

⁹⁵ A. Prasanna de Silva, D. B. Fox, A. J. M. Huxley, T. S. Moody, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 41-57.

⁹⁶ H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, S. T. Young, R. J. Fraatz, J. K. Tusa, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 549-555.

⁹⁷ M. A. Clark, S. A. Hilderbrand, S. J. Lippard, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 7129-7131.

⁹⁸ A. Prasanna de Silva, T. S. Moody, G. D. Wright, *Analyst*, **2009**, 134, 2385-2393.

⁹⁹ F. Qian, C. Zhang, Y. Zhang, W. He, X. Gao, P. Hu, Z. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1460-1468.

spectroscopie UV-visible. Par ailleurs, aucun shift (déplacement bathochrome ou hypsochrome) de la position de la ou des bande(s) spectrale(s) d'émission ou d'absorption n'est observé.

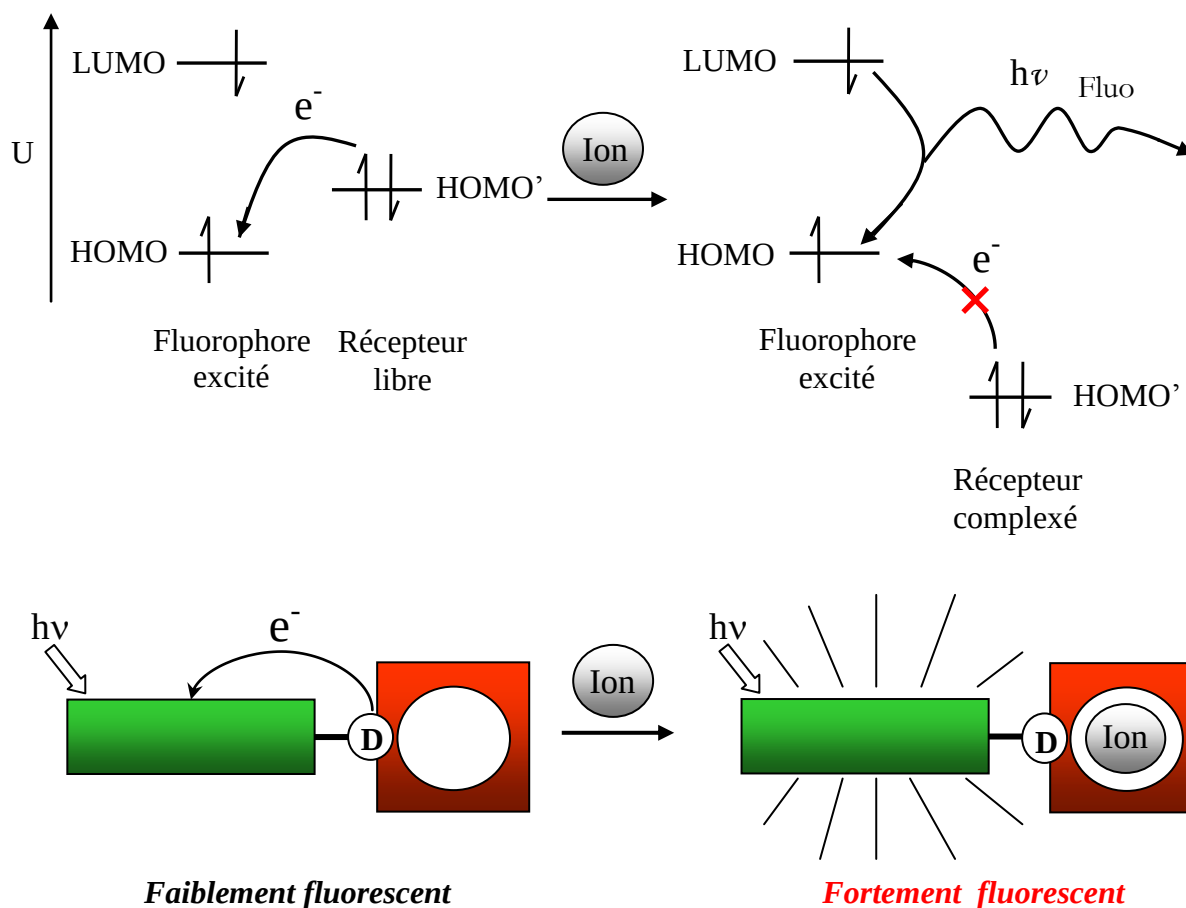


Figure 1.11 : Principe de reconnaissance des cations par les senseurs fluorescents régis par un phénomène de transfert électronique photoinduit (PET).

1.5.2. Fluoroionophores fonctionnant par transfert de charge photoinduit (PCT, Photoinduced Charge Transfer)^{61,77,81}

Lorsqu'un fluorophore contient un groupement électro-donneur conjugué à un groupement électro-attracteur, un transfert de charge intramoléculaire du donneur vers l'accepteur se produit lors de l'excitation lumineuse. Le changement de moment dipolaire consécutif résulte en un déplacement de Stokes dépendant du microenvironnement du fluorophore. Lorsqu'un cation est en interaction proche avec le groupement donneur ou accepteur, celui-ci va changer les propriétés photophysiques du fluorophore en affectant le transfert de charge intramoléculaire. Dès lors, un cation en interaction avec la partie

électro-donneur du fluorophore va réduire ce caractère électro-donneur et, de par cette réduction de conjugaison électronique, va provoquer un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption accompagné d'une diminution du coefficient d'absorptivité molaire (Figure 1.12a). Par contre, si le cation interagit avec le groupement accepteur, celui-ci va avoir pour effet de renforcer son caractère électro-attracteur, le spectre d'absorption sera alors déplacé vers le rouge avec une augmentation du coefficient d'absorptivité molaire (Figure 1.12b). Les mêmes effets sont observés sur les spectres de fluorescence.

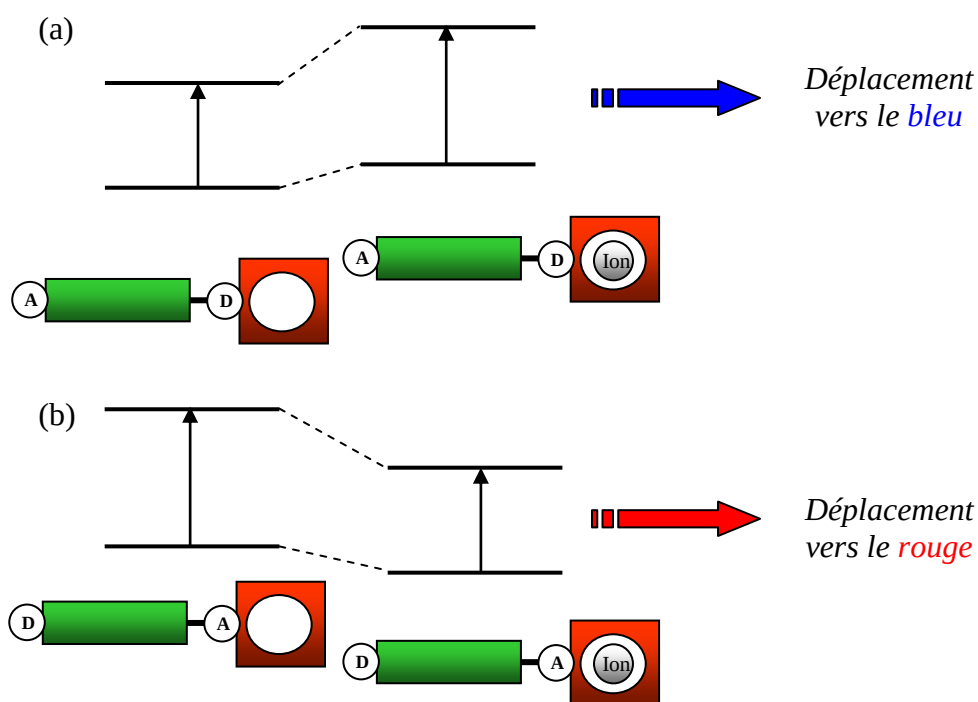


Figure 1.12 : Déplacements spectraux des senseurs régis par un phénomène de transfert de charge photoinduit résultant de l'interaction d'un cation avec a) un groupement électro-donneur ou b) électro-attracteur.

En clair, un mécanisme du type PCT va provoquer un déplacement bathochrome ou hypsochrome) de la position de la ou des bande(s) spectrale(s) d'absorption ou d'émission accompagné d'une variation (augmentation ou diminution) de l'absorbance ou de l'intensité de fluorescence.

1.5.3. Fluoroionophores fonctionnant par formation (ou disparition) d'excimères (ou d'exciplexes)^{45,77}

Par définition, un excimère (le terme excimère résulte de la contraction de « excited dimer ») est un dimère qui se forme à l'état excité par collision entre une molécule excitée et une molécule identique dans son état fondamental. L'excimère est généralement stable à

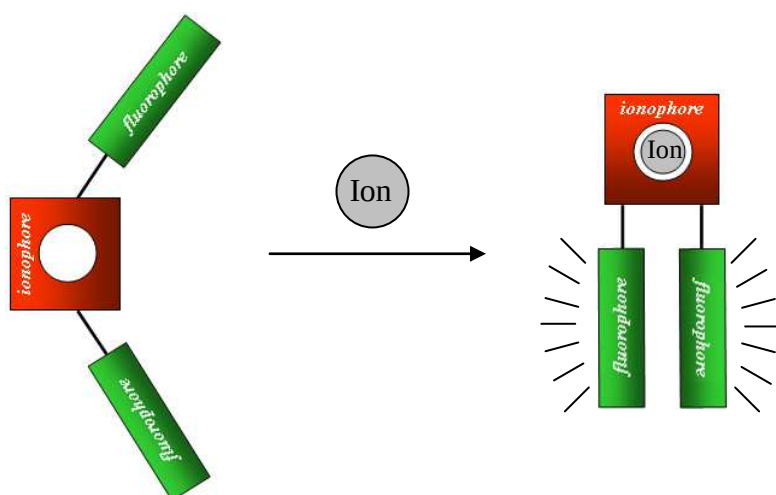


Figure 1.13 : Principe de formation d'excimères.

l'état excité mais est dissociatif à l'état fondamental. La bande de fluorescence correspondant à l'excimère est située à des longueurs d'onde plus élevées (plus basse énergie) que celle du monomère et ne présente pas de bandes vibroniques (structure fine vibronique) ; en d'autres

termes, la bande est déstructurée, elle se présente sous la forme d'une « patate ». À noter que la formation d'un excimère est généralement limitée par la diffusion si bien que pour des concentrations très faibles avec lesquelles on travaille habituellement en spectroscopie de fluorescence en solution, la formation d'excimères intermoléculaires est peu probable. En revanche, la formation d'excimères intramoléculaires est possible à condition que celle-ci s'effectue suffisamment rapidement comparativement à la durée de vie de l'état excité du monomère. Parmi les fluorophores disponibles, le pyrène, le naphthalène et l'anthracène pour ne citer qu'eux sont couramment utilisés pour la formation d'excimères intramoléculaires.⁹⁴ Le principe de formation d'excimère est représenté à la Figure 1.13. Ainsi, lors de la complexation d'un cation par une entité complexante substituée par au moins deux fluorophores identiques séparés mutuellement, d'importants changements conformationnels peuvent survenir et modifier la distance entre ces fluorophores. La formation de l'excimère est alors plus ou moins favorisée et le rapport des intensités de fluorescence des bandes excimères et monomères varie ($I_{\text{Excimères}}/I_{\text{Monomères}}$), ce qui permet la détection d'ions notamment Hg^{2+} par l'intermédiaire d'une mesure ratiométrique en émission.¹⁰⁰ À noter que dans le cas d'une disparition d'excimères, il s'agit simplement du

¹⁰⁰ M. H. Lee, D. T. Quang, H. S. Jung, J. Yoon, C. H. Lee, J. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4242-4245.

principe inverse de formation d'excimères. Cela signifie qu'on aura formation d'excimères en absence d'ions et qu'après complexation de ces derniers, on va observer une modification de la conformation du ligand et un éloignement mutuel des deux fluorophores ; de ce fait, la fluorescence excimère est alors inhibée. Le principe de formation et de disparition d'exciplexes est identique aux excimères. Par exciplexe (le terme exciplexe vient de la contraction de « excited complex »), on entend la formation d'un complexe à l'état excité par collision d'une molécule excitée (soit donneuse ou accepteuse d'électron) avec une molécule différente non excitée (présente à l'état fondamental) qui peut également être soit accepteuse ou donneuse d'électron.

1.5.4 Fluoroionophores fonctionnant par transfert d'énergie^{45,77}

Un transfert d'énergie d'un fluorophore donneur vers un fluorophore accepteur ne peut se produire que si le spectre d'émission du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur afin qu'il existe une correspondance en énergie entre des transitions vibroniques du donneur et de l'accepteur. L'efficacité d'un tel transfert d'énergie est corrélée à la distance existante entre le donneur et l'accepteur, au recouvrement spectral et à l'orientation du moment dipolaire. En réalité, ce transfert d'énergie peut s'effectuer de manière radiative, c'est-à-dire par émission d'un photon par le donneur puis réabsorption de celui-ci par l'accepteur, ou bien de manière non radiative, on parle alors de transfert d'énergie résonnant. En solution diluée, ce deuxième mécanisme est le plus probable. Dans le cas d'un transfert d'énergie non radiatif où le couplage entre le donneur et l'accepteur est très faible, deux mécanismes différents peuvent intervenir : un mécanisme d'interaction coulombienne dipole-dipole (de type Förster, dénommé transfert d'énergie résonnant de Förster (FRET) ou un mécanisme d'échange (de type Dexter).

1.6. *Etat de l'art*

Bien qu'un grand nombre de fluoroionophores pour la détection de métaux lourds, en particulier, du mercure (sous la forme de sels inorganiques Hg^{2+}) tant pour des applications environnementales, biologiques que biomédicales aient été décrits dans la littérature, il existe peu de molécules sondes fluorescentes (fluoroionophores) sensibles et sélectives disponibles.⁷⁸ Parmi les différents types de sondes fluorescentes, les fluoroionophores espacés (type II) semblent être les plus porteurs d'innovation et les plus prisés.^{27,61} Ce type de molécule fluorescente a l'avantage de posséder une plus grande

souplesse moléculaire comparativement aux fluoroionophores intégrés (type II également), due à la présence d'un espaceur qui découple électroniquement l'ionophore du fluorophore, ce qui permet une meilleure adaptation à la géométrie du complexe exigée par l'ion métallique complexé. Un autre avantage provient de la non conjugaison électronique entre la partie complexante et fluorescente, ce qui permet de modifier les propriétés chimiques de l'ionophore sans altérer les propriétés photophysiques du fluorophore. Un mécanisme de réponse du type PET, permet théoriquement d'observer d'intenses variations de fluorescence, une détection aisée du signal de complexation et un temps de réponse relativement court.⁹⁸

Les fluoroionophores recensés dans la littérature pour le dosage des ions Hg^{2+} diffèrent tantôt par leur structure moléculaire, tantôt par leur mécanisme de réponse ou encore par leurs applications. Bien que la plupart d'entre eux répondent usuellement via un renforcement de fluorescence une fois l'ion métallique chélaté,¹⁰¹ certains fluoroionophores vont répondre par un quenching (diminution) de fluorescence en présence d'ions métalliques lourds tels que Hg^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} du fait des propriétés paramagnétiques des dits ions à présenter une insaturation de la couche d.^{80,102,103} D'autres encore vont présenter (i) un faible facteur de renforcement de fluorescence (ratio du signal de fluorescence : Intensité finale/intensité initiale) après complexation avec l'ion Hg^{2+} , (ii) un temps de réponse plus conséquent ou encore (iii) un manque de sensibilité et sélectivité évident envers l'ion Hg^{2+} lorsque ce dernier est mis en compétition avec d'autres ions pouvant interférer, typiquement Cu^{2+} et Pb^{2+} .^{78,104-112}

Les propriétés de fluoroionophores pour le dosage d'ions Hg^{2+} possédant la fluorescéine comme entité fluorescente¹¹³⁻¹¹⁶ et comme entité chélatante soit une chaîne ouverte (podand)^{113,116} ou un éther couronne,¹¹⁴ tous deux pourvus de sous-unités

¹⁰¹ H. Zhang, Q.-L. Wang, Y.-B. Jiang, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 3959-3962.

¹⁰² Z. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 549, 10-13.

¹⁰³ R. Martinez, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5869-5872.

¹⁰⁴ H. Sakamoto, J. Ishikawa, S. Nakao, H. Wada, *Chem. Commun.*, **2000**, 23, 2395-2396.

¹⁰⁵ K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 968-969.

¹⁰⁶ L. Prodi, C. Bargossi, M. Montalti, N. Zaccaroni, N. Su, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, P. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6769-6770.

¹⁰⁷ X. Guo, X. Qian, L. Jia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2272-2273.

¹⁰⁸ S.-Y. Moon, N. R. Cha, Y. H. Kim, S. K. Chang, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 181-183.

¹⁰⁹ S.-Y. Moon, N. J. Youn, S. M. Park, S. K. Chang, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2394-2397.

¹¹⁰ S.-M. Cheung, W.-H. Chan, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 8379-8383.

¹¹¹ X.-F. Yang, Y. Li, Q. Bai, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 584, 95-100.

¹¹² Y. Wan, W. Niu, W. J. Behof, Y. Wang, P. Boyle, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4293-4297.

¹¹³ E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14270-14271.

¹¹⁴ S. Yoon, A. E. Albers, A. P. Wong, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16030-16031.

¹¹⁵ Y.-K. Yang, K.-J. Yook, J. Tae, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16760-16761.

¹¹⁶ E. M. Nolan, M. E. Racine, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2742-2749.

thioéthers pour chélater l'ion Hg^{2+} ont été rapportées. Il s'est avéré que le senseur conçu avec un podand soufré était incapable de différencier efficacement l'ion Hg^{2+} des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} .^{74,113,116,117-119} Le second, quant à lui, a été envisagé pour le suivi de la concentration en ions mercuriques dans la chair des poissons mais bien que relativement sensible et sélective, cette molécule sonde fluorescente exhibe un faible ratio $I_{\text{finale}}/I_{\text{initiale}}$ du signal de fluorescence après complexation. De plus, sa synthèse multi-étapes fait de lui un senseur peu économiquement attrayant.^{114,120,121}

Un autre exemple de fluoroionophores compté dans la littérature porte sur la rhodamine (fluorophore) laquelle est couplée à un thiosemicarbaside (unité réceptrice).¹¹⁵ Ce senseur diffère des deux exemples précédents par son mécanisme de réponse à la présence d'ions Hg^{2+} . Effectivement, le processus de reconnaissance à l'ion Hg^{2+} mène à une dégradation de la fonction thiosemicarbaside (amino-thiourée), ce qui a pour effet de relarguer du cinabre (HgS) dans le milieu d'analyse. Malgré sa bonne sensibilité, deux inconvénients majeurs résident, d'une part, au niveau de sa gamme de détection qui pourrait se révéler insuffisante pour un suivi de la concentration en ions Hg^{2+} dans l'environnement et, d'autre part, à son incapacité à pouvoir être recyclé.

Sur base des exemples susmentionnés, il apparaît évident que chaque senseur présente ses avantages et ses inconvénients. En outre, l'utilisation des fluoroionophores en milieu liquide se heurte également à des problèmes de maniabilité, de portabilité et de stabilité, en termes de durée de vie et de réutilisation.

1.7. Vers la conception de nouveaux nanosenseurs optiques fluorescents par immobilisation de fluoroionophores pour la détection d'ions Hg^{2+}

Face à ces problèmes, l'immobilisation de ces molécules sur des supports solides s'avère très prometteuse afin d'obtenir un senseur à l'état solide beaucoup plus stable, plus maniable, portable et pouvant être réutilisé facilement grâce à l'hétérogénéité du système. En général, les supports décrits dans la littérature concernent les polymères organiques (PVC,^{30,122-124} PMMA¹²⁵), les polymères fluorescents⁷⁹ ou les polymères inorganiques

¹¹⁷ W.-C. Lin, C.-Y. Wu, Z.-H. Liu, C.-Y. Lin, Y.-P. Yen, *Talanta*, **2010**, 81, 1209-1215.

¹¹⁸ R. Shunmugam, G. J. Gabriel, C. E. Smith, K. A. Aamer, G. N. Tew, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3904-3907.

¹¹⁹ J. Yoon, N. E. Ohler, D. H. Vance, W. D. Aumiller, A. W. Czarnik, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3845-3848.

¹²⁰ Z. Wu, Y. Zhang, J. S. Ma, G. Yang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3140-3142.

¹²¹ R. Martinez, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3662-3667.

¹²² W. H. Chan, R. H. Yang, K. M. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 444, 261-269.

(verres,¹²⁶ nanoparticules de silice ou autres,¹²⁷⁻¹³⁶ matériaux issus du procédé sol-gel,^{137,138} matériaux mésoporeux¹³⁹⁻¹⁴¹), l'agrégation de surfactant, les surfaces de verre ou d'or ou encore les nanosenseurs. À ce titre, la review de Calama, Reinhoudt et al. décrit ces différents supports pour le développement de matériaux fluorescents à des fins de système de détection dans beaucoup de disciplines à savoir, la chimie, la biologie, la biologie clinique et la science environnementale.⁷⁹ Les matériaux mésoporeux à base de silice, grâce à leurs caractéristiques hors du commun constitueront d'excellents supports pour l'immobilisation de fluoroionophores. En effet, ces matériaux chimiquement inertes et transparents dans le domaine du visible présentent une taille de pores adaptée, homogène et ajustable (d_p) allant de 2 à 50 nm, une surface spécifique accessible (S_{BET}) élevée de l'ordre de 1000 m²/g ainsi qu'un volume poreux (V_p) supérieur à 1,0 cm³/g, caractéristiques permettant aux nombreuses molécules immobilisées, d'une part, de recevoir l'entièreté du rayonnement lumineux une fois piégées dans le système poreux et, d'autre part, d'éviter toute inactivité par la formation d'agrégats. Ces matériaux se caractérisent également par une résistance thermique, chimique et mécanique importantes et disposent de groupements silanols en surface qui peuvent être fonctionnalisés afin de créer une interaction avec le composé à encapsuler. Pour terminer, ils affichent aussi un haut degré d'organisation de leur structure ce qui permet à la fois d'immobiliser les

¹²³ M. Shamsipur, M. Hosseini, K. Alizadeh, N. Alizadeh, A. Yari, C. Caltagirone, V. Lippolis, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 533, 17-24.

¹²⁴ C. Cano-Raya, M. D. Fernández-Ramos, J. Gómez-Sánchez, L. F. Capitán-Vallvey, *Sensor Actuat. B*, **2006**, 117, 135-142.

¹²⁵ A. Mills, A. Lepre, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 4653-4659.

¹²⁶ N. J. Van der Veen, S. Flink, M. A. Deij, R. J. M. Egberink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6112-6113.

¹²⁷ M. Arduini, S. Marcuz, M. Montolli, E. Rampazzo, F. Mancin, S. Gross, L. Armelao, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir*, **2005**, 21, 9314-9321.

¹²⁸ C.-C. Huang, H.-T. Chang, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 8332-8338.

¹²⁹ X. Xue, F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3244-3245.

¹³⁰ D. R. Larson, H. Ow, H. D. Vishwasrao, A. A. Heikal, U. Wiesner, W. W. Webb, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 2677-2684.

¹³¹ H. Li, Y. Bian, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 1-6.

¹³² Y.-R. Kim, R. K. Mahajan, J. S. Kim, H. Kim, *Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 292-295.

¹³³ Y. Wang, F. Yang, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 1994-1998.

¹³⁴ N. Vasimalai, G. Sheeba, S. A. John, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 213, 193-199.

¹³⁵ S. Liu, X. Qin, J. Tian, L. Wang, X. Sun, *Sensor Actuat. B*, **2012**, 171, 886-890.

¹³⁶ B. Liu, F. Zeng, S. Wu, J. Wang, F. Tang, *Microchim. Acta*, **2013**, 180, 845-853.

¹³⁷ M. Plaschke, R. Czolk, H. J. Ache, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 304, 107-113.

¹³⁸ C. K. S. Chung Chun Lam, T. D. Jickells, D. J. Richardson, D. A. Russell, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 5040-5045.

¹³⁹ M. Ayadim, J. L. Habib Jiwan, A. P. de Silva, J. P. Soumillion, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7039-7042.

¹⁴⁰ V. S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S.-A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11510-11511.

¹⁴¹ A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisschoff, R. Martinez-Manez, M. D. Marcos, P. Amoros, K. Hoffmann, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 184-200.

molécules dans un environnement chimique et géométrique identique et de faciliter la diffusion des ions métalliques et molécules fluorescentes dans le matériau. Toutes ces caractéristiques font des matériaux mésoporeux à base de silice des matrices hôtes idéales pour l'encapsulation de molécules sondes fluorescentes. Une étude plus approfondie sur les différents types de matériaux mésoporeux à base de silice a été réalisée et est présentée au chapitre 5 qui est consacré à la synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux.

Si l'on consulte la littérature, on se rend très vite compte que les matériaux silicés mésoporeux ont été utilisés à maintes reprises en tant que support pour l'immobilisation de multiples sortes de molécules sondes. Ces matériaux mésoporeux fluorescents ainsi développés ont notamment permis d'envisager des applications telles que la détection d'ions toxiques comme les ions Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ... , de gaz, de variation de pH, de composés organiques volatiles et autres substances nocives pour la santé de l'Homme.⁷⁹ À titre d'exemple, Martínez-Máñez et ses collaborateurs ont mis au point un nanosenseur optique fluorescent basé sur le greffage covalent d'une molécule sonde fluorescent, à savoir l'aminoanthracène sur une matrice silicée mésoporeuse MCM pour la détection d'ATP.¹⁴² Lors de ce travail, ils ont aussi montré que la sélectivité et la sensibilité de la molécule fluorescente pour la détection de l'ATP étaient renforcées une fois la molécule immobilisée dans le support poreux. Lin et al. ont, pour leur part, synthétisé un nanosenseur pour la détection de neurotransmetteurs pourvus d'un groupement fonctionnel amine qui consistait en un greffage covalent d'acide polylactique sur un matériau silicé mésoporeux MCM.^{143,144} Plus récemment, des senseurs optiques pour la détection d'ions métalliques ont vu le jour via le greffage covalent d'ionophores du type calixarènes sur les surfaces de matériaux mésoporeux.⁹¹

L'immobilisation de molécules sondes au sein de matériaux silicés mésoporeux peut se faire selon différentes méthodes, à savoir : via le procédé sol-gel, l'immobilisation dans le surfactant, l'imprégnation directe ou encore par greffage covalent de la molécule sur les surfaces, au préalable fonctionnalisées, des matrices silicées mésoporeuses. Une analyse plus complète de ces techniques d'immobilisation sera réalisée plus tard dans le manuscrit (Chapitre 6).

¹⁴² A. B. Descalzo, D. Jimenez, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltran, P. Amoros, M. V. Borrachero, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 966-969.

¹⁴³ V. S. Y. Lin, C. Y. Lai, J. G. Huang, S. A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11510-11511.

¹⁴⁴ D. R. Radu, C. Y. Lai, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1640-1641.

En plus de favoriser la prise de mesures directement sur le lieu de prélèvement, ce type de système portable, à savoir un nanosenseur optique fluorescent, devrait présenter d'autres atouts non négligeables comparativement aux méthodes de détection courantes pour la détection de métaux lourds. Via un travail d'ingénierie moléculaire, ces futurs systèmes de détection devraient jouir d'une importante sensibilité et sélectivité, un temps de réponse très court et ne nécessiterait nullement l'utilisation d'une référence et la réalisation d'une calibration de l'appareillage.

Par nanosenseur optique fluorescent, on entend un système qui va convertir le signal optique de complexation d'un analyte chimique, dans ce cas-ci l'ion Hg^{2+} , en un signal électrique via un transducteur.¹⁴⁵ Le transport de l'information lumineuse, en d'autres termes du signal de complexation à l'analyte, est assuré par une optode où les lumières d'excitation de la source lumineuse et d'émission de la sonde fluorescente y sont acheminées par des fibres optiques. L'émission de fluorescence qui résulte de l'irradiation de la molécule fluorescente est étudiée au moyen d'une photodiode, elle-même, capable de transformer quantitativement le signal optique en un signal électrique. Le courant électrique est, ensuite, transmis vers un ampèremètre qui permet la mesure. À travers ce principe de fonctionnement, la concentration en ions mercuriques serait directement proportionnelle à l'intensité de courant mesurée. L'élaboration d'un tel système demeure à ce jour un grand challenge du fait que le senseur optique fluorescent devra préserver après immobilisation sa sensibilité et sélectivité envers l'analyte à cibler et éviter toute interférence nuisible avec le support.

Dans le cadre de ce travail, le schéma de principe de l'optode à considérer reposerait sur l'encapsulation du senseur fluorescent à l'ion Hg^{2+} dans une matrice silicée mésoporeuse placée sur l'extrémité de la fibre optique.

¹⁴⁵ W. Göpel, *Microelectron. Eng.*, **1996**, 32, 75-110.

Chapitre 2

Objectifs et stratégie scientifique

2. OBJECTIFS ET STRATEGIE SCIENTIFIQUE

2.1. Objectifs de la thèse

Cette thèse de doctorat porte sur la conception de nanosenseurs optiques du type fluoroionophores immobilisés au sein de matrices silicées mésoporeuses hautement structurées pour le dosage des ions Hg^{2+} .

Le développement d'un système analytique sensible et sélectif, peu coûteux, réutilisable et facile à mettre en œuvre afin de permettre un suivi en temps réel de la concentration en ions Hg^{2+} et réduire au maximum les conséquences dévastatrices dans l'environnement s'érige, au jour d'aujourd'hui, comme l'un des défis majeurs. De fait, les outils analytiques déjà mis au point se révèlent insuffisants pour répondre à ces critères. Dans cette démarche et du fait de cette demande croissante en moyens d'analyse performants, nous nous proposons d'investiguer un système de détection basé sur la reconnaissance et la fluorescence moléculaire d'un senseur optique aux ions Hg^{2+} lequel sera, au préalable, immobilisé sur une matrice silicée mésoporeuse. La mise en place de ce système ingénieux se situe au croisement de différentes disciplines à savoir, la chimie organique, la chimie supramoléculaire, la chimie de coordination, la photophysique mais également à la chimie des matériaux (chimie inorganique).

2.2. Stratégie envisagée pour la conception des nanosenseurs fluorescents

Pour concevoir un tel système de détection, la stratégie scientifique élaborée implique trois étapes primordiales :

- Conception et synthèse de la molécule sonde fluorescente (fluoroionophore) hautement sensible et sélective à l'ion Hg^{2+}
- Synthèse de la matrice mésoporeuse inorganique à base de silice
- Immobilisation de la sonde fluorescente au sein du matériau support

2.2.1. Conception et synthèse de la molécule sonde fluorescente

Le choix et la synthèse de nouvelles molécules sondes fluorescentes du type fluoroionophore II, lesquelles doivent se montrer sensibles et sélectives à l'ion Hg^{2+} , sont la première étape primordiale pour mener à bien ce travail. Pour les arguments avancés au

chapitre 1 au point 1.6, notre choix s'est porté sur les fluoroionophores de type II. La molécule sonde, choisie dans le cadre de cette thèse de doctorat, doit répondre à différents critères de sélection. Elle doit premièrement complexer de manière sensible et sélective l'ion à doser et répondre rapidement par un changement (une augmentation ou diminution significative) de fluorescence à la présence des ions mercuriques. Dans cette optique, un travail d'optimisation de la structure moléculaire du senseur optique est nécessaire en vue d'accroître l'interaction entre l'ion et le site de reconnaissance de la molécule fluorescente mais également pour satisfaire aux conditions d'immobilisation du senseur sur le support poreux. Pour ce faire, des modifications structurales ont été apportées tant à la partie chélatante (ionophore) qu'à la partie fluorescente (fluorophore). Le soufre mais encore le sélénium ont été sélectionnés en tant qu'atomes complexants à l'ion Hg^{2+} au sein de la structure de l'ionophore et l'anthracène comme fluorophore. Les raisons de ces choix seront exposées au chapitre 4.

Les différentes molécules sondes fluorescentes considérées et synthétisées sont présentées et discutées en large aux chapitres 3 et 4.

Après synthèse et caractérisation, les propriétés photophysiques, particulièrement en termes de sensibilité et sélectivité, de ces molécules fluorescentes ont été évaluées. Pour ce faire, elles ont été testées, dans un premier temps, en présence de quantités croissantes d'ions mercuriques afin de vérifier la valeur de nos présages. Ensuite, des études de sélectivité ont été entreprises dans l'optique d'observer le comportement de ces sondes fluorescentes envers d'autres ions métalliques capables d'interférer comme Cu^{2+} , Pb^{2+} , ... avec l'ion Hg^{2+} lors de mesures et potentiellement présents dans les milieux où l'on retrouve l'ion Hg^{2+} notamment dans l'eau.

2.2.2. Synthèse de matériaux silicés mésoporeux

Une fois les molécules sondes fluorescentes testées et optimisées, la démarche scientifique pour atteindre les objectifs fixés nous amenait à la synthèse de matériaux silicés mésoporeux du type CMI-1, SBA-15 ou encore SBA-16 en vue de les utiliser en tant que matériaux supports pour l'immobilisation des sondes fluorescentes, permettant l'obtention d'un système stable, compact et maniable. Typiquement, ces matériaux mésoporeux hautement organisés sont synthétisés par polymérisation d'une source de silice autour de micelles de surfactants via un mécanisme coopératif d'auto-assemblage. Le matériau support poreux est, finalement, obtenu après extraction des micelles de surfactants.

De par leurs propriétés remarquables, ces supports poreux en silice s'avèrent être des matrices hôtes idéales pour l'application recherchée. De fait, ces matériaux mésoporeux, en plus d'être optiquement transparents dans le domaine du visible, sont caractérisés par une taille de pores de plusieurs nanomètres ajustable et uniforme assurant l'homogénéité de l'environnement des molécules piégées et par des canaux unidirectionnels qui peuvent arborer une structure hexagonale bidimensionnelle pour un CMI-1 et un SBA-15 ou cubique tridimensionnelle pour un SBA-16 qui favorisent une diffusion aisée des molécules et ions Hg^{2+} ou encore l'immobilisation des molécules fluoroionophores dans un environnement chimique et géométrique identique. En plus de ces caractéristiques, ce type de matrice silicée mésoporeuse possède également des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés ainsi qu'une résistance thermique, chimique et mécanique importantes. Lors de cette étape, des matériaux SBA-15 de différentes tailles de pores ont été synthétisés par variation lors de la synthèse de la durée et de la température du traitement hydrothermal.

2.2.3. Immobilisation des molécules sondes fluorescentes sur le support poreux

L'immobilisation de molécules sondes au sein de matrices mésoporeuses silicées peut être réalisée de différentes manières. Quatre méthodes principales sont décrites dans la littérature :

- Imprégnation directe
- Greffage covalent via fonctionnalisation de matrices mésoporeuses
- Procédé sol-gel
- Immobilisation dans le surfactant

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes limités aux deux premières méthodes d'immobilisation pour des raisons qui seront discutées plus loin dans ce manuscrit (Chapitre 6).

2.2.3.1. Imprégnation directe

Cette première technique extrêmement simple à mettre en œuvre implique la mise en suspension du matériau mésoporeux dans une solution contenant la molécule sonde fluorescente à immobiliser.²¹ L'efficacité de l'immobilisation peut être déterminée selon des paramètres importants tels que le temps d'imprégnation, la nature du solvant, la taille

de pores du support, la concentration en molécules sondes, ... Parmi tous ces paramètres, nous avons décidé d'étudier l'effet du temps d'imprégnation, la nature du solvant, la concentration en molécules sondes fluorescentes et la taille de pores.

2.2.3.2. Greffage covalent via fonctionnalisation de la surface du matériau support

Du fait de la présence de nombreux groupements silanols à la surface des matériaux mésoporeux, le greffage de groupements chimiques par fonctionnalisation des groupements hydroxyles est rendu possible.²² Cette modification au niveau de la surface devrait permettre la création d'un lien covalent entre la molécule sonde fluorescente à immobiliser et le support poreux. Une étude de la quantité en agents fonctionnalisants (3-aminopropyltriméthoxysilane) a été considérée.

Finalement, l'efficacité des nanosenseurs ainsi conçus et établis sur base de la molécule sonde fluorescente la plus performante a été évaluée à différents niveaux (sensibilité, sélectivité, pH, temps de réponse, taux de fuite, réutilisation, ...).

Pour rappel, la mise en forme de ce système de détection qui fait de lui un outil de détection optique innovant, portable, manipulable et potentiellement réutilisable devrait permettre la prise de mesures directes sur le terrain et assurer un suivi continu de la concentration en ions Hg^{2+} en temps réel.

Chapitre 3

Partie expérimentale

3. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie sont décrits les protocoles de synthèse, allant de la synthèse des senseurs fluorescents à la synthèse des matrices silicées mésoporeuses et leur modification en surface, menant à la conception des nanosenseurs.

Pour plus de clarté, sont exposés, dans un premier temps, les techniques de caractérisation et les protocoles de synthèse accompagnés des informations spectrales des molécules sondes fluorescentes envisagées. Ensuite, s'ensuit la partie expérimentale relative aux techniques de caractérisation et à la synthèse des supports silicés mésoporeux.

Les réactifs nécessaires pour la synthèse des senseurs fluorescents ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Fluka ou encore chez Acros et utilisés tels que reçus (sans aucune autre purification). Le THF anhydre a été obtenu par distillation sur du sodium en présence de benzophénone. Les chromatographies sur couche mince (TLC) ont été réalisées sur des plaques à base d'un gel de silice 60 contenant un indicateur fluorescent UV₂₅₄ commercialisées chez Macherey-Nagel. Ces plaques ont été révélées sous un rayonnement UV ou en utilisant une solution d'acide phosphomolybdique (20 % dans l'éthanol). Les purifications des produits synthétisés ont été opérées sur colonne de gel de silice dont la taille des particules de silice est de 40-63 μm .

3.1. Techniques de caractérisation des senseurs fluorescents

Une fois synthétisés, les molécules sondes (fluoroionophores) ainsi que tous les intermédiaires menant aux produits finaux ont été caractérisés via différentes techniques de caractérisation.

La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) réalisé sur un appareil du type JEOL EX 400 MHz a été utilisée afin d'observer les raies de résonance de protons caractéristiques des molécules synthétisées. Les spectres RMN des molécules synthétisées ont été enregistrés à température ambiante grâce à un solvant d'analyse adéquat, usuellement, le chloroforme deutéré (CDCl_3) qui permettait la solubilisation des produits à analyser. La

référence, utilisée pour ce type d'analyse, était le tétraméthylsilane (TMS) donnant lieu à un pic de résonance situé à 0 ppm. L'utilisation de cette référence a plusieurs avantages : elle est chimiquement inerte, symétrique, donne un fin et unique pic et absorbe à plus haut champ que la plupart des protons organiques dû à l'effet donneur du silicium.

Les senseurs fluorescents obtenus ont été également caractérisés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C) sur le même appareillage cité précédemment afin d'observer les différents carbones présents dans les structures moléculaires des molécules. Lors d'analyses RMN ^{13}C , la référence utilisée est le solvant lui-même, le chloroforme deutéré (CDCl_3), donnant lieu à un pic de résonance identifié à 77 ppm.

La spectroscopie infrarouge a permis, quant à elle, l'identification des différentes liaisons présentes dans les structures moléculaires des composés. Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} sur un appareil de type *Perkin Elmer Spectrum 2000*. Les mesures ont été réalisées soit en phase solide, sous forme de pastille constituée de ~ 95 % de KBr et de ~ 5 % de produit organique, soit en phase liquide, par simple déposition d'une petite goutte de liquide du produit entre deux pastilles en NaCl.

Les produits finaux ont, ensuite, été caractérisés par la spectrométrie de masse laquelle nous a permis de déterminer la masse de l'ion moléculaire formé par bombardement des molécules en phase gazeuse avec un faisceau d'électrons de haute énergie. Le spectromètre de masse triera, ensuite, les fragments moléculaires sur base de leur rapport masse/charge (m/z). Les spectres de masse ont été réalisés en collaboration avec l'Université de Mons.

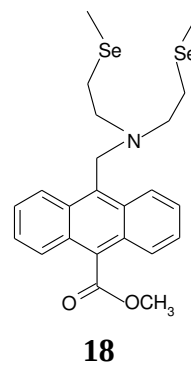
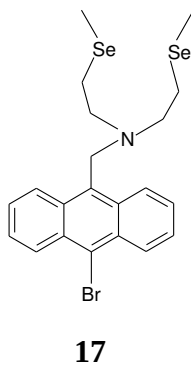
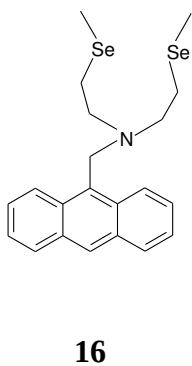
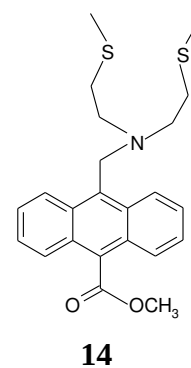
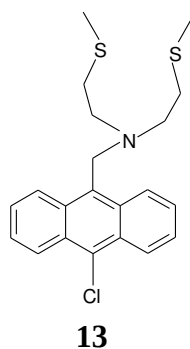
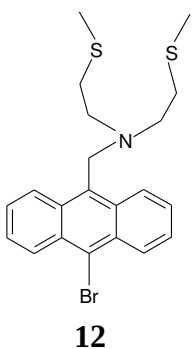
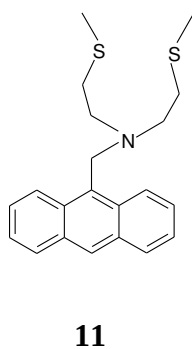
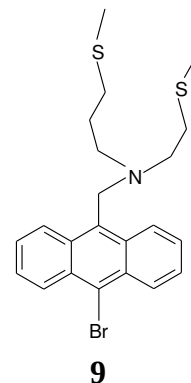
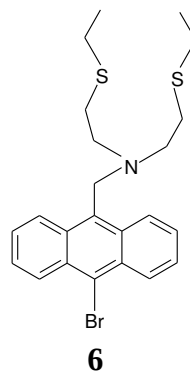
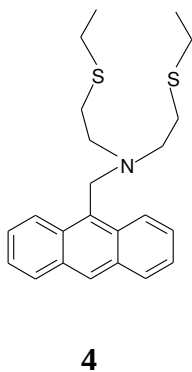
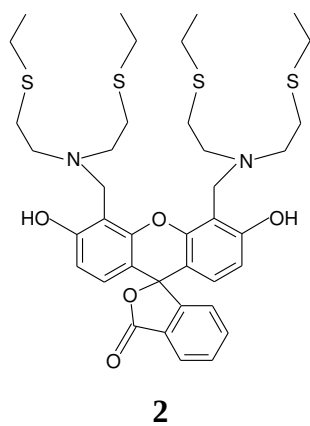
Une analyse élémentaire des différentes sondes fluorescentes a également été réalisée en collaboration avec le siège central d'analyse du CNRS localisé à Lyon.

Seuls les produits de faible masse moléculaire ont pu être caractérisés par chromatographie gazeuse (GC) sur un appareil de type *Hewlett Packard 5890*. La pureté des produits analysés par GC a été déterminée dans les conditions suivantes : solvant utilisé

(CH₂Cl₂ ou Et₂O), température du four initiale 40°C ou 60°C, température du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/minute.

La température de fusion des produits solides a pu être évaluée via un appareil de type *Buchi Melting point B-545*.

Enfin, l'étude des propriétés photophysiques des senseurs fluorescents a été entreprise sur des appareillages du type *Perkin Elmer Lambda 35* pour les mesures UV-visible et *Perkin Elmer LS 45* pour les mesures de fluorescence.

3.2. Index des molécules fluorescentes (fluoroionophores type II) synthétisées

3.3.1.1. Synthèse de la bis(2-(éthylthio)éthyl)amine (**1**)^{146,147}

Dans un bicol surmonté d'un tube réfrigérant est dissous du NaOH (13.4 g, 0.336 moles) dans de l'EtOH (330 ml). Après solubilisation, l'éthanethiol (12.5 g, 0.201 moles) est additionné dans la solution goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Ensuite, un mélange d'EtOH (165 ml) et de bis(2-chloroéthyl)amine.HCl (12.0 g, 0.0672 moles) est rajouté goutte à goutte à la seringue au milieu réactionnel. Après addition, le ballon de réaction est chauffé à reflux pendant 5h30 (temps optimal déterminé par GC) puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit brut obtenu est traité avec de l'H₂O (165 ml) et du CHCl₃ (330 ml). La phase aqueuse est extraite avec du CHCl₃ (3 X 100 ml) et les phases organiques sont réunies, lavées à l'H₂O (3 X 100 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées sous vide. Le liquide brunâtre recueilli est alors purifié par distillation sous vide (0,1 mm Hg). **1** est isolé sous la forme d'un liquide visqueux très légèrement jaune voire incolore, récupéré à une température de 120°C (17 mm Hg) et avec un rendement de 73 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.12 (t, 6H, CH₃-CH₂-S-), 1.63 (s, 1H, -NH-), 2.41 (q, 4H, CH₃-CH₂-S-), 2.55 (t, 4H, -NH-CH₂-CH₂-S-), 2.69 (t, 4H, -NH-CH₂-CH₂-S-). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.88 (CH₃-CH₂-S-), 25.74 (CH₃-CH₂-S-), 31.86 (-NH-CH₂-CH₂-S-), 48.29 (-NH-CH₂-CH₂-S-). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3295 (élongation (ν) N-H), 2963 (ν_{as} C-H des CH₃), 2924 (ν_{as} C-H des CH₂), 2871 (ν_s C-H des CH₃), 2825 (ν_s C-H des CH₂), 1465 (déformation angulaire (δ_s) C-H des CH₂), 1453 (δ_{as} C-H des CH₃), 1374 (δ_s C-H des CH₃), 1123 (élongation C-N), 820 (balancement (ρ) N-H), 742 (ρ des CH₂). GC-EI-MS : 14.54 min (100 %), (T° initiale du four 40°C, T° du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z): 193.0 (ion moléculaire (M⁺)), 118.0 (CH₂-NH-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₃), 89.0 (CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₃), 75.0 (CH₃-CH₂-S-CH₂), 61.0 (CH₃-CH₂-S), 47.0 (CH₃-S). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 49.63 % (% C_{théorique} = 49.69 %), % H_{expérimental} = 9.65 % (% H_{théorique} = 9.90 %).

¹⁴⁶ M. Tanaka, M. Nakamura, T. Ikeda, K. Ikeda, H. Ando, Y. Shibutani, S. Yajima, K. Kimura, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7008-7012.

¹⁴⁷ S. Xu, W. Li, K.-C. Chen, *Chin. J. Chem.*, **2007**, 25, 778-783.

3.3.1.2. Synthèse de la 4,5-bis((bis(éthylsulfanyléthyl)amino)méthyl)-3,6-dihydroxy-3H-spiro[isobenzofuran-1,9-xanthène]-3-one (**2**)¹⁴⁸

1 (2.72 g, 0.0140 moles) et du paraformaldéhyde (455 mg, 0.0152 moles) sont dissous dans du CH₃CN (70 ml). Après dissolution, de la fluorescéine (1.46 g, 4.41 mmoles), au préalable dissoute dans un mélange CH₃CN:H₂O (1:1), est ajoutée et le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à température ambiante (réaction suivie en TLC CHCl₃:MeOH 90:10). Le solvant est, ensuite, évaporé sous pression réduite et le produit recueilli est trituré avec de l'EtOH bouillant (30 ml) et précipite à -75°C dans un bain acétone/CO_{2(s)}. Le précipité est filtré, séché sous vide et dissous dans du CH₂Cl₂ (5 ml) afin d'être purifié sur colonne de silice, avec comme éluant un mélange CHCl₃:MeOH 90:10 (R_f = 0.23). Malheureusement, le produit récupéré après purification contient encore bon nombre d'impuretés, c'est pourquoi il est repurifié sur des plaques préparatives de silice en utilisant le même éluant que celui utilisé lors de la purification sur colonne. Un solide de couleur saumon **2** (T_{fusion} = 127.4°C) est récupéré avec un rendement de 42 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.22 (t, 12H, CH₃-CH₂-S-), 2.51 (q, 8H, CH₃-CH₂-S-), 2.76 (t, 8H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.91 (t, 8H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.12 (q, 4H, -CH₂-Fluorescéine), 6.56 (s, 4H, H₁, H₂, H₃ et H₄), 7.18 (d, 1H, H₅), 7.61 (t, 1H, H₆), 7.68 (t, 1H, H₇), 7.98 (d, 1H, H₈), 11.30 (s, 2H, -OH). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.80 (CH₃-CH₂-S-), 26.31 (CH₃-CH₂-S-), 28.62 (-N-CH₂-CH₂-S-), 50.83 (-CH₂-Fluorescéine), 53.44 (-N-CH₂-CH₂-S-), 84.30, 108.08, 110.27, 113.16, 124.16, 125.12, 127.40, 128.32, 129.78, 134.92, 149.70, 152.50, 160.18, 169.10 (C_{aromatiques} de la fluorescéine). IR (solide, KBr) (cm⁻¹) : 3480 (élongation O-H), 3063-3033 (élongation C-H aromatique de la fluorescéine), 2963 (ν_{as} C-H des CH₃), 2922 (ν_{as} C-H des CH₂), 2869 (ν_s C-H des CH₃), 2804 (ν_s C-H des CH₂), 1751 (élongation C=O de la lactone), 1626-1492 (élongation C=C des cycles aromatiques de la fluorescéine), 1467 (déformation angulaire (δ_s) des CH₂), 1443 (δ_{as} C-H des CH₃), 1386 (δ_s C-H des CH₃), 1360 (déformation angulaire O-H dans le plan) 1255 (ν_{as} C-O-C), 1215 (déformation angulaire O-H), 1099 (élongation C-N), 1076 (ν_s C-O-C), 691 (déformation angulaire C=C des cycles), 657 (déformation angulaire O-H hors du plan). ESI-MS (m/z) : 743.02 (ion moléculaire (M⁺)), 550.10 (M⁺ - (CH₃-CH₂-S-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-

¹⁴⁸ S. C. Burdette, G. K. Walkup, B. Spingler, R. Y. Tsien, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7831-7841.

S-CH₂-CH₃)), 357.39 (M⁺ - 2(CH₃-CH₂-S-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₃)). Température de fusion (°C) : 127.4°C, (programme de chauffage : T°_{initiale} 120°C, T°_{finale} 135°C, vitesse de chauffage 0.1°C/min).

3.3.2. Synthèse du fluoroionophore **4** : N-(anthracène-9-ylméthyl)-2-(éthylthio)-N-(2-(éthylthiol)éthyl)éthanamine (**4**)

Divers réactifs tels que l'hydroxyde de sodium (98 %), l'éthanethiol (99 %), la bis(2-chloroéthyl)amine (98 %), le 9-(hydroxyméthyl)anthracène (98 %), le tribromure de bore (99 %) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) (99 %) ont été nécessaires afin de synthétiser le second fluoroionophore **4** dont le schéma de synthèse est repris à la Figure 3.2.

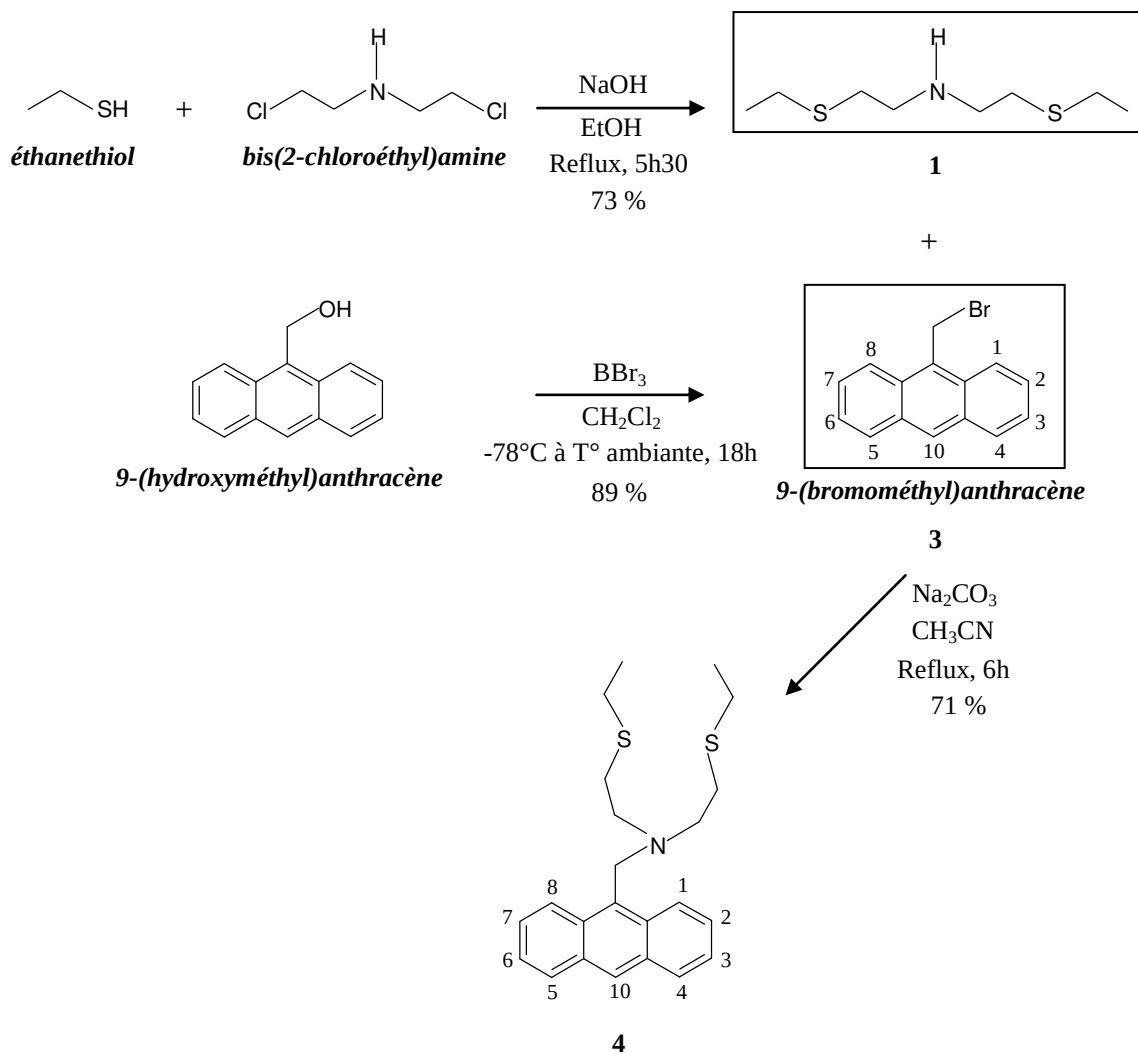


Figure 3.2 : Schéma de synthèse du fluoroionophore **4**.

3.3.2.1. Synthèse de la bis(2-(éthylthio)éthyl)amine (**1**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **1** sont décrits à la section 3.3.1.1.

3.3.2.2. Synthèse de la 9-(bromométhyl)anthracène (**3**)¹⁴⁹

Typiquement, le 9-(hydroxyméthyl)anthracène (12.8 g, 0.0615 moles) est dissous dans du CH₂Cl₂ (500 ml) à -78°C dans un bain acétone/CO_{2(s)}. Après dissolution totale, le BBr₃ (2.00 ml, 0.0210 moles) est additionné goutte à goutte à la seringue au mélange réactionnel, lequel est laissé sous agitation pendant 3 heures à -78°C. La réaction suivie en TLC (Et₂O:Pentane 70:30) est, ensuite, réchauffée à température ambiante durant 15 heures afin de terminer la réaction. Après ces 15 heures, le ballon de réaction est refroidi à -78°C auquel est ajoutée de l'H₂O (100 ml). Après addition de l'eau dans le ballon, la solution est réchauffée à température ambiante. La phase aqueuse est extraite au CH₂Cl₂ (3 X 100 ml) et les phases organiques sont réunies, lavées à l'HCl 10 % (solution aqueuse) (200 ml), à l'eau (200 ml), ensuite, avec une solution aqueuse de Na₂CO₃ (200 ml) et, finalement, à nouveau, à l'H₂O (200 ml). La phase organique est finalement séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le solide jaune obtenu est, alors, redissous à chaud dans un minimum de CCl₄ (~ 250 ml) et recristallisé trois fois (3 X 250 ml de CCl₄). Le produit souhaité **3** (R_f = 0.38, Et₂O:Pentane 5:95) est récupéré sous forme de cristaux jaunes (T°_{fusion} = 141.7°C) avec un rendement de 89 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 5.54 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.50 (t, 2H, H₃, H₆), 7.64 (t, 2H, H₂, H₇), 8.02 (d, 2H, H₄, H₅), 8.29 (d, 2H, H₁, H₈), 8.49 (s, 1H, H₁₀). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 27.06 (-CH₂-Anthracène), 123.60, 125.47, 126.89, 127.95, 129.28, 129.37, 129.81, 131.67 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (solide, KBr) (cm⁻¹) : 3080-3014 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2934 (ν_{as} C-H du CH₂), 2852 (ν_s C-H du CH₂), 1622-1493 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1448 (déformation angulaire C-H du CH₂), 1197 (déformation angulaire CH₂-Br). EI-MS (m/z) : 270 (ion moléculaire (M⁺)), 191 (Anthracène-CH₃). Température de fusion (°C) : 141.7°C, (programme de chauffage : T°_{initiale} 135°C, T°_{finale} 145°C, vitesse de chauffage 0.1°C/min).

¹⁴⁹ I. Cade, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1389-1401.

Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 66.63 % (% C_{théorique} = 66.44 %), % H_{expérimental} = 4.09 % (% H_{théorique} = 4.09 %).

3.3.2.3. Synthèse de *N*-(anthracène-9-yl)méthyl)-2-(éthylthio)-*N*-(2-(éthylthiol)éthyl)éthanamine (**4**)^{150,151}

3 (3.07 g, 8.78 mmoles) est solubilisé dans du CH₃CN (500 ml) chauffé à reflux. Après solubilisation, **1** (1.71 g, 8.86 mmoles) est additionné goutte à goutte à l'aide d'une seringue à la solution. Ensuite, du Na₂CO₃ (1.98 g, 0.0187 moles) est rajouté et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 heures (suivi en TLC Et₂O:Pentane 20:80). Le produit brut est traité avec de l'H₂O (150 ml) et la phase aqueuse est extraite au CH₂Cl₂ (3 X 200 ml). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'H₂O (3 X 200 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées. L'huile visqueuse brunâtre recueillie est purifiée sur colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane (20:80) qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est 100 Et₂O. **4** (R_f = 0.34, Et₂O:Pentane 20:80) est, alors, isolé avec un rendement de 71 % sous la forme d'une huile visqueuse orange. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.04 (t, 6H, CH₃-CH₂-S-), 2.25 (q, 4H, CH₃-CH₂-S-), 2.55 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.83 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.61 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.45 (t, 2H, H₃, H₆), 7.51 (t, 2H, H₂, H₇), 7.97 (d, 2H, H₄, H₅), 8.40 (s, 1H, H₁₀), 8.50 (d, 2H, H₁, H₈). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.83 (CH₃-CH₂-S-), 25.97, (CH₃-CH₂-S-), 29.64 (-N-CH₂-CH₂-S-), 51.15 (-CH₂-Anthracène-), 54.24 (-N-CH₂-CH₂-S-), 124.97, 125.12, 125.81, 127.75, 129.09, 129.85, 131.36, 131.49 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3084-3029 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2962 (ν_{as} C-H des CH₃), 2925 (ν_{as} C-H des CH₂), 2867 (ν_s C-H des CH₃), 2823 (ν_s C-H des CH₂), 1624-1491 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1461 (δ_s C-H des CH₂), 1446 (δ_{as} C-H des CH₃), 1341 (δ_s C-H des CH₃), 1099 (élongation C-N), 730 (ρ des CH₂). EI-MS (m/z) : 383.5 (ion moléculaire (M⁺)), 308.4 (M⁺ - (CH₃-CH₂-S-CH₂)), 191.2 (Anthracène-CH₃). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 71.30 % (% C_{théorique} = 72.01 %), % H_{expérimental} = 7.51 %

¹⁵⁰ J. Ishikawa, H. Sakamoto, S. Nakao, H. Wada, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1913-1921.

¹⁵¹ K. S. Kim, E. J. Jun, S. K. Kim, H. J. Choi, J. Yoo, C. H. Lee, M. H. Hyun, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 2481-2484.

(% H_{théorique} = 7.62 %), % N_{expérimental} = 3.64 % (% N_{théorique} = 3.65 %), % S_{expérimental} = 17.22 % (% S_{théorique} = 16.72 %).

3.3.3. Synthèse du fluoroionophore **6** : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(éthylthio)-N-(2-(éthylthio)éthyl)éthanamine (**6**)

Afin de mener à bien la synthèse du senseur fluorescent **6** dont le schéma de synthèse est détaillé Figure 3.3, divers réactifs ont été indispensables tels que l'hydroxyde de sodium (98 %), l'éthanethiol (99 %), la bis(2-chloroéthyl)amine (98 %), le 9-méthylanthracène (99 %), le dibrome (99 %) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) (99 %).

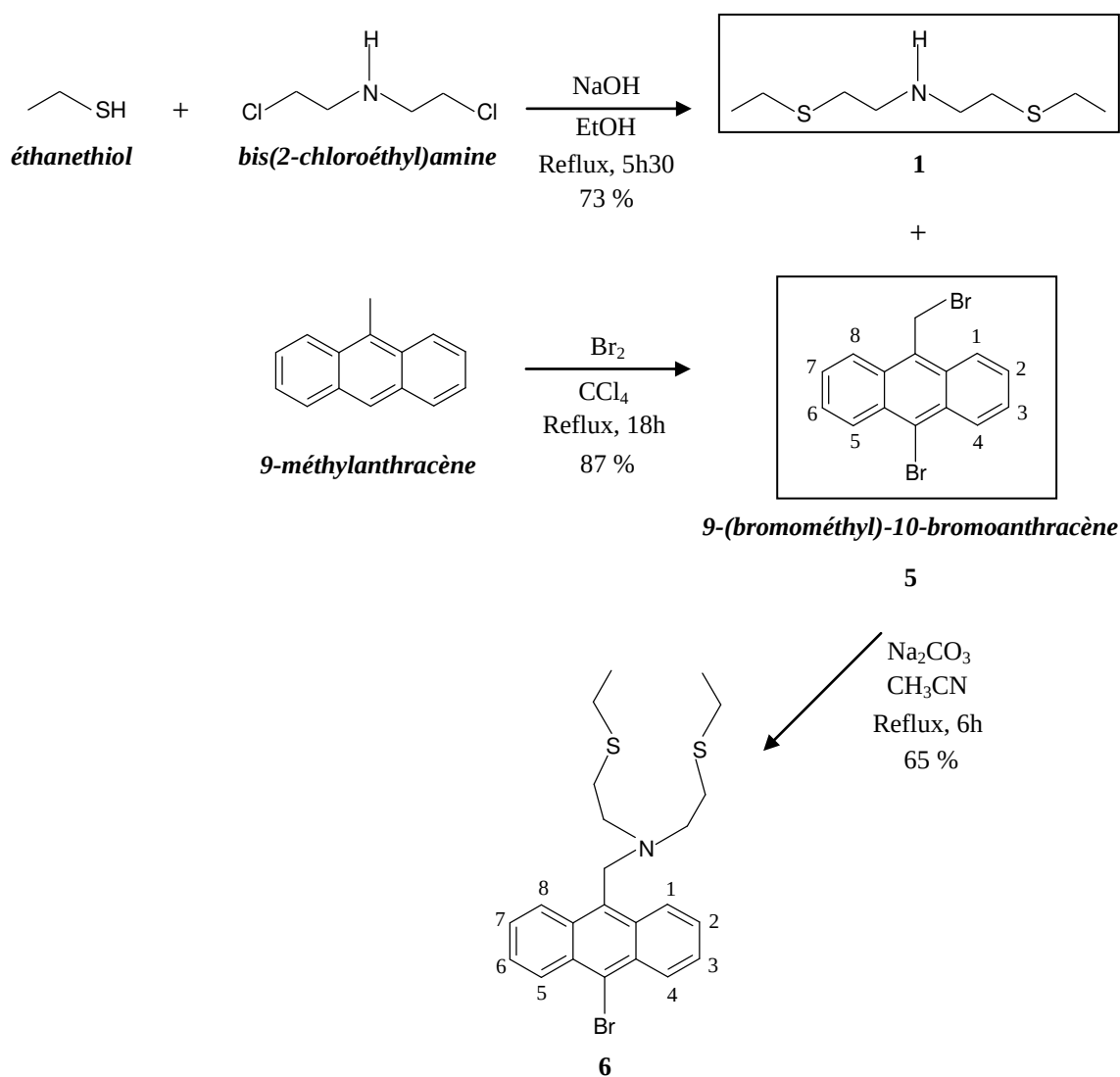


Figure 3.3 : Schéma de synthèse du fluoroionophore **6**.

3.3.3.1. Synthèse de la bis(2-(éthylthio)éthyl)amine (**1**)

Le mode opératoire et les informations spectrales de **1** sont détaillés à la section 3.1.1.1.

3.3.3.2. Synthèse de la 9-(bromométhyl)-10-bromoanthracène (**5**)¹⁵²

Précisément, le 9-méthylanthracène (10.1 g, 0.0526 moles) est dissous dans du CCl₄ (150 ml) chauffé à reflux. Après dissolution complète, du Br₂ (17.3 ml, 0.108 moles) est additionné goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à Brome au mélange réactionnel, lequel est laissé sous agitation pendant 18 heures à reflux (suivi en TLC Pentane 100). Le mélange est, ensuite, refroidi à température ambiante, puis sous l'eau du robinet. Dès ce moment, apparaît en solution un précipité (cristaux jaunes). Celui-ci est filtré et redissous à chaud dans un minimum de CCl₄ afin d'être recristallisé (3 X 250 ml de CCl₄). **5** (R_f = 0.16, Pentane 100) est récupéré sous forme de cristaux jaunes (T°_{fusion} = 199.6°C) avec un rendement de 87 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 5.50 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.66 (m, 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 8.30 (d, 2H, H₁, H₈), 8.62 (d, 2H, H₄, H₅). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 26.74 (-CH₂-Anthracène), 123.95, 125.83, 127.10, 127.26, 128.61, 128.94, 130.30, 130.65 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (solide, KBr) (cm⁻¹) : 3081-3011 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2922 (ν_{as} C-H du CH₂), 2851 (ν_s C-H du CH₂), 1620-1491 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1442 (déformation angulaire C-H du CH₂), 1197 (déformation angulaire CH₂-Br). EI-MS (m/z) : 350 (ion moléculaire (M⁺)), 269 (Anthracène-CH₂-Br), 189 (Anthracène-CH₃). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 51.32 % (% C_{théorique} = 51.47 %), % H_{expérimental} = 2.79 % (% H_{théorique} = 2.88 %).

3.3.3.3. Synthèse de la N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(éthylthio)-N-(2-(éthylthio)éthyl)éthanamine (**6**)^{150,151}

La synthèse classique de **6** suppose la dissolution de **5** (3.07 g, 8.78 mmoles) dans du CH₃CN (500 ml) chauffé à reflux. Après solubilisation, **1** (1.71 g, 8.86 mmoles) est ajouté goutte à goutte à la seringue à la solution. Ensuite, du Na₂CO₃ (1.98 g, 0.0187 moles) est rajouté et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 heures (suivi en TLC

¹⁵² H. Wang, B. W. Zhang, Y. Cao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, 92, 29-34.

Et₂O:Pentane 20:80). Le produit brut est traité avec de l'H₂O (150 ml) et la phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 X 200 ml). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'H₂O (3 X 200 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous pression réduite. L'huile visqueuse brune recueillie est purifiée sur colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane 20:80 qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est Et₂O 100. Le produit désiré ($R_f = 0.40$, Et₂O:Pentane 20:80) est, alors, isolé avec un rendement de 65 % sous la forme d'une huile visqueuse orange-brune. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.04 (t, 6H, CH₃-CH₂-S-), 2.26 (q, 4H, CH₃-CH₂-S-), 2.54 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.81 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.56 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.55 (m (q), 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 8.52 (d, 2H, H₁, H₈), 8.57 (d, 2H, H₄, H₅). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14.82 (CH₃-CH₂-S-), 26.03 (CH₃-CH₂-S-), 29.64 (-N-CH₂-CH₂-S-), 51.23 (-CH₂-Anthracène), 54.05 (-N-CH₂-CH₂-S-), 124.19, 125.51, 126.06, 126.86, 128.58, 130.32, 130.53, 132.07 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3081-3042 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2962 (ν_{as} C-H des CH₃), 2923 (ν_{as} C-H des CH₂), 2867 (ν_s C-H des CH₃), 2823 (ν_s C-H des CH₂), 1622-1490 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1461 (δ_s C-H des CH₂), 1442 (δ_{as} C-H des CH₃), 1326 (déformation angulaire C-H des CH₃), 1099 (élongation C-N), 733 (ρ des CH₂). EI-MS (m/z) : 463.4 (ion moléculaire (M⁺)), 388.3 (M⁺ - (CH₃-CH₂-S-CH₂)), 269.2 (CH₃-Anthracène-Br), 189.2 (CH₃-Anthracène). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 59.65 % (% C_{théorique} = 59.73 %), % H_{expérimental} = 6.10 % (% H_{théorique} = 6.10 %), % N_{expérimental} = 3.10 % (% N_{théorique} = 3.03 %), % S_{expérimental} = 14.59 % (% S_{théorique} = 13.86 %).

3.3.4. Synthèse du fluoroionophore **9** : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-3-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)propane-1-amine (**9**)

La synthèse de la molécule sonde fluorescente **9** (schéma de synthèse repris à la Figure 3.4) a requis l'utilisation de plusieurs réactifs, à savoir le 3-(2-hydroxyéthylamino)propane-1-ol (purum), le chlorure de thionyle (99 %), l'hydroxyde de sodium (98 %), le méthaneithiol (purum), le 9-méthylanthracène (99 %), le dibrome (99 %) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) (99 %).

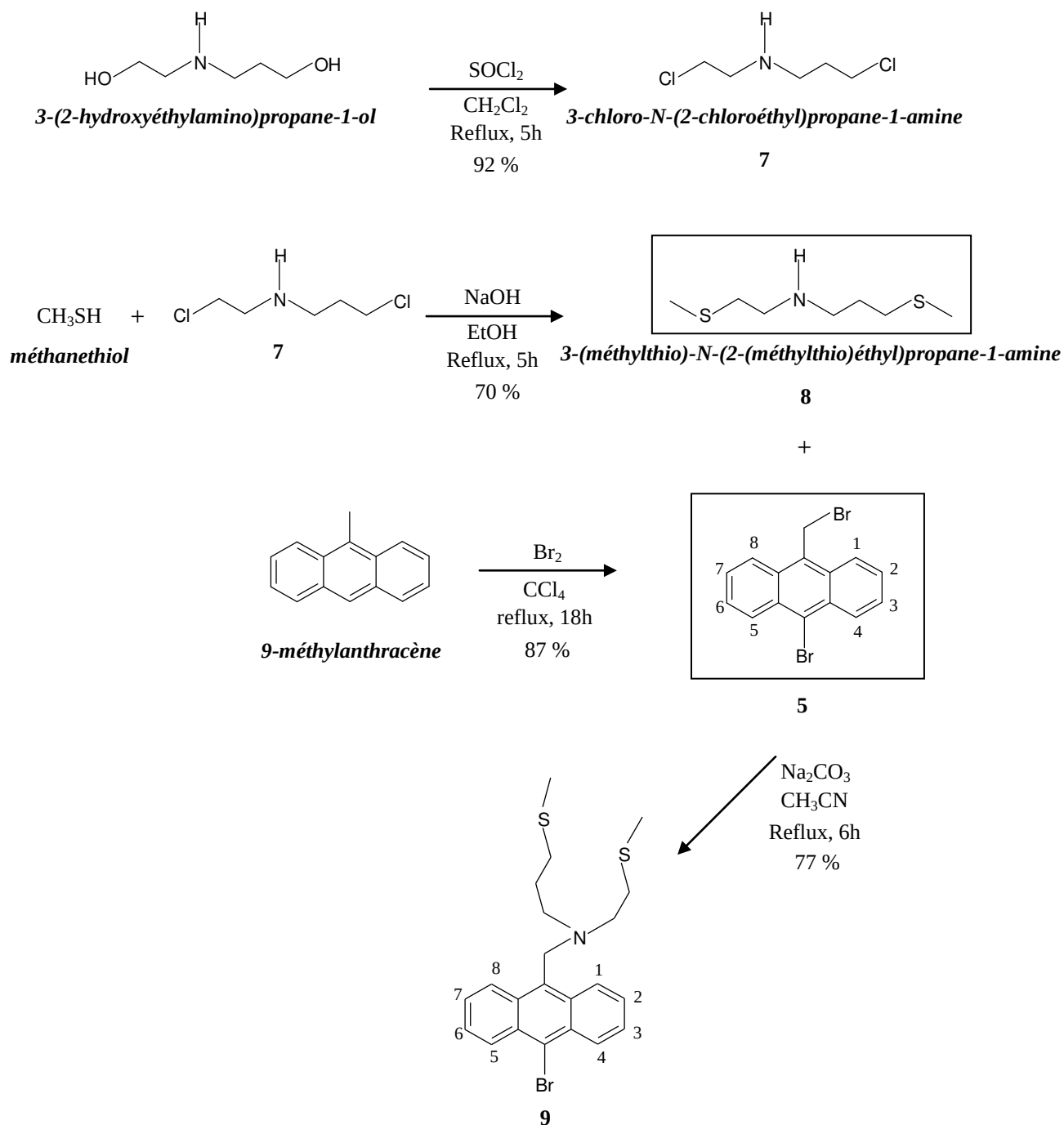


Figure 3.4 : Schéma de synthèse du fluoroionophore 9.

3.3.4.1. Synthèse de la 3-chloro-N-(2-chloroéthyl)propane-1-amine (**7**)¹⁵³⁻¹⁵⁵

Dans un bicol placé sous atmosphère inerte et sous agitation est solubilisé le 3-(2-hydroxyéthylamino)propane-1-ol (0.830 g, 6.97 mmol) dans du CH₂Cl₂ (10 ml) puis est ajouté sous un bain de glace à 0°C goutte à goutte via une seringue le chlorure de thionyle (SOCl₂) (3,65 ml, 0.0499 moles). Le mélange réactionnel est agité durant 5 heures à reflux. Ensuite, l'excès de SOCl₂ est évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est trituré avec 10 ml d'Et₂O pour former un solide blanc-brun. Ce solide est alors filtré et lavé avec de l'Et₂O (2 X 10 ml) et séché sous vide. **7** est recueilli sous l'aspect d'un solide beige avec un rendement de 92 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 2.43 (m (q), 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 3.25 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 3.37 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-Cl), 3.71 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 4.00 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-Cl). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 28.67 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 38.33 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 41.63 (-NH-CH₂-CH₂-Cl), 46.11 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-Cl), 49.17 (-NH-CH₂-CH₂-Cl). IR (solide, KBr) (cm⁻¹) : 3169 (élongation (ν) N-H), 2920 (ν_{as} C-H des CH₂), 2829 (ν_s C-H des CH₂), 1464 (déformation angulaire (δ_s) C-H des CH₂), 1123 (élongation C-N), 820 (balancement (ρ) N-H), 742 (ρ des CH₂). GC-EI-MS : 9.0 min (100 %) (T°_{initiale} du four 40°C, T° du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z): 155.0 (ion moléculaire (M⁺)), 119.1 (Cl-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂), 106.0 (Cl-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂), 92.0 (Cl-CH₂-CH₂-CH₂-NH), 84.1 (CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂), 78.0 (Cl-CH₂-CH₂-CH₂), 70.1 (CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂), 63.0 (CH₂-CH₂-Cl), 57.1 (CH₂-CH₂-CH₂-NH).

3.3.4.2. Synthèse de la 3-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)propane-1-amine (**8**)^{146,147}

Dans un bicol surmonté d'un tube réfrigérant est dissous du NaOH (1.11 g, 0.0280 moles) dans de l'EtOH (15 ml). Après solubilisation de l'hydroxyde de sodium, du méthaneithiol (0.789 g, 0,0164 moles) est additionné dans la solution goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Ensuite, un mélange d'EtOH (5 ml) et **7** (1.05 g, 6.73 mmol) est ajouté goutte à goutte à la seringue au milieu réactionnel. Après addition, le ballon de réaction est chauffé à reflux pendant 5 heures (réaction suivie par TLC Et₂O:MeOH 85:15) puis le solvant

¹⁵³ C. Granier, R. Guilard, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 1197-1208.

¹⁵⁴ D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics*, **2005**, 24, 552-556.

¹⁵⁵ F. Xu, B. Simmons, R. A. Reamer, E. Corley, J. Murry, D. Tschäen, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 312-315.

est évaporé sous pression réduite. Le produit brut obtenu est traité avec de l'H₂O (25 ml) et du CHCl₃ (50 ml). La phase aqueuse est extraite avec du CHCl₃ (3 X 30 ml) et les phases organiques sont réunies, lavées à l'H₂O (3 X 10 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées sous vide. Le liquide orange recueilli est alors purifié sur colonne de silice (Et₂O:MeOH 85:15, R_f = 0.27). **8**, un liquide visqueux légèrement jaunâtre, a été obtenu avec un rendement de 70 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.49 (s, 1H, -NH-), 1.78 (m (q), 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 2.08 (s, 6H, CH₃-S-), 2.54 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 2.64 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-S-), 2.70 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 2.80 (t, 2H, -NH-CH₂-CH₂-S-). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 15.37 (CH₃-S-), 15.65 (CH₃-S-), 29.51 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 32.16 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 34.50 (-NH-CH₂-CH₂-S-), 47.89 (-NH-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 48.47 (-NH-CH₂-CH₂-S-). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3294 (élongation (ν) N-H), 2942 (ν_{as} C-H des CH₃), 2915 (ν_{as} C-H des CH₂), 2871 (ν_s C-H des CH₃), 2833 (ν_s C-H des CH₂), 1464 (déformation angulaire (δ_s) C-H des CH₂), 1451 (δ_{as} C-H des CH₃), 1360 (δ_s C-H des CH₃), 1122 (élongation C-N), 819 (balancement (ρ) N-H), 748 (ρ des CH₂). GC-EI-MS : 13.7 min (100 %) (T°_{initiale} du four 40°C, T° du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z): 179.1 (ion moléculaire (M⁺)), 118.1 (CH₃-S-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂), 89.0 (CH₃-S-CH₂-CH₂-CH₂), 75.0 (CH₃-S-CH₂-CH₂), 61.0 (CH₃-S-CH₂). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 47.57 % (% C_{théorique} = 46.88 %), % H_{expérimental} = 9.18 % (% H_{théorique} = 9.55 %), % N_{expérimental} = 7.23 % (% N_{théorique} = 7.81 %).

3.3.4.3. Synthèse de la 9-(bromométhyl)-10-bromoanthracène (**5**)

Le mode opératoire et les informations spectrales de **5** sont détaillés à la section 3.3.3.2.

3.3.4.4. Synthèse de la N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-3-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)propane-1-amine (**9**)^{150,151}

5 (0.977 g, 2.79 mmoles) est solubilisé dans du CH₃CN (150 ml) chauffé à reflux. Après solubilisation, **8** (0.500 g, 2.79 mmoles) est additionné goutte à goutte à l'aide d'une seringue à la solution. Ensuite, du Na₂CO₃ (0.624 g, 5.89 mmoles) est rajouté et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 heures (suivi en TLC Et₂O:Pentane 20:80). Le produit brut est traité avec de l'H₂O (75 ml) et la phase aqueuse est extraite au CH₂Cl₂ (3 X 50

ml). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'H₂O (3 X 30 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées. L'huile visqueuse brunâtre recueillie est purifiée sur colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane (20:80) qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est 100 Et₂O. **9** (*R*_f = 0.47, Et₂O:Pentane 20:80) est, alors, isolé avec un rendement de 77 % sous la forme d'une huile visqueuse jaune-orange. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.70 (m (q), 2H, -N-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 1.87 (s, 3H, CH₃-S-), 1.91 (s, 3H, CH₃-S-), 2.30 (t, 2H, -N-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 2.56 (t, 2H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.64 (t, 2H, -N-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 2.79 t, 2H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.55 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.55 (m, 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 8.52 (d, 2H, H₁, H₈), 8.57 (d, 2H, H₄, H₅). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 15.50 (CH₃-S-), 15.61 (CH₃-S-), 26.99 (-N-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 31.97 (-N-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 34.32 (-N-CH₂-CH₂-S-), 51.47 (-CH₂-Anthracène-), 52.54 (-N-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 53.34 (-N-CH₂-CH₂-S-), 124.02, 125.54, 125.96, 126.84, 128.60, 130.34, 130.88, 132.13 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3081-3041 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2956 (ν_{as} C-H des CH₃), 2913 (ν_{as} C-H des CH₂), 2853 (ν_s C-H des CH₃), 2825 (ν_s C-H des CH₂), 1622-1491 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1465 (δ_s C-H des CH₂), 1441 (δ_{as} C-H des CH₃), 1340 (δ_s C-H des CH₃), 1102 (élongation C-N), 734 (ρ des CH₂). EI-MS (*m/z*) : 449 (ion moléculaire (M⁺)), 388 (M⁺ - (CH₃-S-CH₂)), 269 (Anthracène-CH₂-Br), 189 (Anthracène-CH₃). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 58.92 % (% C_{théorique} = 58.92 %), % H_{expérimental} = 5.67 % (% H_{théorique} = 5.84 %), % N_{expérimental} = 3.20 % (% N_{théorique} = 3.12 %), % S_{expérimental} = 14.27 % (% S_{théorique} = 14.30 %), % Br_{expérimental} = 17.76 % (% Br_{théorique} = 17.82 %).

3.3.5. Synthèse du fluoroionophore **11** : N-(anthracène-9-ylméthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (**11**)

Le fluoroionophore **11** a été synthétisé suivant le schéma de synthèse présenté à la Figure 3.5 à l'aide de différents réactifs comme l'hydroxyde de sodium (98 %), le méthaneithiol (purum), la bis(2-chloroéthyl)amine (98 %), le 9-(hydroxyméthyl)anthracène (98 %), le tribromure de bore (99 %) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) (99 %).

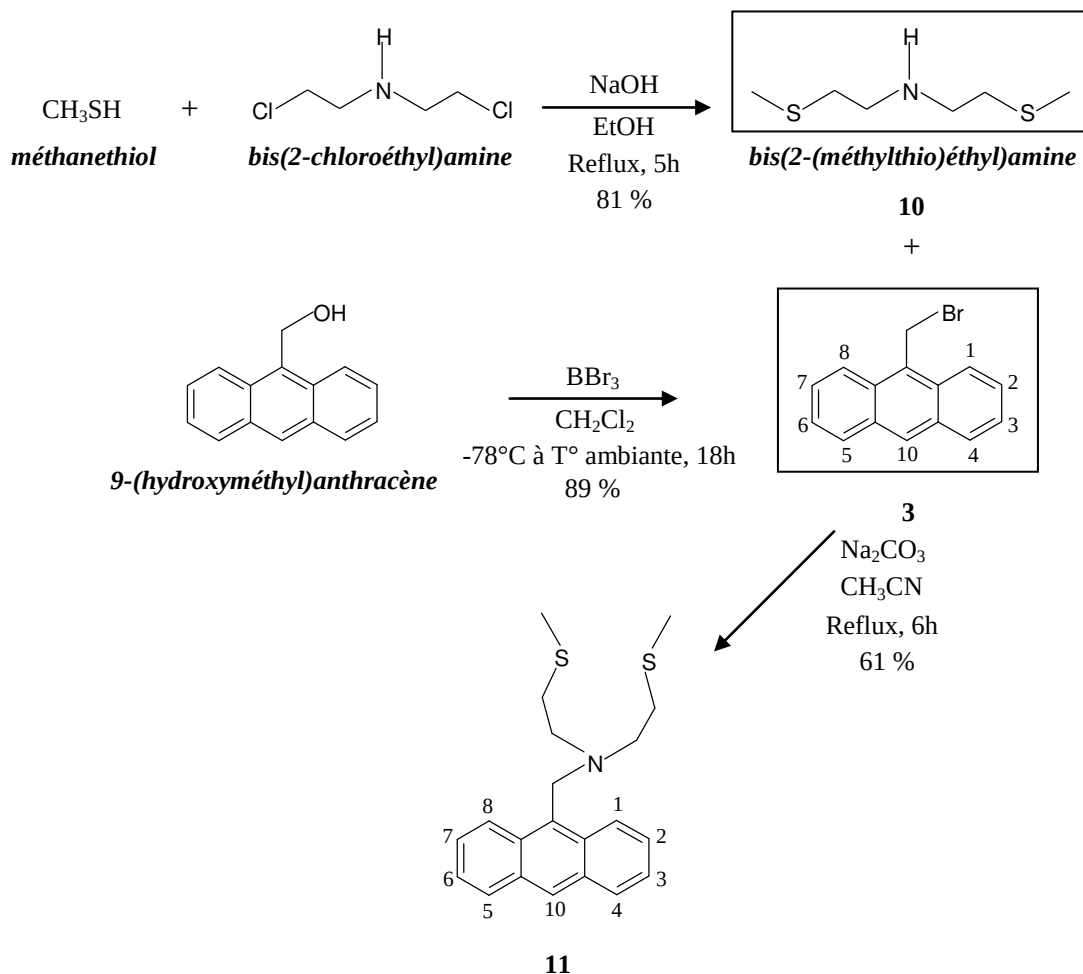


Figure 3.5 : Schéma de synthèse du fluoroionophore 11.

3.3.5.1. Synthèse de la bis(2-(méthylthio)éthyl)amine (**10**)^{146,147}

Dans un bicol placé sous agitation, du NaOH solide (13.7 g, 0.336 moles) est dissous dans de l'EtOH (330 ml). Une fois les grains de NaOH totalement solubilisés, le CH₃SH est additionné goutte à goutte avec une seringue (9.62 g, 0.201 moles) à la solution placée dans un bain de glace à 0°C. Après ajout complet du CH₃SH, le ballon de réaction est réchauffé à température ambiante. Ensuite, une solution contenant de l'EtOH (165 ml) et du bis(2-chloroéthyl)amine (12.2 g, 0.0672 moles) est ajoutée goutte à goutte à la seringue. Le mélange réactionnel est alors chauffé à reflux pendant 5 heures (réaction suivie par TLC Et₂O:MeOH 85:15). Après réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est traité avec de l'H₂O (170 ml) et du CHCl₃ (330 ml). La phase aqueuse est extraite avec du CHCl₃ (3 X 70 ml) et la phase organique est lavée avec de l'H₂O (3 X 70 ml), séchée sur MgSO₄, filtrée

et rotavapée. Le liquide visqueux légèrement jaunâtre voire incolore recueilli après évaporation du solvant est finalement purifié sur colonne de silice (Et₂O:MeOH 85:15, R_f = 0.32). **10** se présente sous la forme d'un liquide très légèrement jaune avec un rendement de 81 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.90 (s, 1H, -NH-), 2.07 (s, 6H, CH₃-S-), 2.63 (t, 4H, -NH-CH₂-CH₂-S-), 2.81 (t, 4H, -NH-CH₂-CH₂-S-). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 15.41 (CH₃-S-), 34.41 (-NH-CH₂-CH₂-S-), 47.64 (-NH-CH₂-CH₂-S-). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3293 (élongation N-H), 2948 (ν_{as} C-H des CH₃), 2915 (ν_{as} C-H des CH₂), 2870 (ν_s C-H des CH₃), 2831 (ν_s C-H des CH₂), 1464 (δ_s C-H des CH₂), 1452 (δ_{as} C-H des CH₃), 1361 (δ_s C-H des CH₃), 1122 (élongation C-N), 818 (ρ N-H), 747 (rotation plane des CH₂). GC-EI-MS : 13.5 min (100 %) (T°_{initiale} du four 40°C, T° du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z): 165.1 (ion moléculaire (M⁺)), 104.1 (CH₂-NH-CH₂-CH₂-S-CH₃), 75.0 (CH₂-CH₂-S-CH₃), 61.0 (CH₂-S-CH₃). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 43.09 % (% C_{théorique} = 43.59 %), % H_{expérimental} = 9.14 % (% H_{théorique} = 9.15 %), % N_{expérimental} = 8.29 % (% N_{théorique} = 8.47 %), % S_{expérimental} = 38.29 % (% S_{théorique} = 38.79 %).

3.3.5.2. Synthèse de la 9-(bromométhyl)anthracène (**3**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **3** sont décrits à la section 3.3.2.2.

3.3.5.3. Synthèse de la N-(anthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (**11**)^{150,151}

3 (1.50 g, 5.55 mmoles) est dissous dans du CH₃CN (250 ml) chauffé à reflux. Après solubilisation, **10** (0.916 g, 5.55 mmoles) est ajouté goutte à goutte avec une seringue à la solution. Ensuite, du Na₂CO₃ (1.10 g, 0.0104 moles) est rajouté et le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 heures (suivi en TLC Et₂O:Pentane 20:80). Le produit brut est traité avec de l'H₂O (150 ml) et la phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 X 100 ml). La phase organique est alors lavée avec de l'H₂O (3 X 100 ml), séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée sous pression réduite. L'huile visqueuse orange-brune recueillie est purifiée sur colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane 20:80 qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est Et₂O

100. **11** ($R_f = 0.33$, Et₂O:Pentane 20:80) est, alors, isolé avec un rendement de 61 % sous la forme d'une huile visqueuse orange. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.83 (s, 6H, CH₃-S-), 2.53 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.83 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.62 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.45 (t, 2H, H₃, H₆), 7.52 (t, 2H, H₂, H₇), 7.98 (d, 2H, H₄, H₅), 8.41 (s, 1H, H₁₀), 8.50 (d, 2H, H₁, H₈). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 15.53 (CH₃-S-), 32.10 (-N-CH₂-CH₂-S-), 51.11 (-CH₂-Anthracène-), 53.60 (-N-CH₂-CH₂-S-), 124.99, 125.11, 125.81, 127.77, 129.09, 129.79, 131.36, 131.46 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3084-3030 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2959 (ν_{as} C-H des CH₃), 2915 (ν_{as} C-H des CH₂), 2853 (ν_s C-H des CH₃), 2813 (ν_s C-H des CH₂), 1624-1491 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1465 (δ_s C-H des CH₂), 1446 (δ_{as} C-H des CH₃), 1341 (δ_s C-H des CH₃), 1100 (élongation C-N), 733 (ρ des CH₂). MALDI-MS (m/z) : 354 (ion moléculaire (M⁺)), 191 (Anthracène-CH₃). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 70.84 % (% C_{théorique} = 70.94 %), % H_{expérimental} = 6.91 % (% H_{théorique} = 7.09 %), % N_{expérimental} = 3.79 % (% N_{théorique} = 3.94 %), % S_{expérimental} = 18.07 % (% S_{théorique} = 18.04 %).

3.3.6. Synthèse du fluoroionophore **12** : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (**12**)

La synthèse de **12** (Figure 3.6) a été accomplie à l'aide de divers réactifs tels que l'hydroxyde de sodium (98 %), le méthaneethiol (purum), la bis(2-chloroéthyl)amine (98 %), le 9-méthylantracène (99 %), le dibrome (99 %) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃) (99 %).

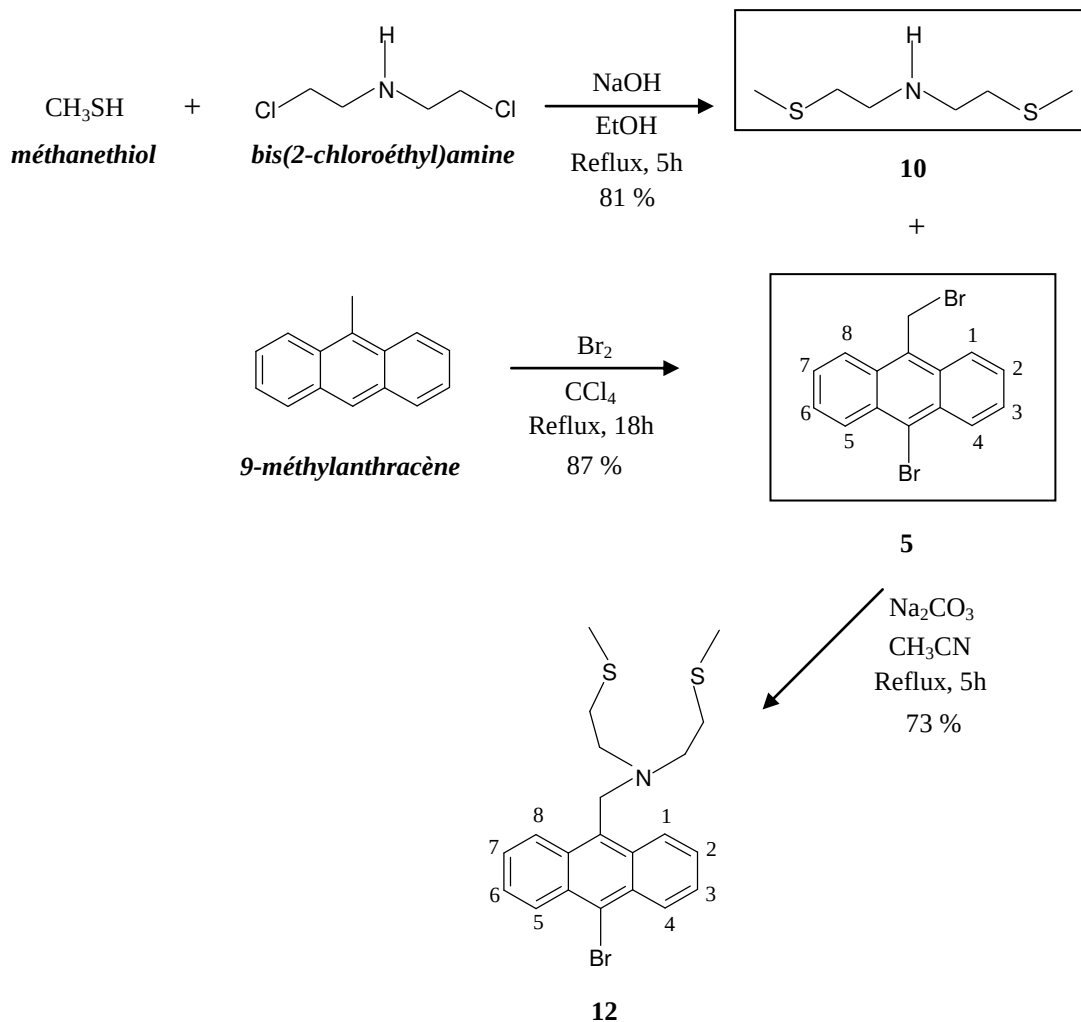


Figure 3.6 : Schéma de synthèse du fluoroionophore 12.

3.3.6.1. Synthèse de la bis(2-(méthylthio)éthyl)amine (**10**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **10** sont décrits à la section 3.3.5.1.

3.3.6.2. Synthèse de la 9-(bromométhyl)-10-bromoanthracène (**5**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **5** sont décrits à la section 3.3.3.2.

3.3.6.3. Synthèse de la *N*-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-*N*-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (**12**)^{150,151}

Pratiquement, **5** (1.54 g, 4.39 mmoles) est solubilisé dans du CH₃CN (300 ml) chauffé à reflux. Une fois complètement dissous, est additionné **10** (0.731 g, 4.43 mmoles) et du Na₂CO₃ (0.991 g, 9.35 mmoles) et le ballon réactionnel est maintenu à reflux durant 5 heures (réaction suivie en TLC Et₂O:Pentane 20:80). Après réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut obtenu est traité avec de l'H₂O (150 ml). La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 X 100 ml) et les phases organiques recueillies sont lavées avec de l'H₂O (3 X 100 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées. Le produit récupéré sous la forme d'une huile visqueuse brune est purifié sur colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane 20:80 qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est Et₂O 100. Le produit souhaité **12** (*R*_f = 0.32, Et₂O:Pentane 20:80) est, alors, isolé avec un rendement de 73 % sous la forme d'une huile visqueuse orange-brune. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.85 (s, 6H, CH₃-S-), 2.54 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.82 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.58 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.56 (m (q), 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 8.53 (d, 2H, H₁, H₈), 8.57 (d, 2H, H₄, H₅). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 15.62 (CH₃-S-), 32.11 (-N-CH₂-CH₂-S-), 51.21 (-CH₂-Anthracène-), 53.40 (-N-CH₂-CH₂-S-), 124.22, 125.50, 126.07, 126.88, 128.60, 130.31, 130.47, 132.09 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3082-3042 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2959 (ν_{as} C-H des CH₃), 2914 (ν_{as} C-H des CH₂), 2855 (ν_s C-H des CH₃), 2823 (ν_s C-H des CH₂), 1622-1491 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1465 (δ_s C-H des CH₂), 1442 (δ_{as} C-H des CH₃), 1341 (δ_s C-H des CH₃), 1100 (élongation C-N), 734 (ρ des CH₂). MALDI-MS (*m/z*) : 434 (ion moléculaire (M⁺)), 354 (M⁺ - Br), 269 (CH₃-Anthracène-Br), 189 (CH₃-Anthracène). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 57.76 % (% C_{théorique} = 58.06 %), % H_{expérimental} = 5.46 % (% H_{théorique} = 5.57 %), % N_{expérimental} = 3.16 % (% N_{théorique} = 3.22 %), % S_{expérimental} = 14.37 % (% S_{théorique} = 14.76 %).

3.3.7. Synthèse du fluoroionophore **13** : N-((10-chloroanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (**13**)

La synthèse de cette molécule **13** (schéma de synthèse repris à la Figure 3.7) a pu être synthétisé à l'aide de deux réactifs commerciaux tels que le 10-chloro-9-anthraldéhyde (97 %) mais encore le borohydrure de sodium (NaBH_4) (98 %).

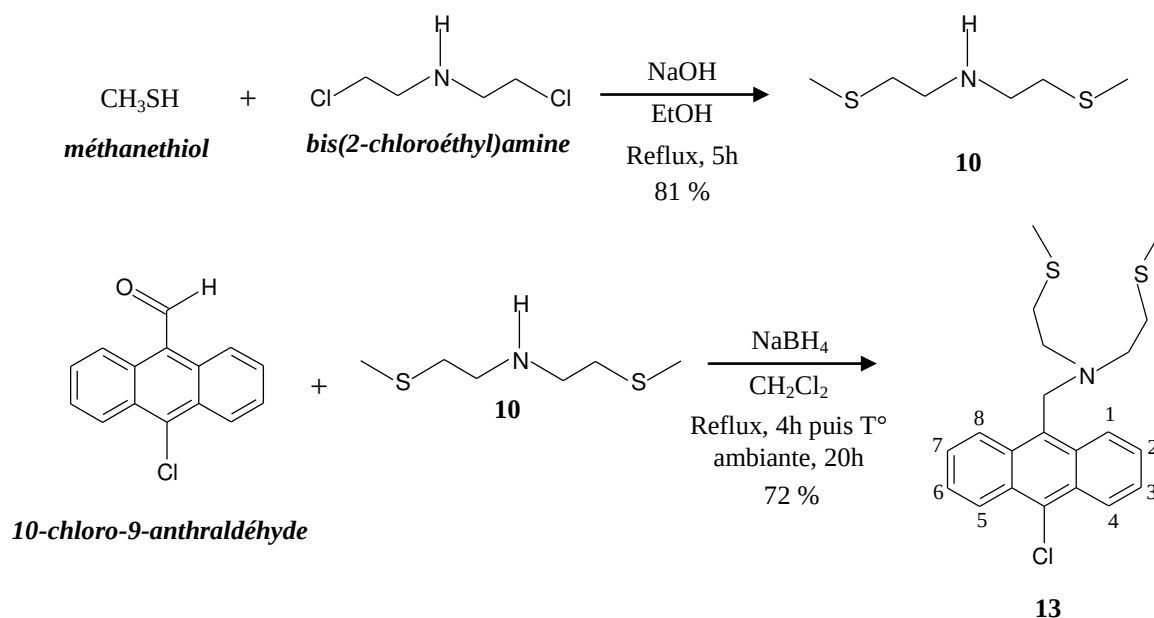


Figure 3.7 : Schéma de synthèse du fluoroionophore **13**.

3.3.7.1. Synthèse de la bis(2-(méthylthio)éthyl)amine (**10**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **10** sont décrits à la section 3.3.5.1.

3.3.7.2. Synthèse de la N-((10-chloroanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylthio)-N-(2-(méthylthio)éthyl)éthanamine (**13**)¹⁵⁶

La réaction est initiée par la mise simultanée en solution du 10-chloro-9-anthraldéhyde (0.681 g, 2.74 mmol) et de CH_3COOH (0.181 g, 3.02 mmol) dans 25 ml de CH_2Cl_2 . **10** (0.500 g, 3.02 mmol) est, ensuite, ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel à l'aide d'une seringue. La réaction est laissée sous agitation à reflux pendant 4 heures (suivi en TLC

¹⁵⁶ C. Valant, E. Maillet, J.-J. Bourguignon, B. Bucher, V. Utard, J.-L. Galzi, M. Hibert, *J. Med. Chem.*, **2009**, 52, 5999-6011.

Et₂O:Pentane 50:50). Du NaBH₄ (0.343 g, 9.06 mmoles) est ajouté et le ballon réactionnel est laissé sous agitation durant 20 heures à température ambiante. Finalement, de l'H₂O (10 ml) est additionné à 0°C afin de neutraliser les sels formés. La phase aqueuse est isolée et extraite au CH₂Cl₂ (3 X 30 ml). Les phases organiques sont alors réunies, lavées avec de la *Brine* (3 X 15 ml), puis à l'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées, rotavapées et séchées sous vide. L'huile visqueuse orange-brune recueillie est finalement purifiée sur colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane 20:80 qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est Et₂O 100. Le produit souhaité **13** ($R_f = 0.48$, Et₂O:Pentane 20:80) est, alors, isolé avec un rendement de 72 % sous la forme d'une huile visqueuse jaune. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.85 (s, 6H, CH₃-S-), 2.54 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 2.82 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-S-), 4.60 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.56 (m (q), 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 8.54 (d, 4H, H₁, H₈), 8.57 (d, 2H, H₄, H₅). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 15.62 (CH₃-S-), 32.12 (-N-CH₂-CH₂-S-), 51.13 (-CH₂-Anthracène-), 53.43 (-N-CH₂-CH₂-S-), 125.48, 125.53, 126.07, 126.48, 128.61, 129.53, 129.77, 131.80 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3082-3045 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2959 (ν_{as} C-H des CH₃), 2914 (ν_{as} C-H des CH₂), 2853 (ν_s C-H des CH₃), 2824 (ν_s C-H des CH₂), 1622-1490 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1466 (δ_s C-H des CH₂), 1442 (δ_{as} C-H des CH₃), 1342 (δ_s C-H des CH₃), 1099 (élongation C-N), 741 (ρ des CH₂). EI-MS (m/z) : 389 (ion moléculaire (M⁺)), 328 (M⁺ - (CH₃-S-CH₂)), 225 (CH₃-Anthracène-Cl), 189 (CH₃-Anthracène). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 64.67 % (% C_{théorique} = 64.12 %), % H_{expérimental} = 5.90 % (% H_{théorique} = 6.20 %), % N_{expérimental} = 3.58 % (% N_{théorique} = 3.59 %).

3.3.8. Synthèse du fluoroionophore **14** : méthyl 10-((bis(2-(méthylthio)éthyl)amino)méthyl)anthracène-9-carboxylate (**14**)¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Pour exécuter la synthèse de la molécule sonde fluorescente **14** dont le schéma de synthèse est présenté à la Figure 3.8, nous avons recouru à l'emploi de deux réactifs comme le n-BuLi (1.6 M dans l'hexane) et le chloroformiate de méthyle (99 %).

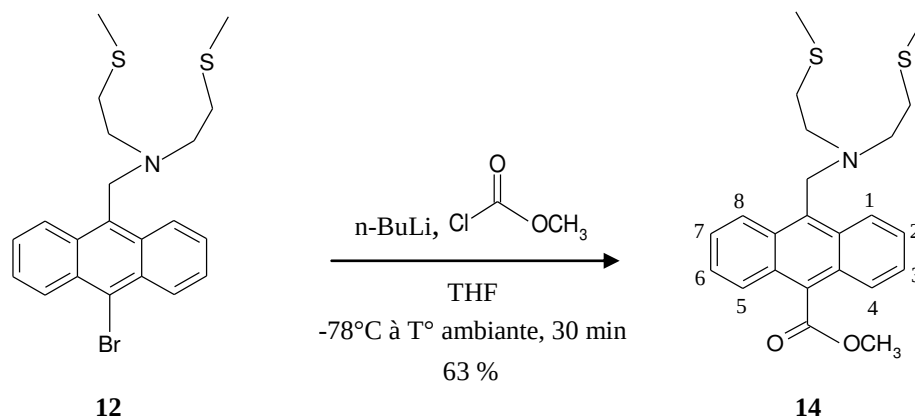


Figure 3.8 : Schéma de synthèse du fluoroionophore **14**.

Sous atmosphère inerte, **12** (2.60 g, 5.98 mmoles) est solubilisé dans du THF anhydre (65 ml) à température ambiante. Ensuite, est additionné très lentement à la seringue le n-BuLi (4.10 ml, 6.58 mmoles) à -78°C (bain acétone/ $\text{CO}_2(\text{s})$). Après ajout, le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 10 minutes à -78°C . S'ensuit, à cette dite température, l'addition lente à la seringue de chloroformiate de méthyle (1.03 ml, 0.0131 moles). Une fois l'ajout terminé, le ballon de réaction est agité durant 5 minutes à -78°C puis 15 minutes à température ambiante. La réaction est alors neutralisée avec de l' H_2O (30 ml) et la phase aqueuse résultante est extraite avec de l' Et_2O (3 X 100 ml). La phase organique recueillie est lavée avec de l' H_2O (3 X 100 ml), séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite. Finalement, le produit brut (huile visqueuse orange-brune) obtenu est purifié sur colonne de silice en utilisant

¹⁵⁷ P. R. Bernstein, D. Aharony, J. S. Albert, D. Andisik, H. G. Barthlow, R. Bialecki, T. Davenport, R. F. Dedinas, B. T. Dembofsky, G. Koether, B. J. Kosmider, K. Kirkland, C. J. Ohnmacht, W. Potts, W. L. Rumsey, L. Shen, A. Shenvi, S. Sherwood, D. Stollman, K. Russell, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 2769-2773.

¹⁵⁸ P. J. Hajduk, S. B. Shuker, D. G. Nettekheim, R. Craig, D. J. Augeri, D. Betebenner, D. H. Albert, Y. Guo, R. P. Meadows, L. Xu, M. Michaelides, S. K. Davidsen, S. W. Fesik, *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 5628-5639.

¹⁵⁹ P. G. Willis, O. A. Pavlova, S. I. Chefer, D. B. Vaupel, A. G. Mukhin, A. G. Horti, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 5813-5822.

comme premier éluant AcOEt:Cyclohexane 20:80 plus 10 % d'acide acétique. Après élimination des premières impuretés, l'éluant est changé et devient AcOEt:Cyclohexane 20:80 ($R_f = 0.44$), ce qui permet d'isolé **14** sous la forme d'une huile visqueuse jaune avec un rendement de 63 %. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1.86 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-S-}$), 2.55 (t, 4H, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$), 2.83 (t, 4H, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$), 4.17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 4.63 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Anthracène}$), 7.53 (m (h), 4H, $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$), 7.93 (d, 2H, H_4, H_5), 8.56 (d, 2H, H_1, H_8). RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 15.63 ($\text{CH}_3\text{-S-}$), 32.11 ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$), 51.20 ($\text{-CH}_2\text{-Anthracène-}$), 52.76 ($\text{CH}_3\text{-O-}$), 53.46 ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$), 125.48, 125.66, 125.89, 127.86, 129.29, 130.74, 132.72 ($\text{C}_{\text{aromatiques}}$ de l'anthracène), 170.53 (-C=O-O-). IR (liquide) (cm^{-1}) : 3424 (harmonique de l'élongation C=O , environ le double de la fréquence d'élongation C=O), 3087 et 3031 (élongations C-H aromatique de l'anthracène), 3064 et 3051 (élongations C-H de l'ester), 2962 (ν_{as} C-H des CH_3), 2923 (ν_{as} C-H des CH_2), 2860 (ν_{s} C-H des CH_3), 2803 (ν_{s} C-H des CH_2), 1728 (élongation C=O), 1624-1495 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1447 (déformation angulaire δ_{s} C-H des CH_2), 1433 (déformation angulaire asymétrique δ_{as} C-H du CH_3), 1419 (δ_{as} C-H du CH_3 de l'ester), 1386 (δ_{s} C-H du CH_3), 1366 (δ_{s} C-H du CH_3 de l'ester), 1216 (élongation et déformation C-C(=O)-C), 1169 (élongation C-C(=O)-C), 1100 (élongation C-N), 1051 (élongation C-C-O), 771 (déformation C-H hors-plan de l'anthracène), 732 (ρ C-H des CH_2). ESI-MS (m/z) : 414.1 (ion moléculaire (M^+)), 249.1 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3)$). Analyse élémentaire : % $\text{C}_{\text{expérimental}} = 66.56$ % (% $\text{C}_{\text{théorique}} = 66.79$ %), % $\text{H}_{\text{expérimental}} = 6.15$ % (% $\text{H}_{\text{théorique}} = 6.58$ %), % $\text{N}_{\text{expérimental}} = 3.25$ % (% $\text{N}_{\text{théorique}} = 3.39$ %), % $\text{O}_{\text{expérimental}} = 7.11$ % (% $\text{O}_{\text{théorique}} = 7.74$ %).

3.3.9. Synthèse du fluoroionophore **16** : N-(anthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylsélanyl)-N-(2-(méthylsélanyl)éthyl)éthanamine (**16**)

Afin de mener avec succès la synthèse de ce fluoroionophore **16** schématisée à la Figure 3.9, divers réactifs ont été utiles tels l'hydruire de sodium (60 % dans de l'huile minérale), le diméthylsélénium (96 %), la bis(2-chloroéthyl)amine (98 %), le 9-(hydroxyméthyl)anthracène (98 %), le tribromure de bore (99 %) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) (99 %).

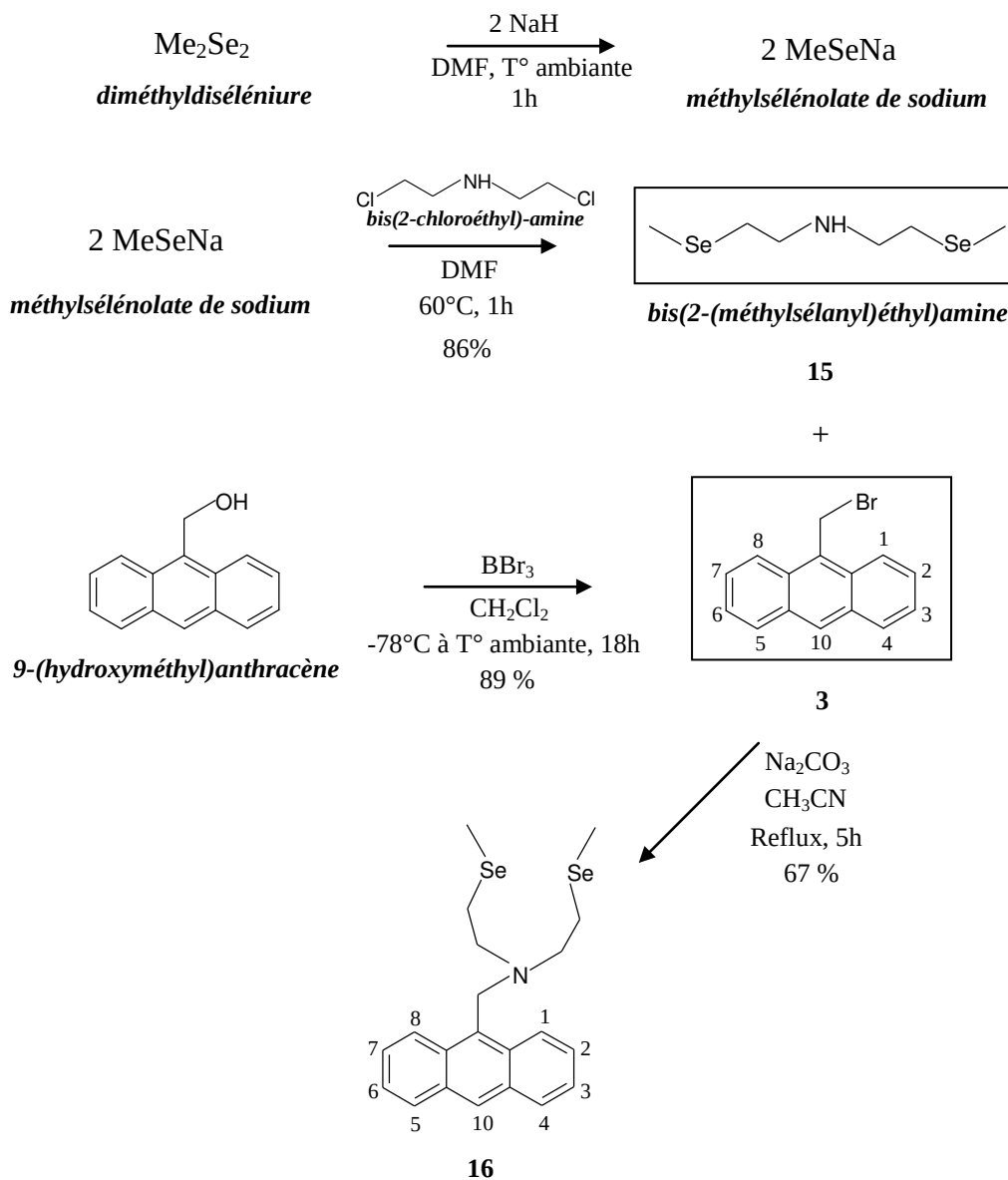


Figure 3.9 : Schéma de synthèse du fluoroionophore 16.

3.3.9.1. Synthèse de la bis(2-(méthylsélanyl)éthyl)amine (**15**)¹⁶⁰⁻¹⁶²

Sous atmosphère inerte, NaH (60 % dans de l'huile minérale) (3.20 g, 80.0 mmol) est dissous dans du DMF (10 ml). Ensuite, le Me₂Se₂ (5.11 g, 27.2 mmol) mélangé à du DMF

¹⁶⁰ M. Clarembeau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, J. Lucchetti, D. Van Ende, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 4793-4812.

¹⁶¹ A. Krief, M. Trabelsi, W. Dumont, *Synthesis*, **1992**, 10, 933-936.

¹⁶² A. Krief, M. Derock, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 3083-3086.

(10 ml) est ajouté à l'aide d'une seringue très lentement à la solution préalablement plongée dans un bain de glace à 0°C. Après ajout et retrait du bain de glace, le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à température ambiante. S'ensuit, l'addition très lente via une seringue de bis(2-chloroéthyl)amine (4.40 g, 24.2 mmoles) au préalable solubilisée dans du DMF (10 ml). Le ballon de réaction est porté à 60°C et agité pendant 1 heure (réaction suivie en TLC Et₂O:EtOH 90:10). La réaction est finalement neutralisée par l'ajout d'H₂O (30 ml). La phase aqueuse est extraite avec de l'Et₂O (3 X 50 ml) et les phases organiques recueillies sont lavées avec de l'H₂O (3 X 50 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous pression réduite. Le produit brut récupéré est purifié sur colonne de silice (Et₂O:EtOH 90:10, R_f = 0.37). **15** est récupéré après purification avec un rendement de 86 % et se présente sous la forme d'un liquide faiblement visqueux et légèrement jaunâtre. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.69 (s, 1H, -NH-), 1.90 (s, 6H, CH₃-Se-), 2.60 (t, 4H, -NH-CH₂-CH₂-Se-), 2.79 (t, 4H, -NH-CH₂-CH₂-Se-). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 4.0 (CH₃-Se-), 25.9 (-NH-CH₂-CH₂-Se-), 48.5 (-NH-CH₂-CH₂-Se-). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3281 (élongation N-H), 2962 (ν_{as} C-H des CH₃), 2921 (ν_{as} C-H des CH₂), 2869 (ν_s C-H des CH₃), 2821 (ν_s C-H des CH₂), 1452 (déformation angulaire C-H des CH₂), 1423 (déformation angulaire C-H des CH₃), 1116 (élongation C-N), 795 (balancement N-H), 737 (ρ des CH₂). GC-EI-MS : 12.4 min (100 %) (T°_{initiale} du four 60°C, T° du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z) : 260.99 (ion moléculaire (M⁺)), 245.90 (CH₃-Se-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-Se), 152.19 (CH₃-Se-CH₂-CH₂-NH-CH₂), 119.11 (CH₃-Se-CH=CH₂), 95.06 (CH₃-Se), 55.81 (CH₂=CH-NH-CH₂), 41.76 (CH₂-N=CH₂). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 28.36 % (% C_{théorique} = 27.81 %), % H_{expérimental} = 5.87 % (% H_{théorique} = 5.84 %), % N_{expérimental} = 5.39 % (% N_{théorique} = 5.41 %).

3.3.9.2. Synthèse de la 9-(bromométhyl)anthracène (**3**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **3** sont décrits à la section 3.3.2.2.

3.3.9.3. Synthèse de la *N*-(anthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylsélanyl)-*N*-(2-(méthylsélanyl)éthyl)éthanamine (**16**)^{150,151}

Typiquement, dans un bicol surmonté d'un réfrigérant, est dissous **3** (1.50 g, 5.55 mmoles) dans du CH₃CN (250 ml) chauffé à reflux. Une fois solubilisé, **15** (1.44 g, 5.55 mmoles) et du Na₂CO₃ (1.10 g, 0.0104 moles) sont additionnés et le mélange est laissé sous agitation et à reflux durant 4 heures (réaction suivie en TLC Et₂O:Pentane 20:80). Le mélange réactionnel est, ensuite, traité avec de l'H₂O (20 ml) et la phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 X 30 ml). Les phases organiques rassemblées sont lavées à l'H₂O (3 X 30 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées. Le produit brut obtenu (huile visqueuse orange-brune) est alors purifié sur une colonne de silice en utilisant, dans un premier temps, comme éluant un mélange Et₂O:Pentane 20:80 qui contient 10 % d'acide acétique. Une fois toutes les impuretés sorties, l'éluant utilisé est Et₂O 100. Au terme de la purification, **16** (R_f = 0.46, Et₂O:Pentane 20:80) est isolé avec un rendement de 67 % sous la forme d'une huile visqueuse jaunâtre. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.70 (s, 6H, CH₃-Se-), 2.58 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-Se-), 2.88 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-Se-), 4.62 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.45 (t, 2H, H₃, H₆), 7.52 (t, 2H, H₂, H₇), 7.98 (d, 2H, H₄, H₅), 8.41 (s, 1H, H₁₀), 8.50 (d, 2H, H₁, H₈). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3.96 (CH₃-Se-), 23.26, (-N-CH₂-CH₂-Se-), 50.83 (-CH₂-Anthracène), 54.14 (-N-CH₂-CH₂-Se-), 125.00, 125.17, 125.81, 127.76, 129.10, 129.79, 131.35, 131.46 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3084-3028 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2966 (ν_{as} C-H des CH₃), 2923 (ν_{as} C-H des CH₂), 2851 (ν_s C-H des CH₃), 2820 (ν_s C-H des CH₂), 1623-1490 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1468 (δ_s C-H des CH₂), 1445 (δ_{as} C-H des CH₃), 1341 (δ_s C-H des CH₃), 1106 (élongation C-N), 732 (ρ des CH₂). EI-MS (m/z) : 451 (ion moléculaire (M⁺)), 342 (Anthracène-CH₂-N(-CH₂)(-CH₂-CH₂-Se-CH₃)), 191 (CH₃-Anthracène). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 57.37 % (% C_{théorique} = 56.13 %), % H_{expérimental} = 5.58 % (% H_{théorique} = 5.61 %), % N_{expérimental} = 3.17 % (% N_{théorique} = 3.12 %).

3.3.10. Synthèse du fluoroionophore 17 : N-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylsélanyl)-N-(2-(méthylsélanyl)éthyl)éthanamine (17)

La synthèse de la molécule sonde fluorescente **17** dont le schéma de synthèse est exposé Figure 3.10 a été entreprise à l'aide de divers réactifs qui sont l'hydruure de sodium (60 % dans de l'huile minérale), le diméthyldiséleniure (96 %), la bis(2-chloroéthyl)amine (98 %), le 9-méthylantracène (99 %), le dibrome (99 %) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) (99 %).

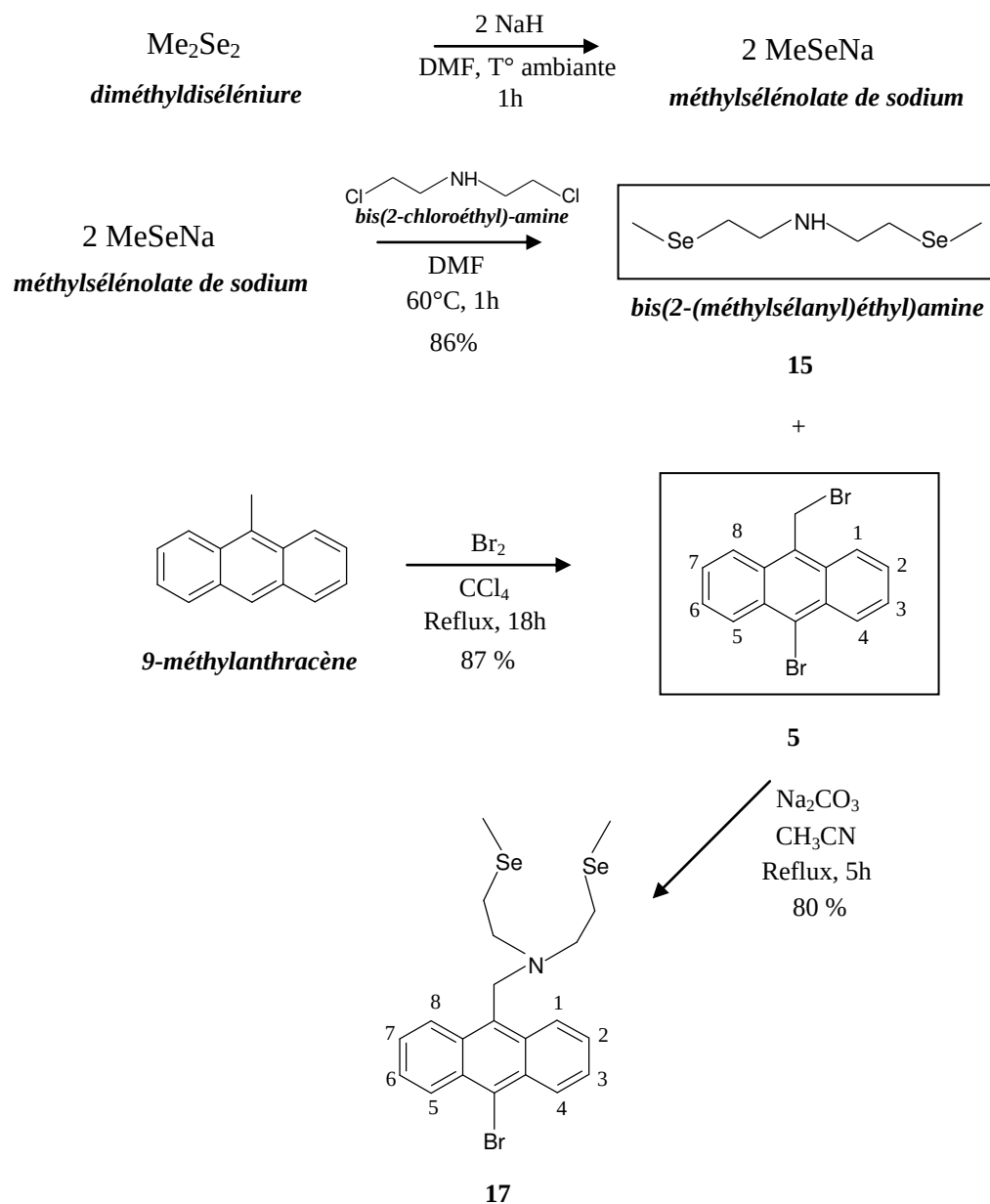


Figure 3.10 : Schéma de synthèse du fluoroionophore 17.

3.3.10.1. Synthèse de la bis(2-(méthylsélanyl)éthyl)amine (**15**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **15** sont décrits à la section 3.3.7.1.

3.3.10.2. Synthèse de la 9-(bromométhyl)-10-bromoanthracène (**5**)

Le protocole de synthèse et les informations spectrales de **5** sont décrits à la section 3.3.3.2.

3.3.10.3. Synthèse de la *N*-((10-bromoanthracène-9-yl)méthyl)-2-(méthylsélanyl)-*N*-(2-(méthylsélanyl)éthyl)éthanamine (**17**)^{150,151}

Dans un bicol surmonté d'un réfrigérant est dissous **5** (3.00 g, 8.62 mmoles) dans du CH₃CN (500 ml) porté à reflux. Est ajouté, ensuite, **15** (2.35 g, 9.00 mmoles) ainsi que du Na₂CO₃ (2.00 g, 0.0189 moles) et le mélange réactionnel est agité pendant 5 heures à reflux (suivi de l'avancement de la réaction par TLC Et₂O:Pentane 10:90). Le solvant est évaporé et le brut est traité avec de l'H₂O (200 ml). La phase aqueuse formée est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 X 150 ml) et les phases organiques collectées sont lavées avec de l'H₂O (3 X 150 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous pression réduite. Le brut ainsi obtenu est alors purifié sur colonne de silice en utilisant deux éluants successifs. Le premier (Et₂O:Pentane 20:80 et 10 % de CH₃COOH) permet l'élution des différentes impuretés pendant que le produit désiré est privé de migration du fait de la présence d'acide acétique. Le second éluant (Et₂O:Pentane 20:80) est utilisé afin de permettre la migration et la récupération du produit qui nous intéresse. **17** (R_f = 0.49, Et₂O:Pentane 20:80) est recueilli avec un rendement de 80 % sous l'aspect d'une huile visqueuse jaune-orange. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.73 (s, 6H, CH₃-Se-), 2.59 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-Se-), 2.88 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-Se-), 4.60 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.57 (m (q), 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 8.54 (d, 2H, H₁, H₈), 8.58 (d, 2H, H₄, H₅). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 4.03 (CH₃-Se-), 23.22 (-N-CH₂-CH₂-Se-), 50.95 (-CH₂-Anthracène), 53.98 (-N-CH₂-CH₂-Se-), 124.21, 125.56, 126.05, 126.87, 128.59, 130.31, 130.46, 132.08 (C_{aromatiques} de l'anthracène). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3081-3040 (élongation C-H aromatique de l'anthracène), 2966 (ν_{as} C-H des CH₃), 2923 (ν_{as} C-H des CH₂), 2868 (ν_s C-H des CH₃), 2820 (ν_s C-H des CH₂), 1621-1490 (élongation C=C des cycles aromatiques de

l'anthracène), 1465 (δ_s C-H des CH₂), 1442 (δ_{as} C-H des CH₃), 1341 (δ_s C-H des CH₃), 1109 (élongation C-N), 733 (ρ des CH₂). ESI-MS (m/z) : 528.9 (ion moléculaire (M⁺), 269.0 (CH₃-Anthracène-Br), 189.0 (CH₃-Anthracène). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 47.98 % (% C_{théorique} = 47.75 %), % H_{expérimental} = 4.43 % (% H_{théorique} = 4.58 %), % N_{expérimental} = 2.66 % (% N_{théorique} = 2.65 %).

3.3.11. Synthèse du fluoroionophore **18** : méthyl 10-((bis(2-méthylsélanyl)éthyl)amino)méthyl)anthracène-9-carboxylate (**18**)¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Dans l'optique de réaliser la synthèse de la molécule sonde fluorescente **18** dont le schéma de synthèse est présenté à la Figure 3.11, nous avons utilisé deux réactifs comme le n-BuLi (1.6 M dans l'hexane) et le chloroformiate de méthyle (99 %).

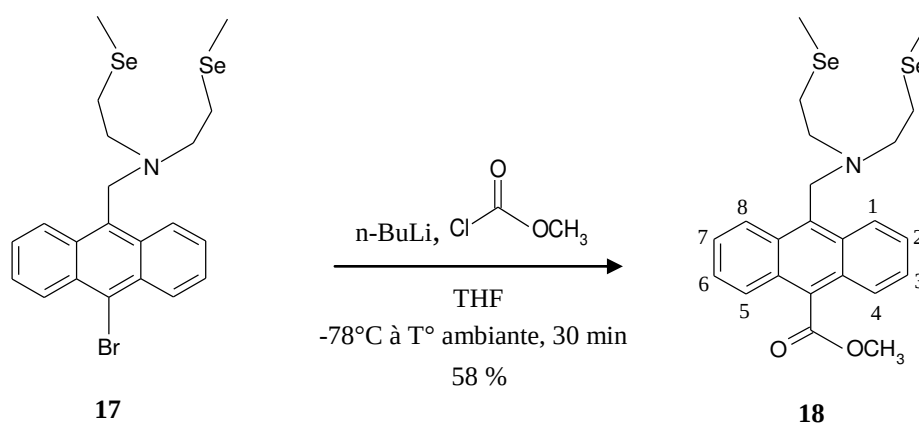


Figure 3.11 : Schéma de synthèse du fluoroionophore **18**.

Sous azote, **18** (2.34 g, 4.42 mmoles) est solubilisé dans du THF anhydre (60 ml) puis placée à une température de -78°C (bain acétone/CO_{2(s)}). À cette température, est ajouté très lentement à la seringue le n-BuLi (3.04 ml, 4.87 mmoles) et le mélange est laissé sous agitation durant 15 minutes. Après ce laps de temps, le chloroformiate de méthyle (0.76 ml, 9.7 mmoles) est rajouté lentement à la seringue et le ballon de réaction est maintenu à -78°C pendant 5 minutes puis 15 minutes à température ambiante. La réaction est, ensuite, arrêtée par l'ajout d'H₂O (40 ml) et la phase aqueuse est extraite avec de l'Et₂O (3 X 100 ml). La phase organique est lavée à l'H₂O (3 X 100 ml), séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le produit brut recueilli est alors purifié sur colonne de silice à l'aide de 2 éluants

successifs. Le premier éluant (AcOEt:Cyclohexane 20:80 et 10 % de CH₃COOH) permet d'extraire les premières impuretés, tandis que le second (AcOEt:Cyclohexane 20:80, R_f = 0.42) a permis la migration du produit souhaité. **18** est isolé sous la forme d'une huile très visqueuse jaune avec un rendement de 58 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.74 (s, 6H, CH₃-Se-), 2.60 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-Se-), 2.88 (t, 4H, -N-CH₂-CH₂-Se-), 4.17 (s, 3H, CH₃-O-), 4.62 (s, 2H, -CH₂-Anthracène), 7.53 (m (h), 4H, H₂, H₃, H₆, H₇), 7.93 (d, 2H, H₄, H₅), 8.55 (d, 2H, H₁, H₈). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 4.05 (CH₃-Se-), 23.16 (-N-CH₂-CH₂-Se-), 50.92 (-CH₂-Anthracène), 52.78 (CH₃-O-), 54.00 (-N-CH₂-CH₂-Se-), 125.53, 125.65, 125.89, 126.54, 127.85, 129.26, 130.73, 132.71 (C_{aromatiques}), 170.56 (-C(=O)-O-). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3423 (harmonique de l'élongation C=O, environ le double de la fréquence d'élongation C=O), 3084 et 3032 (élongations C-H aromatique de l'anthracène), 3067 et 3048 (élongations C-H de l'ester), 2966 (ν_{as} C-H des CH₃), 2925 (ν_{as} C-H des CH₂), 2868 (ν_s C-H des CH₃), 2808 (ν_s C-H des CH₂), 1720 (élongation C=O), 1622-1494 (élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène), 1447 (déformation angulaire δ_s C-H des CH₂), 1433 (déformation angulaire asymétrique δ_{as} C-H du CH₃), 1418 (δ_{as} C-H du CH₃ de l'ester), 1385 (δ_s C-H du CH₃), 1366 (δ_s C-H du CH₃ de l'ester), 1213 (élongation et déformation C-C(=O)-C), 1169 (élongation C-C(=O)-C), 1112 (élongation C-N), 1045 (élongation C-C-O), 763 (déformation C-H hors-plan de l'anthracène), 734 (ρ C-H des CH₂). ESI-MS (m/z) : 509.0 (ion moléculaire (M⁺)), 249.1 (M⁺ - (CH₃-Se-CH₂-CH₂-N-CH₂-CH₂-Se-CH₃)). Analyse élémentaire : % C_{expérimental} = 54.44 % (% C_{théorique} = 54.45 %), % H_{expérimental} = 5.18 % (% H_{théorique} = 5.36 %), % N_{expérimental} = 2.66 % (% N_{théorique} = 2.76 %), % O_{expérimental} = 6.20 % (% O_{théorique} = 6.31 %)

3.4. Etude des propriétés photophysiques des fluoroionophores synthétisés

Les études des propriétés photophysiques des fluoroionophores synthétisés ont été menées par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie de fluorescence. Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre du type *Perkin Elmer Lambda 35*. Les mesures UV-visible ont été entreprises avec des cuvettes en quartz à deux faces transparentes dont la longueur du trajet optique est de 1 cm et le volume de 3.5 ml commercialisées chez Perkin Elmer. Les spectres de fluorescence ont été acquis sur un spectromètre de fluorescence du type *Perkin Elmer LS 45*. Comme pour les mesures prises en UV-visible, l'étude des

propriétés photophysiques par spectroscopie de fluorescence a requis l'utilisation de cuvettes en quartz à quatre faces transparentes de 3.5 ml de capacité en volume et de 1 cm de trajet optique et disponibles chez Perkin Elmer. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés avec une vitesse de scan de 300 nm/minute et une largeur du slit (fente) d'excitation et d'émission de 10.0 nm.

Les sels métalliques disponibles chez Sigma-Aldrich (NaCl (99.5 %), CoCl₂ (99.999 %), NiCl₂ (99.999 %), CuCl₂ (99.999 %), ZnCl₂ (99.999 %), CdCl₂ (99.99 %), HgCl₂ (99.999 %), AgNO₃ (99.9999 %) et Pb(NO₃)₂ (99.999 %)) nécessaires pour investiguer les propriétés photophysiques des senseurs fluorescents notamment en termes de sensibilité et sélectivité à l'ion Hg²⁺ ont été achetés chez Sigma-aldrich.

3.4.1. Etude préliminaire de la réponse des molécules sondes fluorescentes à l'ion Hg²⁺

Une fois synthétisées et caractérisées, les molécules sondes fluorescentes ont été testées par spectroscopie de fluorescence en présence de quantités croissantes d'ions Hg²⁺. La réponse de ces molécules fluorescentes envers les ions Hg²⁺ a ainsi pu être étudiée par l'ajout d'aliquotes successifs de 5µl d'une solution contenant des ions Hg²⁺ (6.01 10⁻³ M, 6.01 10⁻⁴ M ou 6.01 10⁻⁵ M) préparée à partir du sel de HgCl₂ dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v) à 3 ml d'une solution 1 10⁻⁵ M de ces différentes molécules dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v). Les spectres de fluorescence ont été enregistrés 2 minutes après l'ajout d'un aliquote de 5 µl à une longueur d'onde d'excitation déterminée par spectroscopie UV-visible propre à chaque molécule fluorescente (367 nm, 370 nm ou 378 nm). Les droites de calibration ont été établies par la mise en graphique du maximum de l'intensité de la bande la plus intense propre à chaque molécule en fonction de la concentration en ions Hg²⁺.

Ensuite, des études de sensibilité et sélectivité des molécules sondes fluorescentes respectivement envers un seul ion métallique et envers un co-mélange équimolaire de deux ions métalliques à savoir Hg²⁺/Cu²⁺, Hg²⁺/Pb²⁺ ou encore Cu²⁺/Pb²⁺ ont été entreprises. La sensibilité envers un seul ion métallique a été investiguée de la sorte : à 3 ml d'une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) de ces différentes molécules sondes (1 10⁻⁵ M) est ajouté un certain microvolume, déterminé à partir des droites de calibration élaborées pour chacune des molécules sondes précédemment, de différentes solutions en ions métalliques (Na⁺, Co²⁺, Ni²⁺,

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+}) préparées à partir des sels métalliques commercialisés chez Sigma-Aldrich. Le test de sélectivité envers un mélange équimolaire (0.012 M) de deux ions métalliques ($\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$) a été réalisé dans des conditions quasiment identiques au précédent si ce n'est que l'unique aliquote équimolaire ajouté en ions est de 5 μl . Lors de ce test, un unique ajout de 5 μl des ions métalliques seuls Hg^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} mais à même concentration que pour les mélanges équimolaires à une solution $1 \cdot 10^{-5}$ M en molécules a été réalisé afin de pouvoir évaluer la sélectivité des molécules sondes fluorescentes. Comme précédemment, les spectres de fluorescence ont été enregistrés 2 minutes après l'ajout d'un aliquote de 5 μl à une longueur d'onde d'excitation déterminée par spectroscopie UV-visible propre à chaque molécule fluorescente (367 nm, 370 nm ou 378 nm). Les spectres d'émission de fluorescence ont été normalisés à la molécule fluorescente libre (I_0), c'est-à-dire en absence d'ions métalliques.

3.4.2. Détermination de la sensibilité, de la sélectivité et de la constante d'association K_a

Afin d'optimiser les conditions du test en termes de concentration et de longueur d'onde d'excitation des molécules, des droites de calibration pour chacune des molécules sondes fluorescentes ont été établies par spectroscopie UV-visible.

Les titrages ont été effectués par spectroscopie de fluorescence dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v) contenant la molécule fluorescente à étudier. La concentration en molécules est maintenue constante à $2.5 \cdot 10^{-5}$ M et la solution en ions métalliques à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-4}$ M est ajoutée par incréments de 25 μl (40 ajouts) à la solution en molécules contenue dans la cellule d'analyse. La molécule fluorescente a été solubilisée dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v) (typiquement 50 mL ont été préparés). 10 mL de cette solution sont utilisés comme échantillon en molécules fluorescentes et les 40 mL de la solution restante en molécules sont utilisés pour solubiliser un échantillon en ions métalliques afin de maintenir constante la concentration en molécules au cours du titrage. Après chaque ajout, un spectre d'émission de fluorescence est enregistré. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à une longueur d'onde d'excitation déterminée par spectroscopie UV-visible propre à chaque molécule fluorescente étudiée (387 nm, 391 nm, 398 nm ou 399 nm). Les courbes de titrage ont été établies par la mise en graphique en reportant l'intensité de fluorescence pour une longueur d'onde bien spécifique en fonction de la concentration en ions métalliques.

3.4.3. Détermination du mode de stœchiométrie par analyse Job plot

Le mode de stœchiométrie des complexes formés entre molécules fluorescentes et ion métallique à doser des senseurs fluorescents ont été déterminés de la façon suivante. Deux solutions mères sont préparées, une solution X contenant la molécule à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v) et une solution Y de même concentration que la solution X contenant l'ion Hg²⁺ dans le même solvant. Ensuite, des cellules adaptées pour la spectroscopie de fluorescence sont remplies avec les solutions X et Y avec les ratios volumiques suivants (maximum volume 2 mL) : 0:2, 0.2:1.8, 0.4:1.6, 0.6:1.4, 0.8:1.2, 1:1, 1.2:0.8, 1.4:0.6, 1.6:0.4, 1.8:0.2, 2:0. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à une longueur d'onde d'excitation déterminée par spectroscopie UV-visible propre à chaque molécule fluorescente étudiée (399 nm pour la molécule 17 et 391 nm pour la molécule 18).

3.4.4. Etude de la cinétique de complexation et de la photostabilité du fluoroionophore 18

L'étude de la cinétique de complexation de la molécule 18 a été réalisée de la manière suivante : des spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 391 nm toutes les minutes pendant 20 minutes. Pour ce test, 1 équivalent d'une solution $2.5 \cdot 10^{-5}$ M en ions Hg²⁺ a été ajouté à 1 équivalent d'une solution $2.5 \cdot 10^{-5}$ M de la molécule 18, ce qui devrait correspondre à un mode de liaison 1:1, c'est-à-dire à un rapport $[\text{molécule}]/[\text{molécule}] + [\text{ion Hg}^{2+}] = 0.5$. L'étude de la photostabilité de la molécule 18, a été réalisée comme suit : des spectres d'émission de fluorescence d'une solution $2.5 \cdot 10^{-5}$ M de la molécule 18 ont été enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 391 nm toutes les minutes pendant 60 minutes.

3.4.5. Etude de l'intensité de fluorescence de la molécule sonde fluorescente 18 en fonction du pH

Une étude de l'intensité de fluorescence de la molécule fluorescente en fonction du pH a été menée afin d'évaluer l'impact de la valeur du pH du milieu d'analyse sur les propriétés photophysiques de la molécule sonde fluorescent. En effet, il se Les propriétés de fluorescence de la molécule sonde fluorescente 18 en fonction du pH ont été étudiées par spectroscopie de

fluorescence dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v) contenant la molécule fluorescente 18 et ajusté à différentes valeurs de pH soit via l'ajout d'acide trifluoroacétique (TFA) pour obtenir un milieu acide ou soit par l'ajout de triéthylamine (NEt₃) pour un milieu basique. La concentration en molécules a été fixée à $2.5 \cdot 10^{-5}$ M et les solutions de TFA ou de NEt₃ sont ajoutées par incréments de quelques μ l à l'aide d'une micropipette à la solution en molécules contenue dans la cellule d'analyse. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de 391 nm.

3.5. Synthèse et méthodes de caractérisation de matériaux mésoporeux organisés de type CMI-1, SBA-15 et SBA-16

Après la synthèse, la caractérisation et les tests des différentes molécules sondes fluorescentes, la synthèse des supports mésoporeux, permettant l'immobilisation de la molécule fluorescente en leur sein, a été réalisée. De manière générale, la synthèse d'un matériau mésoporeux conventionnel suppose la préparation d'une solution micellaire de surfactant autour de laquelle polymérise une source de silice menant à la formation d'un gel hybride surfactant-silice. Finalement, le matériau poreux est obtenu après extraction des micelles de surfactants par solvant via l'appareil Soxhlet et, puis, par calcination à 550°C sous air (Figure 3.12).

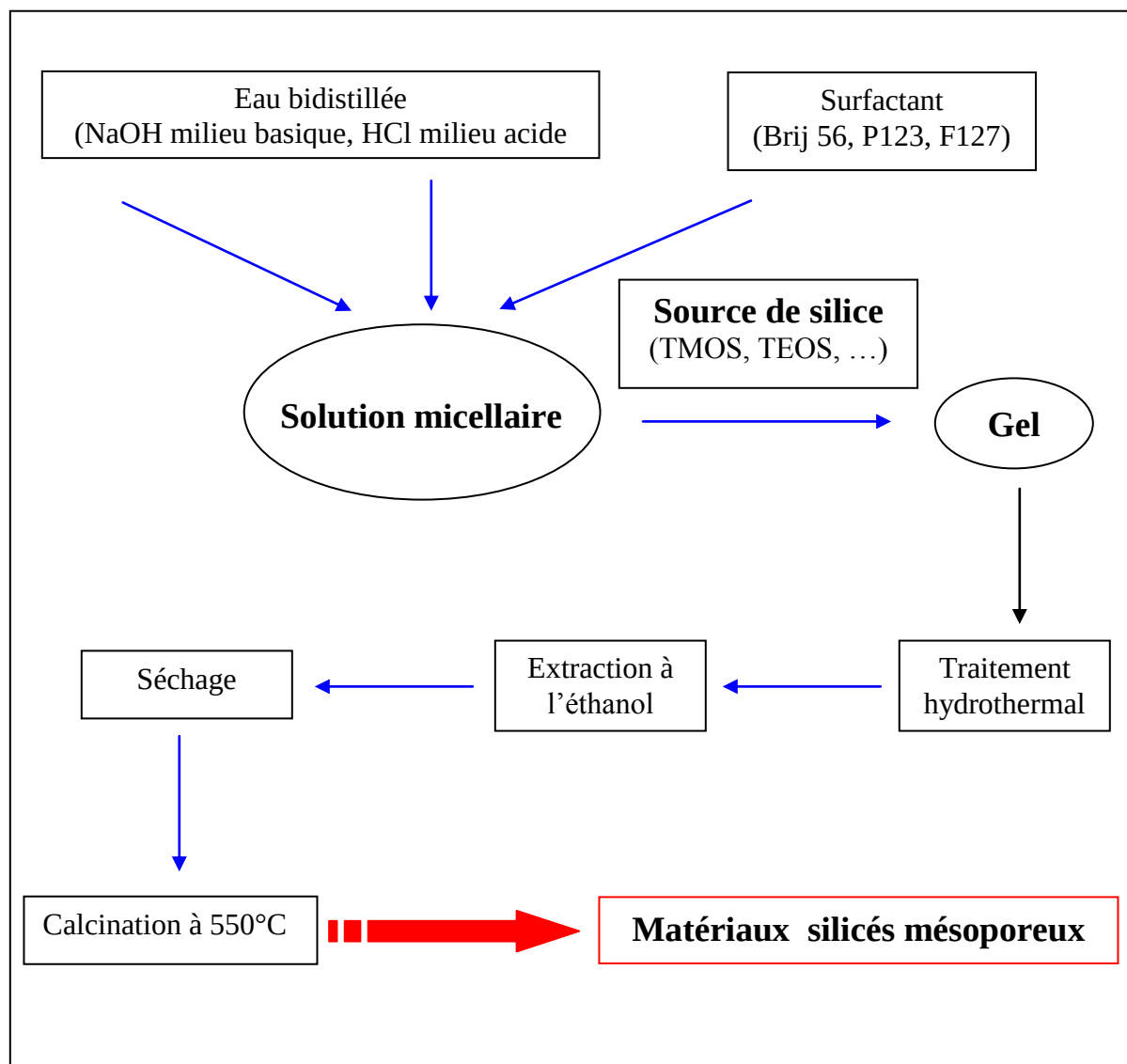


Figure 3.12 : Protocole de synthèse de matériaux mésoporeux conventionnels.

3.5.1. Synthèses des matériaux silicés mésoporeux

Des matériaux silicés mésoporeux du type CMI-1, SBA-15 et SBA-16 ont été synthétisés en vue d'être utilisés en tant que support pour l'immobilisation de la molécule sonde fluorescente. Ces trois sortes de matrices poreuses affichent toutes les propriétés requises pour jouer le rôle de matrice hôte idéale pour l'immobilisation de la molécule fluorescente. De fait, ces matériaux chimiquement inertes et transparents dans le domaine du visible présentent des surfaces spécifiques accessibles et volume poreux importants ainsi qu'une taille de pores adaptée, homogène et modulable. Ces premières caractéristiques

permettront d'immobiliser un grand nombre de molécules (tout en évitant la formation d'agrégats) lesquelles pourront recevoir l'entièreté du rayonnement lumineux une fois piégées dans le système poreux. Ces matériaux se caractérisent également par un haut degré d'organisation de leur structure (structure hexagonale bidimensionnelle pour les matériaux CMI-1 et SBA-15 et structure cubique tridimensionnelle pour le matériau SBA-16) ce qui permettra, d'une part, d'immobiliser les molécules dans un environnement chimique et géométrique identique et, d'autre part, de faciliter la diffusion des ions Hg^{2+} et molécules fluorescentes.

Selon les conditions de synthèse (température et durée du traitement hydrothermal, nature du surfactant, pH, rapport des concentrations en surfactant et en source de silice, l'ajout d'agents gonflants, ...), des matériaux possédant des propriétés différentes peuvent être obtenus.

3.5.1.1. Synthèse d'un matériau CMI-1¹⁶³

À noter que le protocole opératoire décrit ci-dessous permet la production de matériaux CMI-1 à l'échelle du gramme (~ 1 g), ce qui représente une quantité en matériau insuffisante lorsqu'on sait qu'une batterie de tests doivent être exécutés sur un même matériau possédant des propriétés identiques afin d'éviter toutes influences sur la conception des nanosenseurs. Face à cette contrainte, nous nous sommes attelés à synthétiser des matériaux CMI-1 à plus grande échelle (~ 10 g) dont le protocole de synthèse reste totalement identique à l'exception près que les quantités de chaque réactif sont multipliées par un facteur proportionnel.

Le surfactant utilisé lors de la synthèse de matériaux CMI-1 est un surfactant non-ionique de type décaoxyéthylène cétyléther ($\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}$) dont le nom commercial est le *Brij 56*®.

Le protocole de synthèse des matériaux CMI-1 conventionnels (Figure 3.12) implique la préparation d'une solution micellaire par dissolution progressive (étalée sur une durée de 3 heures à une vitesse d'agitation de 300 rpm) du surfactant $\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}$ (6.67 g) (10 % pds) dans 60 ml d'eau bidistillée portée à 70°C et ajustée à pH 2 ou 10 par l'ajout respectivement de

¹⁶³ J. L. Blin, A. Léonard, B. L. Su, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3542-3553.

H₂SO₄ ou de NaOH. Après solubilisation totale du surfactant, la solution micellaire est laissée sous agitation (200 rpm) pendant 20 heures afin d'améliorer son homogénéité. Ensuite, la source de silice, le tétraméthoxysilane (TMOS) (2.98 g), est ajoutée goutte à goutte à la solution. Dès ce moment, se produit une réaction de polycondensation menant à la formation d'un gel de silice. Après 1 heure, le gel obtenu est versé dans une gaine en téflon, laquelle est scellée dans un autoclave dans le but de poursuivre la formation des parois et favoriser l'arrangement hexagonal de ses canaux. La solution subit alors un traitement hydrothermal, typiquement 24 heures à 80°C. Cependant, la température et la durée du traitement hydrothermal, paramètres de synthèse ayant un effet marqué sur les propriétés du matériau obtenu, dépendront des souhaits de l'expérimentateur. Le gel obtenu après traitement est, ensuite, extrait à l'éthanol à l'aide d'un appareillage Soxhlet pendant 30 heures. Le produit obtenu est séché dans un four à 80°C pendant 24 heures et, ensuite, calciné 12 heures sous azote, puis 6 heures sous oxygène à 550°C dans le but d'éliminer le surfactant restant après extraction au solvant (EtOH).

3.5.1.2. Synthèse d'un matériau SBA-15

Typiquement, les matériaux mésoporeux SBA-15 sont synthétisés suivant le protocole expérimental décrit dans la littérature par Stucky¹⁶⁴ et ses collaborateurs ou encore par Wang¹⁶⁵ et qui implique la dissolution progressive durant 3 heures (300 rpm) de 12.0 g de copolymère triblock P123 (OE₂₀-OP₇₀-OE₂₀) dans 312 ml d'eau bidistillée acidifiée avec 60 ml d'HCl (37 % pds) chauffée à 40°C. Après ajout du surfactant et dissolution complète de ce dernier, la solution micellaire est agitée pendant 20 heures à une vitesse de 300 rpm et maintenue à une température de 40°C. Ensuite, est ajoutée rapidement la source de silice, le tétraéthoxysilane (TEOS) (25.6 g) sous agitation vigoureuse (500 rpm). Après ajout du TEOS, la solution est maintenue sous forte agitation (500 rpm) pendant 10 minutes. Une fois ces 10 minutes écoulées, le gel formé est maintenu à 40°C sous agitation modérée (150 rpm) pendant 24 heures. Le flacon en polypropylène, dans lequel s'est déroulé la synthèse, est ensuite fermé et placé dans un four à 100°C pendant 48 heures afin de subir un traitement hydrothermal. Le gel est alors filtré et lavé avec 300 ml d'eau bidistillée puis extrait avec un appareillage

¹⁶⁴ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552.

¹⁶⁵ Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today*, **2001**, 68, 3-9.

Soxhlet pendant 30 heures à l'éthanol. Après extraction, le gel est séché pendant 24 heures dans un four chauffé à 80°C puis calciné à 550°C sous azote pendant 12 heures et, ensuite, 6 heures sous oxygène afin d'extraire le surfactant résiduel encore présent après extraction à l'EtOH.

3.5.1.3. Synthèse d'un matériau SBA-16

Dans l'optique de synthétiser un matériau SBA-16 aux propriétés requises, deux protocoles opératoires classiques ont été examinés. Ces protocoles exposés dans la littérature restent relativement similaires excepté l'ajout d'un co-surfactant, dans le cas du deuxième mode opératoire décrit par Gobin et al.

Décrite dans la littérature par Kleitz et al.¹⁶⁶, la synthèse classique d'un matériau SBA-16 suppose la dissolution à 45°C et à une vitesse d'agitation de 300 rpm de 5.00 g de Pluronique F127 (OE₁₀₆-OP₇₀-OE₁₀₆) dans 270 ml d'eau bidistillée et 10.5 g d'HCl concentré (37 % pds). Après ajout du surfactant F127, la solution est agitée durant 1 heure à 45°C. Ensuite, à ce mélange, sont ajoutés rapidement 24.0 g de TEOS sous forte agitation (500 rpm) à 45°C. Après ajout du TEOS, la solution est maintenue sous agitation importante (500 rpm) pendant 15 minutes. Une fois ce temps écoulé, le gel formé est maintenu à 45°C sous agitation modérée (200 rpm) pendant 24 heures à 45°C. Finalement, le flacon en polypropylène, dans lequel s'est déroulé la synthèse, est ensuite fermé et placé dans un four à 100°C pendant 24 heures afin de subir un traitement hydrothermal. Le gel est alors filtré, séché à 100°C pendant 24 heures puis extrait avec un appareillage Soxhlet pendant 30 heures à l'éthanol. Après extraction, le gel est séché pendant 24 heures dans un four à 80°C puis calciné à 550°C durant 12 heures sous azote puis 6 heures sous oxygène afin d'éliminer le faible pourcentage de surfactant restant encore présent après extraction à l'EtOH.

Le second protocole examiné pour la synthèse d'un matériau SBA-16 est décrit par Gobin et al.¹⁶⁷. Celui-ci implique la solubilisation de 3.00 g de Pluronique F127 sous agitation (300 rpm) dans une solution contenant 144 g d'eau bidistillée et 5.94 g d'HCl concentré (37 %

¹⁶⁶ F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I.-S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 14296-14300.

¹⁶⁷ O. C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 3053-3058.

pds) portée à 45°C. Une fois le surfactant F127 complètement dissous, 9.00 g de co-surfactant, le butanol, sont ajoutés au mélange. Après 1 heure d'agitation, 14.2 g de TEOS sont additionnés rapidement sous forte agitation (500 rpm) à la solution micellaire. Lorsque le TEOS est totalement ajouté, la solution est maintenue à agitation importante (500 rpm) durant 15 minutes. Le gel formé est, ensuite, maintenu sous agitation modérée (200 rpm) pendant 24 heures à 45°C. Le flacon en polypropylène, dans lequel s'est déroulé la synthèse, est finalement fermé et placé dans un four à 100°C pendant 48 heures. Après ce traitement hydrothermal, le gel formé est filtré, séché pendant 48 heures dans un four placé à 100°C puis extrait pendant 30 heures à l'éthanol. Après extraction, le gel est séché pendant 24 heures dans un four chauffé à 80°C puis calciné à 550°C durant 12 heures sous azote puis 6 heures sous oxygène afin d'enlever le surfactant encore présent.

3.5.2. Fonctionnalisation de matériaux SBA-15^{168,169}

Des matériaux mésoporeux à base de silice du type SBA-15 ont été fonctionnalisés en vue de greffer de manière covalente la molécule sonde fluorescente sur le support poreux et ainsi éviter tout taux de fuite de la molécule hors du support lors de la remise du nanosenseur en solution. Via ce procédé de fonctionnalisation des surfaces du matériau, nous espérons également renforcer les interactions entre la molécule fluorescente et le matériau lorsque la molécule y est immobilisée par la technique d'imprégnation directe (adsorption physique).

Dans un premier temps, le protocole de fonctionnalisation recourt à une étape de dégazage du matériau poreux à 150°C durant 15 heures afin d'éliminer l'eau physisorbée à la surface et, ainsi, libérer les groupements silanols pour qu'ils puissent réagir efficacement avec l'agent fonctionnalisant. Dans un bicol placé sous atmosphère inerte, sont mis en suspension 0.250 g de matériau SBA-15 dégazé dans 10 ml de toluène anhydre. Ensuite, X mmoles d'agent sylilant à savoir le (3-aminopropyl)triméthoxysilane commercialisé chez Sigma-Aldrich sont ajoutées goutte à goutte via une seringue où $X = 0.1$ mmoles, 0.2 mmoles, 0.4 mmoles, 0.6 mmoles, 0.8 mmoles, 1 mmole, 2 mmoles, 5 mmoles, 10 mmoles, 15 mmoles, 20 mmoles et 30 mmoles. Après ajout de la source de silice fonctionnalisante, le milieu réactionnel est porté durant 3 heures à reflux (130°C). Le matériau fonctionnalisé est alors

¹⁶⁸ A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 749-751.

¹⁶⁹ D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 329-344.

filtré et lavé successivement avec du toluène, de l'éthanol et de l'eau distillée. Un dernier rinçage en utilisant un mélange $\text{Et}_2\text{O}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) est pratiqué sur un appareillage du type Soxhlet pendant 16 heures. Finalement, le matériau final fonctionnalisé est obtenu après séchage dans un four placé à 60°C. Ce type de protocole opératoire a également été appliqué sur des procédés de fonctionnalisation à plus grande échelle.

3.5.3. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente 18 dans des matériaux SBA-15 et SBA-16

Deux méthodes différentes pour immobiliser par imprégnation directe la molécule sonde fluorescente au sein du support mésoporeux ont été considérées et sont décrites ci-dessous aux points 3.5.4.1 et 3.5.4.2. Soulignons dès à présent que ces immobilisations ont été accomplies avec le senseur fluorescent **18**, lequel s'est révélé être le plus sensible à l'ion Hg^{2+} au terme de l'étude des propriétés photophysiques réalisée sur les divers fluoroionophores qui, par ailleurs, n'ont jamais été synthétisés à notre connaissance excepté pour deux d'entre eux.

3.5.3.1. Immobilisation par imprégnation directe

Comme lors du procédé de fonctionnalisation, les matériaux mésoporeux SBA-15, les matériaux SBA-15 fonctionnalisés et les matériaux SBA-16 ont été soumis à une étape de dégazage à 150°C durant 15 heures afin de libérer les groupements silanols en interaction avec des molécules d'eau ou impuretés et, de cette manière, favoriser les interactions entre le support poreux et le senseur fluorescent à immobiliser. La vitesse d'agitation de la solution d'imprégnation et du matériau mis en suspension dans cette même solution a été maintenue constante à 450 rpm quel que soit le procédé d'immobilisation utilisé.

3.5.3.1.1. Immobilisation dans des matériaux SBA-15 conventionnels

De façon générale, le protocole d'immobilisation suppose la dispersion dans un ballon de réaction traditionnel de 0.100 g de matériau poreux dans 5 ml d'une concentration établie en molécules sondes qui sont au préalable solubilisées dans un solvant à déterminer. La suspension matériau/senseur est agitée durant X heures à température ambiante. L'influence du solvant, du temps d'imprégnation, de la concentration en molécules à imprégner, de la taille

de pores du matériau poreux a fait l'objet d'une étude systématique pour cette partie. Le matériau imprégné est recueilli par filtration puis séché dans un four placé à une température adéquate permettant l'évaporation du solvant utilisé pour l'imprégnation.

3.5.3.1.2. Immobilisation dans des matériaux SBA-15 fonctionnalisés

Le protocole d'immobilisation est semblable à celui envisagé ci-dessus (point 3.5.3.1.1) excepté que dans le cas présent, l'imprégnation directe est réalisée sur des matrices SBA-15 fonctionnalisées du type amino-modifiée issues du procédé opératoire décrit au point 3.4.3.

3.5.3.1.3. Immobilisation dans un matériau SBA-16 conventionnel

Le protocole d'immobilisation est identique à celui exposé au point 3.5.3.1.1 au protocole à l'exception près que le support mésoporeux est du type SBA-16.

3.5.3.2. Immobilisation par sédimentation dans un SBA-15 conventionnel

L'immobilisation par sédimentation également envisagée dans le cadre de ce travail n'est qu'une variante de l'immobilisation par imprégnation directe. Elle implique la mise en suspension de 0.100 g de matériau SBA-15 dans 5 ml de CH_2Cl_2 contenant la molécule sonde à immobiliser. La suspension matériau/senseur est, ensuite, centrifugée à 4500 rpm durant X minutes. Finalement, le culot récupéré après extraction du surnageant est séché dans un four à 60°C.

3.5.4. Méthodes de caractérisation des matériaux silicés mésoporeux et des matériaux silicés fonctionnalisés

3.5.4.1. Caractérisation texturale de ces matériaux

Les propriétés texturales des matériaux ont été déterminées par la technique d'adsorption-désorption d'azote (Annexe A.1). Cette méthode se base sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, d'où l'acronyme BET, qui décrit l'adsorption de molécules de gaz (typiquement de l'azote) menant à la formation de multicouches à l'intérieur des pores du

matériau. Cette technique d'analyse a permis d'évaluer la surface spécifique et le volume poreux des matériaux mésoporeux. La valeur de la taille de pores a , quant à elle, été estimée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH). La technique d'adsorption-désorption d'azote requiert, au préalable, un traitement de 15 heures à 250°C du matériau sous vide afin d'éliminer l'eau et les impuretés physisorbées à la surface du support. Les matériaux fonctionnalisés avec des chaînes aminopropyles et imprégnés de molécules sondes fluorescentes (entendons par là, les matériaux non-fonctionnalisés imprégnés et les matériaux fonctionnalisés imprégnés) ont, quant à eux, été dégazés à 60°C pour éviter toute dégradation potentielle des groupements fonctionnels et molécules fluorescentes. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (BET) ont été enregistrées sur un appareil de type *Tristar 3000 Micromeritics*.

3.5.4.2. Caractérisation structurale

Les matériaux ont été caractérisés structuralement par microscopie électronique à transmission (MET). Cette dernière permet de visualiser directement l'organisation des canaux, qui pour un matériau de type CMI-1 ou SBA-15 se traduit par un arrangement hexagonal des canaux en « nid d'abeille » et cubique pour un SBA-16 observables lors de la prise de vue d'une coupe transversale ou par l'observation de canaux rectilignes parallèles lors d'une coupe longitudinale. La microscopie électronique à transmission a été réalisée sur un microscope *Philips Tecnai 10* dont la tension accélératrice peut atteindre 100 kV et muni d'un filament en tungstène (W) ou en hexaborure de lanthane (LaB₆). Les échantillons analysés ont été, tout d'abord, coulés dans une résine époxy qui polymérise dans un four placé à une température de 60°C et ont, ensuite, été découpés en très fines tranches de quelques dizaines de nanomètres (épaisseur moyenne de 100 nm) à l'aide d'un ultramicrotome avec un couteau en diamant, pour finalement déposer ces dernières sur des grilles métalliques.

La diffraction de rayons X (DRX) à bas angles a également été employée afin d'obtenir une vue d'ensemble au niveau de l'arrangement des canaux des matériaux synthétisés ainsi que pour l'identification de leur phase structurale respective. Les diffractogrammes de rayons X obtenus à bas angles ont été collectés sur un diffractomètre *Panalytical BEO 2582* en utilisant la raie $K\alpha$ du Cuivre (1.54178 Å) comme source de rayons X.

3.5.4.3. Caractérisation morphologique

Les caractérisations morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) qui permet la visualisation directe des morphologies des matériaux. À titre indicatif, un matériau tel le CMI-1 pourra présenter des morphologies différentes selon les conditions de synthèse qui peuvent être sphériques, gyroïdales, en forme de donuts, toroïdales ou sous forme de vers. Cette technique qui nous renseigne également sur la taille des particules, consiste à envoyer un faisceau d'électrons, accélérés par une différence de potentiel, qui balaie l'échantillon. Les échantillons ont été, préalablement, métallisés par une fine pellicule d'or de 20 à 30 nm d'épaisseur, dans un plasma d'argon. Les clichés ont été pris au service de microscopie de UNamur sur un microscope *Philips XL20* ou sur un microscope *JEOL 7500F*. D'autres micrographies ont aussi été prises en parallèle au *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing* à l'université de technologie à Wuhan (Chine) sur un microscope du type Hitachi S-4800.

3.5.4.4. Résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si

Finalement, la distribution respective de silanols vicinaux, géminés et de siloxanes contenue dans les supports mésoporeux a été déterminée grâce à la résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si , enregistré à l'angle magique sur un appareillage de marque *Bruker Avance 500*.

3.5.4.5. Spectroscopie infrarouge

De par les vibrations caractéristiques de chaque liaison, la nature chimique des liaisons présentes dans les matrices mésoporeuses a pu être déterminée par l'acquisition de spectres infrarouges enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} sur un appareil de type *Perkin Elmer Spectrum 2000* via la préparation au préalable de pastilles solides composées de $\sim 3\%$ de matériau à analyser et $\sim 97\%$ de KBr.

3.5.4.6. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique pratiquée sur les matrices silicées mésoporeuses fonctionnalisées (organomodifiées) ainsi que sur les matériaux imprégnés de molécules sondes

fluorescentes à l'ion Hg^{2+} a permis de déterminer respectivement la quantité d'agent fonctionnalisant greffé sur les surfaces de la matrice et la quantité de molécules sondes présentes au sein du matériau. En pratique, le matériau à analyser est soumis à une montée en température de 2°C/minute sur une échelle de température allant de 20 à 650°C sous un flux d'air. Ce type d'analyse a été exécuté sur un appareillage du type *TG-DSC 111 Setaram* et nécessite la réalisation d'un blanc, c'est-à-dire, un matériau non-fonctionnalisé ou non-imprégné de molécules afin de quantifier avec exactitude la présence de greffons ou de molécules introduits au sein du support mésoporeux.

Chapitre 4

Synthèse, caractérisation et tests des
molécules sondes fluorescentes

4. VERS LA CONCEPTION DE NOUVELLES MOLECULES SONDES FLUORESCENTES POUR LA DETECTION DES IONS Hg^{2+}

La première partie de ce travail a été consacrée aux synthèses, caractérisations mais particulièrement à l'étude des molécules sondes fluorescentes (fluoroionophores) considérées pour le dosage des ions Hg^{2+} . Les protocoles de synthèse et les informations spectrales de ces molécules étant décrits au chapitre 3, seront, dès lors, présentés essentiellement dans ce chapitre les tests réalisés sur ces fluoroionophores notamment au niveau de leur sensibilité et sélectivité. Toutefois, sur base des informations spectrales des différentes molécules synthétisées et présentées au chapitre 3, nous tenterons de prouver que les synthèses de ces molécules fluorescentes, jamais synthétisés à notre connaissance à l'exception de deux d'entre eux, ont été menées avec succès.

Dans le souci de faciliter sa lecture et sa compréhension, ce chapitre dédié aux molécules fluorescentes envisagées pour le dosage des ions Hg^{2+} sera scindé principalement en trois parties qui sont respectivement : choix des molécules sondes fluorescentes, modification de l'ionophore et modification du fluorophore de la molécule fluorescente.

4.1. Choix des molécules sondes fluorescentes

Parmi les différents types de sondes fluorescentes recensés dans la littérature, les fluoroionophores espacés semblent être les plus porteurs d'innovation et les plus prisés pour la détection sensible et sélective d'ions métalliques. De fait, ce type de sonde fluorescente basée sur de la chimie supramoléculaire et de la chimie de coordination a l'avantage de posséder une plus grande souplesse moléculaire, due à la présence d'un espaceur qui découple électroniquement l'ionophore du fluorophore, ce qui permet une meilleure adaptation à la géométrie du complexe exigée par l'ion métallique complexé. Dans ce type de structure, l'ionophore (entité complexante), a pour fonction de reconnaître et de complexer sensiblement et sélectivement l'ion Hg^{2+} et le fluorophore (entité fluorescente) de recevoir et de convertir le signal de complexation de l'ion par l'entité complexante en un signal optique exprimé par la modification de ses propriétés photophysiques. De par la modification des propriétés photophysiques du fluorophore, différents phénomènes photoinduits peuvent être observés, à savoir un transfert d'électron

ou de charge photoinduits, un transfert d'énergie ou encore la formation ou disparition d'excimères ou d'exciplexes. Ces phénomènes photoinduits dépendront de la structure moléculaire du fluoroionophore considéré.

Un autre avantage sans conteste des fluoroionophores espacés provient de la non conjugaison électronique entre la partie complexante et fluorescente, ce qui permet de modifier les propriétés chimiques de l'ionophore sans altérer les propriétés photophysiques du fluorophore.

Cependant, à l'heure actuelle, il existe peu de fluoroinophores espacés sensibles et sélectifs à l'ion Hg^{2+} disponibles.⁷⁸ Par conséquent, il est indispensable d'optimiser au maximum ces trois parties : le fluorophore, l'ionophore et l'espaceur.

➤ Fluorophore :

Il devra, en outre, exhiber un rendement quantique de fluorescence Φ_f (qui se définit par l'efficacité relative qu'une molécule se désexcite de manière radiative, c'est-à-dire, par émission de fluorescence par rapport aux processus non-radiatifs ; autrement dit, le rendement quantique de fluorescence équivaut au nombre de photons émis/nombre de photons absorbés) élevé après complexation de l'ion métallique mais, également, être partiellement ou totalement soluble en milieu aqueux en vue d'applications environnementales, à savoir la détection des ions Hg^{2+} dans l'eau (rivière, lac, mer, nappe phréatique, ...). La modification des propriétés photophysiques du fluorophore due à la complexation de l'ion métallique Hg^{2+} devra se traduire de préférence par l'apparition d'un phénomène photoinduit du type transfert électronique photoinduit (PET) lequel peut mener à d'intenses variations d'intensité d'émission de fluorescence après complexation de l'ion. De fait, le phénomène photoinduit observé ainsi que la nature de l'entité fluorescente influencent les propriétés photophysiques liées à la complexation.

➤ Ionophore :

L'ionophore devra, d'une part, tout comme le fluorophore être partiellement ou totalement soluble en milieu aqueux et, d'autre part, reconnaître et complexer sensiblement et sélectivement l'ion Hg^{2+} , lequel est considéré comme étant un acide mou selon la théorie de Pearson introduite dans les années 1960 ou encore dénommée théorie HSAB (Hard and

Soft Acids and Bases).¹⁷⁰⁻¹⁷² En effet, sur base de résultats expérimentaux, Pearson a introduit le concept de dureté et mollesse et, de ce fait, les acides et les bases de Lewis ont été classés en deux catégories : dur ou mou. Ainsi, les acides durs sont de petite taille, hautement chargés et ne possèdent pas de doublets non liants sur leur couche de valence. Les acides mous, eux, sont de grande taille, facilement polarisables et peu électronégatifs. Les bases dures se caractérisent par une électronégativité forte, une faible polarisabilité et sont difficiles à oxyder. Une base présentant des propriétés inverses est dite molle. En conséquence, comme le stipule cette théorie, les interactions entre un acide mou, tel que l'ion Hg^{2+} , et une base molle comme le soufre sont favorisées au détriment des interactions dur-mou et mènent à la formation de complexes stables. Par conséquent, la partie chélatante sera enrichie en base molle de Lewis du type soufre et sélénium. De façon générale, le type d'atomes donneurs et la géométrie du ligand libre conditionnent les propriétés de complexation. Selon la classification établie dans le domaine des fluoroionophores et exposée au chapitre 1 au point 1.5, les ionophores considérés et synthétisés dans le cadre de cette thèse de doctorat seront tous du type podand.

➤ Espaceur :

L'espaceur devra éviter toutes interactions possibles entre l'ionophore et le fluorophore et, ainsi, permettre l'établissement d'un transfert électronique photoinduit rapide et efficace entre l'ionophore et le fluorophore.

La prise en considération et l'optimisation de ces trois entités distinctes devraient mener à la conception de fluoroionophores sensibles et sélectifs à l'ion Hg^{2+} . D'autres contraintes notamment liées au milieu d'analyse telles que la nature du solvant, le pH, la force ionique, la présence d'ions métalliques capables d'interférer avec l'ion Hg^{2+} , le domaine de concentration, la température, ... doivent également être pris en compte. Finalement, la faisabilité en termes de synthèse et de rendement est également un facteur clé à examiner.

¹⁷⁰ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533-3539.

¹⁷¹ D. Datta, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2797-2800.

¹⁷² Chimie inorganique, J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, De Boeck Université, Bruxelles, **1996**.

Sur base de ces critères de sélection, différents travaux ont déjà été accomplis au sein du laboratoire CMI par des chercheurs qui ont utilisé comme molécule sonde fluorescente la N méthyl-N-9-(méthylanthracène)-N'-benzoylthiourée pour le dosage des

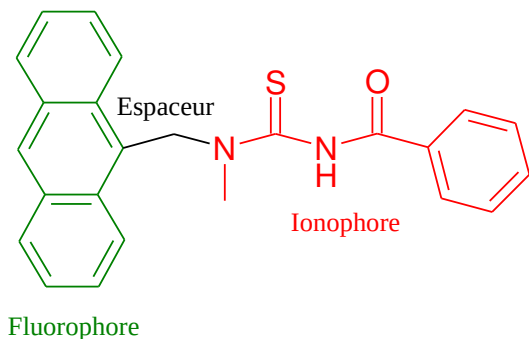


Figure 4.1 : Structure moléculaire de la N-méthyl-N-9-(méthylanthracène)-N'-benzoylthiourée.

ions Hg^{2+} (Figure 4.1). Bien que cette molécule sonde fluorescente réponde linéairement par une augmentation de fluorescence à la présence des ions Hg^{2+} dans une large gamme de concentration (4 à 525 ppb), il se révèle être incapable de détecter en milieu aqueux sélectivement l'ion Hg^{2+} lorsque ce dernier est mis en présence d'ions pouvant interférer les mesures. De plus, cette molécule se caractérise par deux modes distincts de stœchiométrie 1:1 et 2:1 (fluoroionophore: ion Hg^{2+}) et est partiellement soluble dans l'eau.¹⁷³ C'est dans cette optique que nous avons focalisé nos efforts en vue de synthétiser une nouvelle molécule sonde fluorescente hautement sensible et sélective pour la détection des ions Hg^{2+} . Pour ce faire, des études portant sur des modifications structurales au niveau de l'ionophore mais également du fluorophore de la nouvelle molécule fluorescente du type fluoroionophore espacé (type II) scrutée dans le cadre de ce travail ont été entreprises. Notons que les ionophores ont été construits autour d'une amine tertiaire laquelle favorisera un mécanisme de réponse du type transfert électronique photoinduit (PET) inhibé lors de la complexation de l'ion.^{61,77,81,84,93-99} Afin d'éviter toutes interactions physiques entre le fluorophore et l'ionophore, ceux-ci seront séparés par un spacer méthylénique, permettant l'établissement d'un transfert électronique photoinduit rapide et efficace.^{174,175}

En vue d'accroître sa sensibilité et sélectivité, des modifications structurales ont été apportées à la molécule sonde, tant au niveau de la partie fluorescente que de la partie complexante, notamment en remplaçant la fluoescéine par l'anthracène et, en introduisant non plus des atomes de soufre mais bien, des atomes de sélénium ou encore de tellurium au sein de l'ionophore afin d'étudier la mollesse de l'atome chélatant sur la complexation de

¹⁷³ Thèse de doctorat, Noan Nivarlet, 2006.

¹⁷⁴ G. Das, P. K. Bhadraraj, M. B. Roy, S. Ghosh, S. J. *Photochem. Photobiol. A*, **2000**, 135, 7-11.

¹⁷⁵ J. E. Elbert, S. Paulsen, L. Robinson, S. Elzey, K. Klein, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 169, 9-19.

l'ion Hg^{2+} et, ainsi, concevoir une nouvelle molécule sonde la plus sensible et la plus sélective possible aux ions Hg^{2+} . Par ailleurs, ce choix dirigé sur le sélénium et le tellurium semble mûrement réfléchi et très judicieux puisqu'ils présentent tous deux un caractère mou plus prononcé que le soufre et, d'autre part, très peu voire aucun article scientifique (encore plus réaliste dans le cas du tellurium) ne traitent de l'utilisation de ces deux atomes chélatants mous pour la complexation des ions mercuriques. Afin de profiter d'un maximum de sensibilité et sélectivité, il sera essentiel que la complexation de l'ion Hg^{2+} par l'entité complexante mène à d'intenses variations de l'intensité de fluorescence.

4.2. Modification de l'ionophore

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la modification structurale de la partie chélatante en vue de concevoir l'ionophore le plus sensible et le plus sélectif possible à l'ion Hg^{2+} dont les différentes modifications structurales apportées sont illustrées à la Figure 4.2. Dans cette optique, deux critères ont été pris en considération qui sont l'atome donneur qui doit complexer sensiblement et sélectivement l'ion Hg^{2+} mais

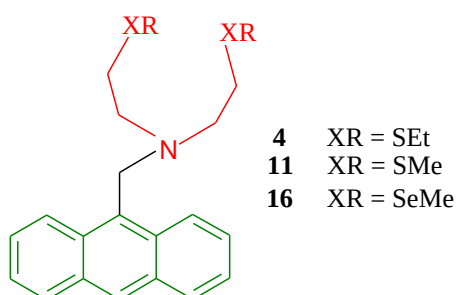


Figure 4.2 : Structures moléculaires de fluoroionophores suite aux modifications structurales de l'ionophore.

également le groupement alkyle lié à cet atome. Dans ce contexte, deux atomes mous (bases molles) tels que le soufre et le sélénium ont été sélectionnés. En effet, il est bien connu que le soufre possède une affinité importante envers l'ion Hg^{2+} , considéré comme acide mou par la théorie HSAB.¹⁷⁶⁻¹⁷⁹ Afin d'observer une potentielle augmentation de la sensibilité et de la sélectivité de l'entité complexante, nous avons envisagé le sélénium, base plus

molle que le soufre. De plus, l'utilisation de l'atome de sélénium en tant qu'atome chélatant à l'ion Hg^{2+} reste à ce jour très peu explorée et trop rarement envisagée.¹⁸⁰⁻¹⁸⁴

¹⁷⁶ N. A. Bell, T. N. Brantson, W. Clegg, L. Parker, E. S. Raper, C. Sammon, C. P. Constable, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 319, 130-136.

¹⁷⁷ M. Kubicki, S. K. Hadjikakou, M. N. Xanthopoulou, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2179-2185.

¹⁷⁸ H. J. Nam, H.-J. Lee, D.-Y. Noh, *Polyhedron*, **2004**, 23, 115-123.

¹⁷⁹ E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5910-5918.

¹⁸⁰ J. Chen, Y. Gao, Z. Xu, G. Wu, Y. Chen, C. Zhu, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 577, 77-84.

¹⁸¹ Y. J. Lee, D. Seo, J. Y. Kwon, G. Son, M. S. Park, Y.-H. Choi, J. H. Soh, H. N. Lee, K. D. Lee, J. Yoon, J. *Tetrahedron*, **2006**, 62, 12340-12344.

¹⁸² C. Bulato, V. Bosello, F. Ursini, M. Maiorino, *Free Radical Biol. Med.*, **2007**, 42, 118-123.

Comme exposé précédemment, le groupement alkyle lié à l'atome complexant a également été modifié afin d'observer ou non un effet bénéfique lors de la complexation du cation métallique. À titre indicatif, des travaux de Yoneda et Suzuki ont montré qu'il était possible de réduire la toxicité du mercure en utilisant du sélénium menant à la formation d'un complexe Hg-Se au sein d'un plasma de protéines.¹⁸⁵ Par ailleurs, ils ont aussi étudié les interactions du mercure sur des sélénoprotéines par coadministration de sélénium. Au-delà du soufre et du sélénium, nous avons également sondé le tellure en tant qu'atome chélatant mais, à ce jour, seule la synthèse de la partie complexante a été entreprise. La réaction de couplage de cette nouvelle entité complexante à base de tellure sur l'anthracène doit encore faire l'objet d'optimisations. Dès lors, les premiers résultats obtenus pour la synthèse de cet ionophore telluré seront présentés ultérieurement au chapitre 7 dans le point consacré aux perspectives. Néanmoins, soulignons dès à présent, que l'atome de tellure a été considéré pour les mêmes arguments que le sélénium, à savoir un caractère mou fort prononcé et son utilisation pratiquement inexistante dans la littérature en vue de doser les ions Hg^{2+} .

4.2.1. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores 4, 11 et 16

La première étape portait sur les synthèses et les modifications des ionophores des molécules **4**, **11** et **16**. Les schémas réactionnels des parties chélatantes de **4**, **11** et **16**, sont repris en Figure 4.3.

¹⁸³ M. Maheshwari, S. Khan, J. D. Singh, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 4737-4741.

¹⁸⁴ B. Tang, B. Ding, K. Xu, L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 3147-3151.

¹⁸⁵ S. Yoneda, K. T. Suzuki, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1997**, 143, 274-280.

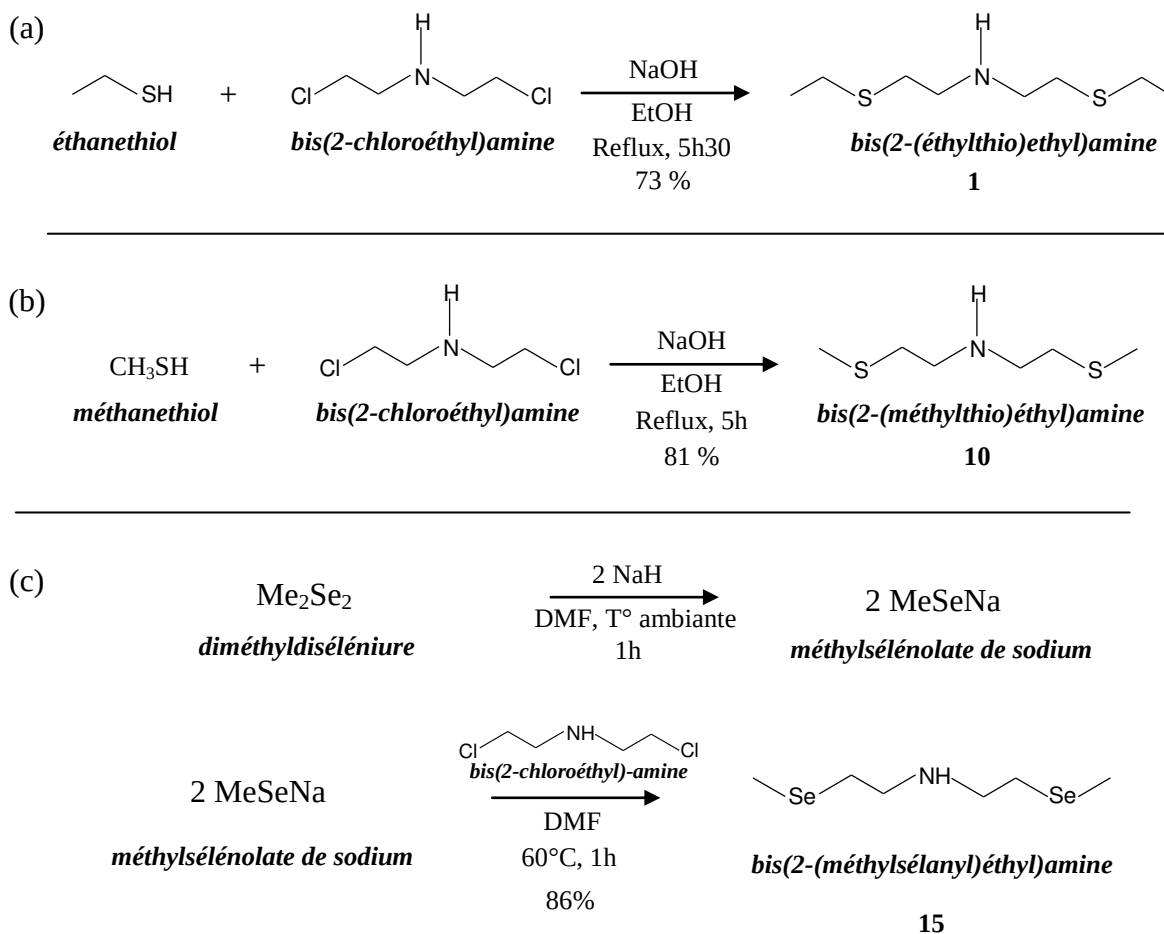


Figure 4.3 : Schéma de synthèse de l'ionophore **1** (a), **10** (b) et **15** (c) respectivement de **4**, **11** et **16**.

Les protocoles de synthèse de **1** et **10** impliquent, tout d'abord, la déprotonation en présence de NaOH respective de l'éthanethiol ou du méthanethiol devenu fortement nucléophile. Le thiolate ainsi formé va, ensuite, venir substituer les deux chlores de la bis(2-chloroéthyl)amine pour donner **1** et **10**. À titre d'indication, la bis(2-chloroéthyl)amine est, en réalité, un dérivé du gaz moutarde et peut dès lors provoquer de graves brûlures de la peau, des yeux et des muqueuses en cas de mauvaises manipulations.

La synthèse de **15**, quant à elle, est un peu plus compliquée puisqu'elle suppose dans un premier temps la formation du méthylsélénolate de sodium par réaction de NaH sur le diméthylsélénure. Le méthylsélénolate ainsi formé va substituer les deux atomes de chlore du réactif aminé pour produire **15**.

Une fois synthétisés avec succès, **1**, **10** et **15** ont été caractérisés par une multitude de techniques dont les informations sont détaillées au chapitre 3. De fait, les spectres RMN ¹H acquis attestent de la présence de nombreux protons présents dans chacune des

structures moléculaires de ces composés, en particulier, le proton lié à l'atome d'azote et les protons des groupements CH_2 et CH_3 des squelettes carbonés. La RMN ^{13}C nous a permis d'identifier la présence des divers carbones placés dans un environnement chimique différent. Les fréquences de vibrations collectées par spectroscopie infrarouge et caractéristiques des liaisons présentes dans ces molécules analysées témoignent de la présence de groupements CH_2 et CH_3 et de liaisons importantes telles que N-H et C-N, que l'on retrouve dans chacune des molécules étudiées, ce qui confortent les résultats obtenus par RMN ^1H et ^{13}C . Par spectrométrie de masse, nous avons pu identifier la présence de pics attribués aux ions moléculaires et d'autres pics correspondant à la défragmentation de dudit ion moléculaire. Finalement, les analyses élémentaires réalisées nous ont permis de déterminer précisément le pourcentage en poids des différents atomes présents dans les structures moléculaires et les résultats obtenus concordent, effectivement, avec ceux calculés théoriquement.

Ces caractérisations structurales confirment la réussite des synthèses de **1**, **10** et **15** puisque ces parties chélatantes présentent toutes les caractéristiques requises. Nous pouvions, dès lors, passer à la synthèse de la partie fluorescente, en l'occurrence, le 9-(bromométhyl)anthracène (**3**), dont le schéma de synthèse est rappelé en Figure 4.4.

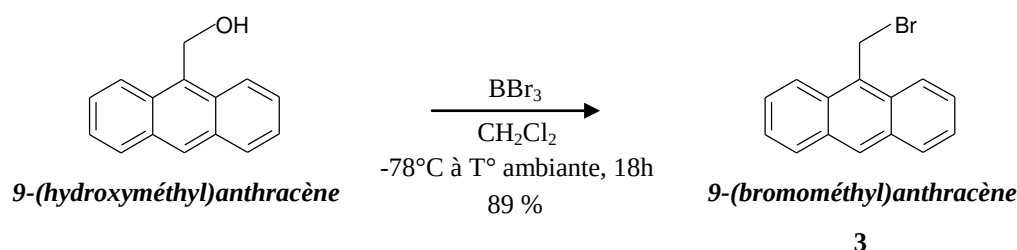


Figure 4.4 : Schéma de synthèse de **3**.

3 a été, aisément, préparé selon un mode opératoire décrit dans la littérature par réaction du tribromure de bore sur le 9-(hydroxyméthyl)anthracène. La synthèse de **3**, l'entité fluorescente des fluoroionophores **4**, **11** et **16** et obtenue à partir du 9-(hydroxyméthyl)anthracène, visait l'obtention d'un meilleur groupe partant afin de faciliter la substitution nucléophile de l'atome de brome, sur la partie fluorescente, par les amines secondaires des ionophores précédemment synthétisés.

La résonance magnétique nucléaire du proton nous a permis d'observer les protons aromatiques de l'anthracène ainsi que le pic de résonance des deux protons du groupement

CH₂, lié à l'atome de brome, attestant de la réussite de la synthèse du fluorophore. Comme auparavant, huit carbones situés dans des environnements chimiques différents et le carbone localisé entre l'anthracène et l'atome de brome ont été détectés par RMN ¹³C. Le spectre infrarouge de la molécule synthétisée a permis la visualisation des différentes fréquences de vibrations caractéristiques des liaisons présentes dans la molécule analysée notamment les élongations C-H aromatiques de l'anthracène. Sur le spectre de masse obtenu, nous avons pu remarquer la présence de deux pics intenses. Le premier pic, apparaissant à un rapport m/z de 271, est attribué à l'ion moléculaire et correspond bien à la masse moléculaire de **3** tandis que le second, observé pour un rapport m/z de 191, correspond à la fragmentation de l'ion moléculaire. Les pourcentages en poids respectifs des différents atomes présents dans la structure moléculaire de **3** ont pu être déterminés par une analyse élémentaire et les résultats acquis correspondent aux pourcentages déterminés théoriquement.

Sur base des résultats expérimentaux et théoriques, nous pouvons donc affirmer que la molécule synthétisée est bien, le 9-(bromométhyl)anthracène (**3**). Les divers ionophores et le fluorophore étant synthétisés et caractérisés avec succès, il ne nous restait plus qu'à mener à bien la dernière étape qui consistait à coupler ces deux parties entre elles dont le schéma de synthèse général est illustré à la Figure 4.5.

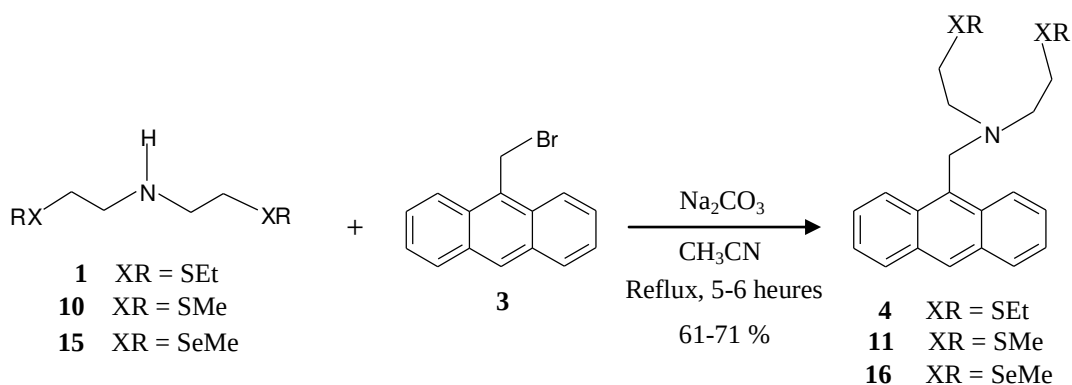


Figure 4.5 : Schéma de synthèse des fluoroionophores **4**, **11** et **16**.

Cette réaction assez aisée à mettre en œuvre suppose l'attaque du dérivé aminé sur **3** et offre des rendements plus qu'acceptables (~ 61-71 %).

Sur les spectres RMN ¹H collectés, nous avons pu observer divers pics de résonance propres aux protons de chaque ionophore, de l'anthracène et aux deux protons du groupement CH₂ lequel fait office d'espaceur entre la partie complexante et

fluorescente. La résonance magnétique nucléaire du carbone nous a permis de distinguer d'une part, les pics de résonance des carbones aromatiques caractéristiques de l'anthracène et d'autre part, les carbones propres aux parties complexantes et aux groupements méthylènes, les espaceurs. La spectroscopie infrarouge a confirmé la réussite des synthèses de ces trois molécules sondes. De fait, les différentes fréquences de vibrations de l'anthracène telles les élongations C-H aromatique et de l'entité complexante à l'ion Hg^{2+} comme les élongations symétriques et asymétriques des groupements CH_2 et CH_3 ont pu être remarquées. Ces molécules sondes fluorescentes ont, également, été caractérisées par spectrométrie de masse dont les spectres enregistrés nous ont permis d'observer les pics des ions moléculaires dont les rapports m/z coïncident avec les masses moléculaires de **4**, **11** et **16**.

Sur base de toutes les informations spectrales recueillies, nous pouvons tirer comme conclusion que les synthèses de **4**, **11** et **16** ont été accomplies avec grand succès. Ces fluoroionophores, pourront dès lors par la suite être testés en présence d'ions Hg^{2+} particulièrement au niveau de leur sensibilité et sélectivité. Pour ce faire, une étude de leurs comportements photophysiques a tout d'abord été entreprise par la prise de spectres d'absorption et d'émission.

4.2.1.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence des fluoroionophores 4, 11 et 16

Les spectres d'absorption et d'émission de **4**, **11** et **16** enregistrés dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) montrent la présence de plusieurs bandes d'absorption et d'émission de fluorescence situées à différentes longueur d'onde comme en atteste la Figure 4.6.⁹⁴ Soulignons dès à présent que le choix du solvant s'est porté sur un mélange EtOH:H₂O afin de permettre la solubilisation de la molécule sonde dans un milieu aqueux. Etant donné que les structures moléculaires de **4**, **11** et **16** sont fortement similaires, en particulier, au niveau de la partie fluorescente (l'anthracène), il est tout à fait logique que ces spectres présentent tous la même allure. Les 5 bandes d'absorption localisées précisément à 319, 332, 349, 367 et 387 nm, caractéristiques de la structure fine vibrationnelle de l'anthracène, sont le résultat de l'absorption d'un photon d'énergie appropriée (domaine UV-visible) qui fait passer une molécule de l'état électronique fondamental singulet S_0 à un état électronique singulet excité S_1 (Figure 4.6a). On remarque également la présence de 2 bandes

d'absorption supplémentaires (249 et 255 nm) repérées à plus faible longueur d'onde, autrement dit à plus haute énergie, qui provient de l'absorption d'un photon d'énergie plus élevée. Suite à l'absorption de ce photon à plus haute énergie, la molécule va passer de l'état fondamental S_0 à un état électronique singulet excité S_2 (de plus grande énergie). Les spectres d'émission de fluorescence de **4**, **11** et **16** exhibent à nouveau la même allure puisqu'on remarque pour chacun d'entre eux la présence de différentes bandes d'émission situées à 393, 412, 435, 464 et 495 nm (Figure 4.6b). Ces 5 bandes résultent des différentes transitions radiatives (relaxation) possibles au départ du niveau vibrationnel le plus bas v_0 de l'état électronique singulet excité S_1 vers un niveau vibrationnel v_x de l'état électronique fondamental singulet S_0 . L'émission de photons résultant de la relaxation S_1 à S_0 est responsable de la fluorescence. Les spectres d'absorption ont été enregistrés à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M pour **11** et **16**, et de $4 \cdot 10^{-5}$ M pour **4** expliquant ainsi la différence d'absorbance importante du spectre de **4** par rapport aux spectres de **11** et **16**. Les spectres d'émission de fluorescence de **4**, **11** et **16** présentent des intensités de fluorescence différentes puisqu'ils ont été enregistrés sur le spectrophotomètre à des tensions de la lampe différentes.

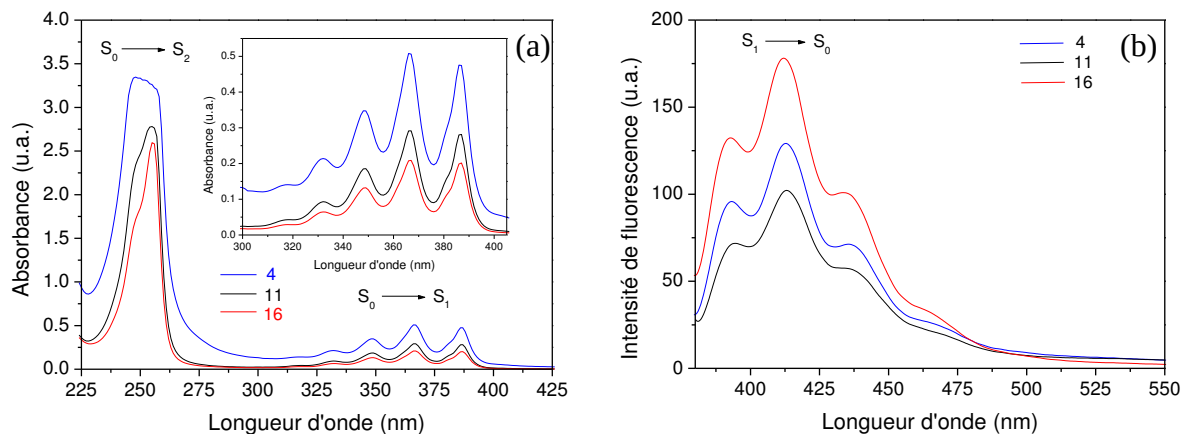


Figure 4.6 : Spectres d'absorption (a) et d'émission de fluorescence (b) des fluoroionophores 4, 11 et 16 dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Du fait d'une perte d'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité, le spectre de fluorescence est situé à plus grande longueurs d'onde, en d'autres termes à plus faible énergie, que le spectre d'absorption. De plus, on peut remarquer que les spectres d'absorption et d'émission apparaissent comme une image dans un miroir (phénomène de symétrie). Cette différence d'énergie (dû comme expliqué ci-dessus à des désexcitations non-radiatives) entre le maximum de la première bande d'absorption (celle à plus haute

longueur d'onde) et le maximum de la bande d'émission de fluorescence (celle à plus faible longueur d'onde) est appelé déplacement de Stokes. La Figure 4.7 illustre parfaitement le déplacement de Stokes de l'ordre de 6 nm observé dans le cas de l'anthracène, partie fluorescente des molécules **4**, **11** et **16**.

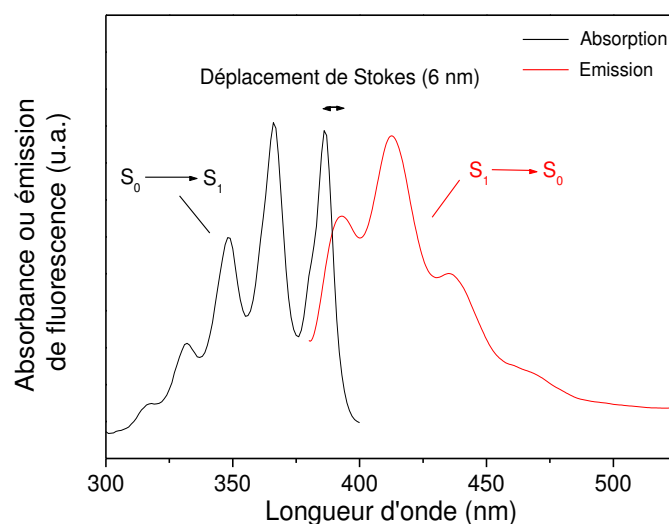


Figure 4.7 : Déplacement de Stokes observé pour les fluoroionophores **4, **11** et **16** dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).**

Sur base des spectres d'absorption et d'émission des molécules sondes fluorescentes **4**, **11** et **16**, nous pouvons conclure que l'anthracène fait partie intégrante des produits synthétisés et que le lien covalent créé avec la partie chélatante (ionophore) pour chacune de ces sondes n'altère pas les propriétés d'absorption et d'émission de fluorescence.

4.2.1.2. Etude préliminaire de la réponse des fluoroionophores **4**, **11** et **16** à l'ion Hg^{2+}

La sensibilité et la sélectivité que présente un fluoroionophore envers les ions Hg^{2+} sont des facteurs clés à considérer pour la conception d'un nanosenseur ionique efficace. On entend par sensibilité, la limite (seuil) de détection inférieure ou/et supérieure en-dessous ou/et au-dessus de laquelle la molécule sonde fluorescente ne permet plus de mesures quantitatives. La sélectivité, quant à elle, représente la capacité, la tendance qu'à une molécule sonde fluorescente à complexer un ion métallique plutôt qu'un autre. De ce fait, une étude de sensibilité de **4**, **11** et **16** a été menée dans un premier temps suivie d'une étude de sélectivité afin de vérifier si oui ou non les molécules fluorescentes **4**, **11** et **16** pouvaient détecter sensiblement et sélectivement les ions Hg^{2+} . Lors de ces tests, la

longueur d'onde d'excitation pour la collection des spectres d'émission de fluorescence a été fixée à 367 nm. Cette longueur d'onde correspond à la bande d'absorption la plus intense (sensible).

Par conséquent, une fois synthétisées et caractérisées, les molécules **4**, **11** et **16** ont été testées par spectroscopie de fluorescence en présence de quantités croissantes en ions Hg^{2+} . Pour cela, différents microvolumes (5 μl) successifs d'une solution EtOH:H₂O (10:1

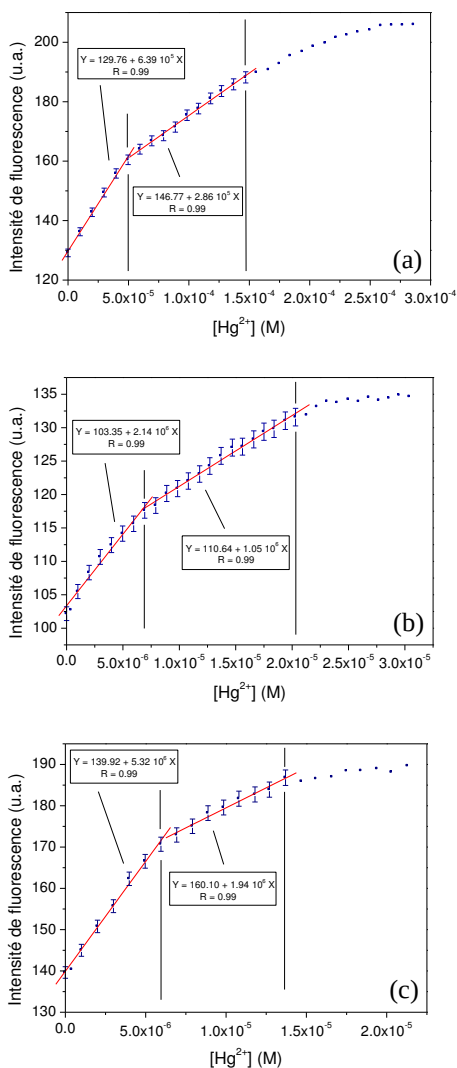


Figure 4.8 : Courbes de titrage
($\lambda_{\text{excitation}} = 367 \text{ nm}$) des
fluoroionophores **4** (a), **11** (b)
et **16** (c).

Les gammes de concentrations pour lesquelles les molécules peuvent être exploitables s'étendent respectivement de $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ (2006 ppb) à $1.56 \times 10^{-4} \text{ M}$ (31292 ppb) pour **4**, de

v/v) en ions Hg^{2+} ($6.01 \times 10^{-3} \text{ M}$ (**4**) ou $6.01 \times 10^{-4} \text{ M}$ (**11**) et (**16**)) ont été ajoutés à 3 ml d'une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) de ces différentes molécules ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (**4**, **11** et **16**)). Les courbes de titrage ont été établies par la mise en graphique du maximum de l'intensité de la bande d'émission (412 nm) la plus intense et sensible propre à chaque molécule en fonction de la concentration en ions Hg^{2+} . Comme montré à la Figure 4.8, ces trois fluoroionophores **4**, **11** et **16** répondent tous par un renforcement linéaire de l'intensité de fluorescence proportionnel à la concentration en ions Hg^{2+} . Lors de chaque ajout d'un aliquot d'ions Hg^{2+} un renforcement de l'intensité de fluorescence est observé, lequel provient comme déjà discuté d'un mécanisme de réponse de type PET.¹⁸⁶ En analysant de plus près ces courbes, on remarque une seconde zone linéaire de sensibilité réduite. À ce stade-ci, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence d'une seconde droite à savoir : une interaction des ions Hg^{2+} avec les liaisons π présentes dans la structure de l'anthracène ou un second mode de stœchiométrie de complexation.

¹⁸⁶ J. H. Chang, Y. Jeong, Y.-K. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, 24, 119-122.

$4.00 \cdot 10^{-7}$ M (80 ppb) à $2.03 \cdot 10^{-5}$ M (4072 ppb) pour **11** et de $4.00 \cdot 10^{-7}$ M (80 ppb) à $1.37 \cdot 10^{-5}$ M (2748 ppb) pour **16**. Il est à noter que le fait d'avoir modifié l'ionophore comme pour **11** et **16** en comparaison avec **4** a permis d'élargir la gamme de concentrations pour laquelle ces molécules présentent une relation linéaire.

La sélectivité d'une molécule envers un ion spécifique à doser étant un critère essentiel dans le design d'une molécule sonde fluorescente (fluoroionophore), des tests de sélectivité de **4**, **11** et **16** ont, de ce fait, été entrepris. Dans cette optique, à 3 ml d'une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) de ces différentes sondes ($1 \cdot 10^{-5}$ M (**4**, **11** et **16**)) a été ajouté un certain microvolume, déterminé à partir des courbes de titrage obtenues pour chacune des sondes fluorescentes, de différentes solutions en ions métalliques (Na⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺). Ces cations métalliques présents tout comme le mercure dans l'environnement, en particulier dans l'eau, sont capables d'interférer lors des mesures avec l'ion Hg²⁺. En effet, rappelons que ce projet a pour objectif de concevoir un nanosenseur hautement sensible et sélectif à l'ion Hg²⁺ en vue d'applications environnementales telles que la détection de cet ion dans l'eau des rivières, de lacs, de nappes phréatiques ... L'étude de la variation de l'intensité de fluorescence des molécules sondes fluorescentes enregistrée à 412 nm en fonction de la nature de l'ion métallique ajouté (Figure 4.9) a permis de mettre en évidence dans le cas de **4** et **11**, dont l'ionophore est de type soufré, un renforcement de fluorescence important en présence des ions Cu²⁺ et Pb²⁺. En revanche, dans le cas de la molécule fluorescente **16** (composée d'un ionophore sélénié et non plus soufré), le renforcement de fluorescence pour les ions Cu²⁺ et Pb²⁺ est cette fois-ci moins marqué. En effet, on peut remarquer que les valeurs des ratios I/I_0 Cu²⁺ et I/I_0 Pb²⁺ obtenus avec la molécule **16** sont plus faibles que ceux mesurés avec les molécules **4** et **11**. Tout ceci nous pousserait à dire que les molécules fluorescentes **4** et **11** sont effectivement sélectives aux ions Cu²⁺ et Pb²⁺, ce qui n'est pas forcément le cas de la molécule **16** puisqu'on a vu que les valeurs des ratios I/I_0 Cu²⁺ et I/I_0 Pb²⁺ sont moins élevées que celles déterminées avec les molécules **4** et **11**. En parallèle de cette analyse, on soulignera également une légère augmentation du ratio I/I_0 Hg²⁺ avec la molécule **16** par rapport aux ratios I/I_0 Hg²⁺ déterminés avec les molécules fluorescentes **4** et **11**, ce qui confirme ce qui vient d'être dit à savoir que les molécules basées sur un ionophore soufré sont sélectives aux ions Cu²⁺ et Pb²⁺ et non aux ions Hg²⁺ tandis que la molécule **16** dotée d'un ionophore sélénié tend vers un renforcement de l'intensité de fluorescence du ratio I/I_0 Hg²⁺ au détriment des ratios I/I_0 des ions compétiteurs qui sont Cu²⁺ et Pb²⁺.

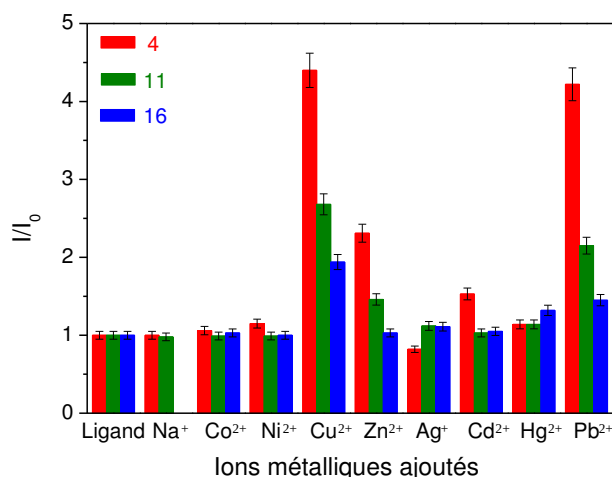


Figure 4.9 : Etude de la sélectivité des fluoroionophores **4**, **11** et **16**.

Si on examine de plus près les résultats obtenus pour cette étude préliminaire de sélectivité, on constate que la modification du groupe alkyle lié à l'atome complexant dans le cas de **4** et **11** n'influence nullement la sélectivité pour l'ion Hg^{2+} mais, par contre, pour **11** on remarque une diminution du renforcement de fluorescence en présence des autres ions métalliques. Par contre dans le cas de **16**, molécule pour laquelle les atomes de soufre ont été substitués par des atomes de sélénium (base plus molle que le soufre) liés à un groupement méthyle, on observe une amélioration de la sélectivité de **16** en comparaison avec **11** envers l'ion Hg^{2+} . En conclusion, comme escompté, le fait d'avoir envisagé l'atome de sélénium en lieu et place du soufre au niveau de la modification structurale de l'entité chélatante nous a permis d'observer un léger renforcement de la sélectivité du fluoroionophore en présence d'ions Hg^{2+} . De plus, il est ressorti de ces tests qu'un groupement méthyle lié à l'atome chélatant semblait fournir de meilleurs résultats, ce qui est notamment vrai en présence d'autres ions métalliques que les ions Hg^{2+} . Cette tendance s'expliquerait, d'une part, par le caractère plus mou que présente le sélénium par rapport au soufre et, d'autre part, que le fait d'envisager un groupement alkyle du type méthyle et non plus éthyle aurait pour effet de diminuer la flexibilité (diminution du degré de liberté) de la partie chélatante, ce qui donnerait lieu pour certains ions métalliques chélatés à une meilleure adaptation de la géométrie du complexe exigée par l'ion.

Dans l'optique d'évaluer les performances de **4**, **11** et notamment **16**, il apparaissait essentiel d'évaluer la sélectivité de ces molécules en présence de deux ions métalliques mis en solution. Afin de mener à bien cette étude et sur base des résultats recueillis lors des

tests de sélectivité, les intensités de fluorescence en présence des ions seuls Cu^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} ont été comparées aux intensités de divers mélanges préparés à même concentration entre ces ions à savoir $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (Figure 4.10). Lors de ce test, 2 équivalents en ions pour 1 équivalent en molécule sonde ont été considérés dans le but que toutes les molécules soient complexées par l'un ou l'autre ion.

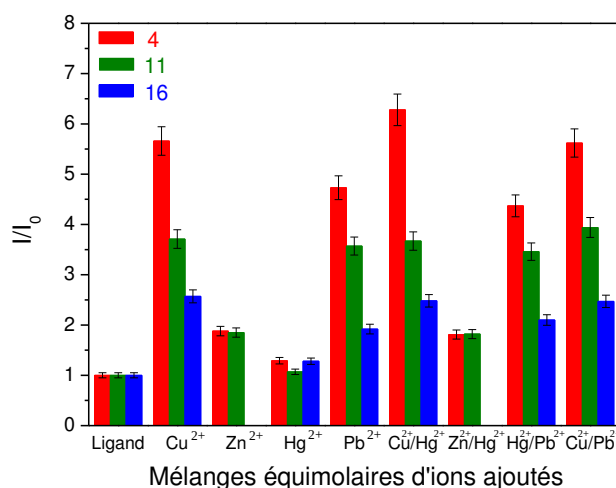


Figure 4.10 : Etude de la sélectivité en présence de deux ions en solution des fluoroionophores 4, 11 et 16.

De manière générale, **4**, **11** et **16** présentent une sélectivité importante pour l'ion Cu^{2+} et puis pour l'ion Pb^{2+} puisqu'aucune variation significative de fluorescence n'est observée lors de son mélange avec un autre ion métallique.

4.2.1.3. Etude de la sélectivité des fluoroionophores 11 et 16 à l'ion Hg^{2+}

Afin de confirmer les résultats préliminaires obtenus et présentés au point 4.2.3, des tests beaucoup plus rigoureux ont été opérés sur **11** et **16**. Lors des précédents tests, la longueur d'onde d'excitation des molécules **11** et **16** était de 367 nm (Figure 4.6). En réalité, cette longueur d'onde correspond à la bande d'absorption la plus intense mais qui *a contrario* ne semble pas être la plus judicieuse. De fait, il est préférable de travailler sur la bande d'absorption située à la plus haute longueur d'onde (la bande située à 387 nm) afin d'éviter une perte de signal, autrement dit d'information que ce soit au niveau de la sensibilité ou sélectivité, causée par un phénomène de réabsorption qui pourrait se produire entre des bandes d'absorption. De plus, il est apparu que les microajouts de 5 μl en ions Hg^{2+} introduits dans la solution de molécules sondes n'étaient sans doute pas des volumes

optimaux (volume trop faible) pour établir la gamme de détection des molécules envers les ions Hg^{2+} .

Dès lors, une seconde démarche draconienne a été envisagée et impliquait, dans un premier temps, l'établissement d'une droite de calibration (absorbance en fonction de la concentration en **11** ou **16**) par spectroscopie UV-visible. La droite ainsi obtenue permettra de fixer la concentration optimale en molécules à considérer pour la réalisation des tests de sélectivité par spectroscopie de fluorescence. Les droites de calibration de **11** et **16** sont reprises à la Figure 4.11.

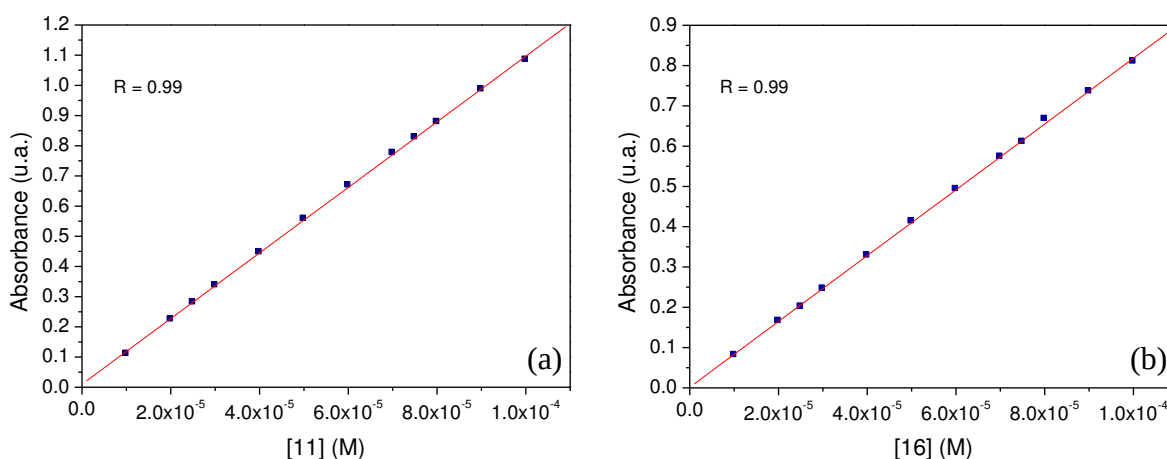


Figure 4.11 : Droites de calibration des fluoroionophores 11 et 16 établies par spectroscopie UV-visible.

Sur base des droites de calibration établies et des conditions de l'équation de Beer-Lambert, la concentration en molécules **11** et **16** pour procéder aux études de sélectivité par spectroscopie de fluorescence a été fixée à $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Une étude de la sélectivité de **11** et **16** a, dès lors, été investiguée par spectroscopie de fluorescence dont le procédé opératoire est décrit au chapitre 3 au point 3.4.2. Lors de ces tests, seules les réponses de **11** et **16** envers les ions métalliques Hg^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} et des co-mélanges équimolaires de ces ions ont été examinées. De fait, comme exposé dans l'introduction, ces trois ions sont généralement mis en compétition. Lors de précédents travaux reportés dans la littérature, il a été montré qu'il était extrêmement difficile de les différencier lorsque la partie chélatante était composée d'atomes de soufre en tant qu'atome complexant.¹⁰⁴⁻¹¹² Les courbes de titrage obtenues pour **11** et **16** via le protocole opératoire établi sont reprises à la Figure 4.12 et ont pu être tracées par la mise en graphique du maximum de l'intensité de la bande d'émission (412 nm) la plus intense et sensible propre à chaque molécule en fonction de la concentration en ions Hg^{2+} . Pour

rappel, la longueur d'onde d'excitation a été fixée non plus à 367 nm mais à 387 nm pour les raisons avancées précédemment.

De ces courbes de titrage et de façon générale, on constate que **11** et **16** exhibent une plus grande sélectivité envers l'ion Cu^{2+} et Pb^{2+} que pour l'ion Hg^{2+} . Il en va de même lorsqu'on mélange à même concentration l'ion Cu^{2+} ou Pb^{2+} à Hg^{2+} . Pour s'en convaincre, les rapports I/I_0 pour 1 équivalent en ions ajoutés ont été calculés et sont repris au Tableau 1.1. Dans le ratio I/I_0 , I correspond à l'intensité de fluorescence à 1 équivalent en ions additionné et I_0 représente l'intensité de fluorescence initiale, c'est-à-dire, l'intensité de fluorescence de la molécule **11** ou **16** seule en solution (sans ajout d'ions).

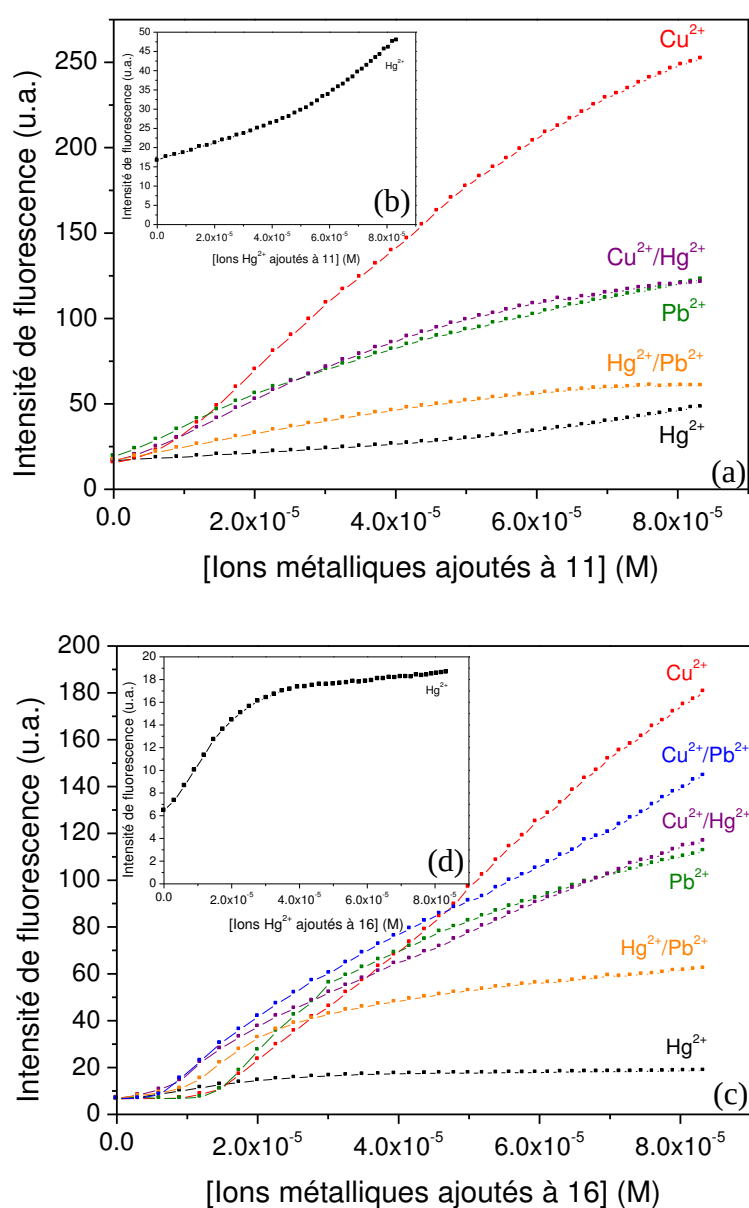


Figure 4.12 : Courbes de titrage ($\lambda_{\text{excitation}} = 387 \text{ nm}$) obtenues par spectroscopie de fluorescence du fluoroionophore **11** en présence de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (a), zoom de la courbe de titrage de **11** en présence de Hg^{2+} (b), courbes de titrage du fluoroionophore **16** en présence de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (c), zoom de la courbe de titrage de **16** en présence de Hg^{2+} (d).

	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Pb}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (1 éq.)
11	5.81	1.34	3.30	3.77	2.13	/
16	5.31	2.41	6.40	6.79	5.53	7.64

Tableau 4.1 : Ratios I/I_0 des fluoroionophores **11 et **16** envers les différents ions étudiés.**

11 et **16** présentent des rapports $I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ (1 éq.) et $I/I_0 \text{ Pb}^{2+}$ (1 éq.) beaucoup plus important que pour $I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ (1 éq.) et seraient donc, *a posteriori*, plus sélectives à l'ion Cu^{2+} et Pb^{2+} . Pareillement, lorsque **11** et **16** sont mis en présence d'un mélange équimolaire des ions $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ ou $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, ce qui nous amène à dire que **11** et **16** seraient plus sélectives à l'ion Cu^{2+} et Pb^{2+} que Hg^{2+} .

À ce stade-ci, il est encore difficile d'affirmer si **11** et **16** seraient plus sélectives à l'ion Cu^{2+} que pour Pb^{2+} ou inversement. Toutefois, si on pousse plus loin l'analyse de la courbe de titrage de **16** pour Cu^{2+} et Pb^{2+} au-delà d'un équivalent ajouté, on enregistre un $I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ plus important que pour Pb^{2+} . De plus, il apparaît primordial de porter également l'attention sur les gammes de détection de **11** et **16** pour les ions Cu^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} . De fait, la sensibilité d'une molécule pour un ion métallique spécifique sera liée à sa gamme de détection.

Dès lors, intéressons-nous à présent aux gammes de détection (de 0 à 1 équivalent en ions ajoutés), en d'autres termes à l'échelle de concentration, de **11** et **16** envers chacun des ions analysés à savoir Cu^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} . **11** témoigne d'une augmentation significative de l'intensité de fluorescence pour Cu^{2+} et Pb^{2+} entre 0 et 1 équivalent en ions ajoutés avant d'atteindre lentement un plateau de saturation. Pour information, le premier ajout en ions correspond à une concentration en ions de l'ordre de $\sim 3.09 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ soit ~ 0.12 équivalent. Comme en attestent les rapports I/I_0 , **11** présenterait une sensibilité plus importante pour Cu^{2+} que Pb^{2+} pour un équivalent ajouté.

Contrairement à Cu^{2+} et Pb^{2+} , **11** ne montre pas de variation de fluorescence significative pour Hg^{2+} entre 0 et 1 équivalent en ions ajoutés. Néanmoins, à plus haute concentration il semblerait que **11** puisse répondre à la présence d'ions Hg^{2+} avec une plus grande sensibilité qu'à plus faible concentration. Concernant la réponse de **11** en présence

de mélanges équimolaires tels que $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, il semblerait que **11** puisse détecter d'une façon sélective l'ion Cu^{2+} ou Pb^{2+} en présence de l'ion Hg^{2+} .

Tout comme la molécule fluorescente **11**, **16** (pour laquelle rappelons-le les atomes de soufre ont été remplacés par des atomes de sélénium dans la structure de l'ionophore) dévoilerait une plus grande sensibilité et sélectivité pour les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} que pour Hg^{2+} (Tableau 1.1) mais contrairement à **11**, la sensibilité de **16** pour Cu^{2+} et Pb^{2+} est fortement marquée à plus haute concentration.

Par contre, **16** permettrait d'améliorer la sensibilité et sélectivité envers l'ion Hg^{2+} que **11**. Au niveau de la sensibilité (limite de détection), on peut voir que **16** est capable de répondre par un renforcement de l'intensité de fluorescence à de plus faibles concentrations en ions Hg^{2+} que **11** (Figure 4.12). Pour ce qui est de la sélectivité, le ratio $I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ pour **16** est légèrement supérieur à celui mesuré pour la molécule **11** (Tableau 1.1), ce qui signifierait que **16** serait en mesure de détecter plus sélectivement l'ion Hg^{2+} que **11**.

Ce changement de comportement s'expliquerait par l'utilisation d'atomes de sélénium, atomes plus mous que le soufre. Une variation de l'intensité de fluorescence en présence de l'ion Hg^{2+} est observée dans une gamme de concentration allant de 0 à 1 équivalent en ions ajoutés. De plus, si on compare les rapports $I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ pour 1 équivalent ajouté de **11** et **16**, on notera un ratio plus important dans le cas de **16**, ce qui nous amènerait à dire que **16** est effectivement un peu plus sélective à l'ion Hg^{2+} que **11**. Dans une gamme de concentration de 0 à ~ 0.5 équivalent, **16** semble même afficher une aussi bonne sensibilité envers Hg^{2+} que Cu^{2+} et Pb^{2+} .

Les résultats obtenus pour **11** et **16** semblent être parfaitement en adéquation avec l'étude préliminaire réalisée au point 4.2.3. En effet, **11** et **16** dévoilent une meilleure sensibilité et sélectivité pour l'ion Cu^{2+} et Pb^{2+} que pour l'ion Hg^{2+} même si une amélioration de la sensibilité et sélectivité pour l'ion Hg^{2+} a été constatée avec **16**.

En conclusion et au vu des résultats acquis lors de la modification de la partie chélatante, il a été montré que les molécules sondes fluorescentes basées sur un ionophore soufré affichaient une très bonne sélectivité envers les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} . Un effet bénéfique, à savoir une amélioration de la sélectivité de la molécule fluorescente **16** au pour l'ion Hg^{2+} a été enregistrée. Le fait d'explorer le sélénium plutôt que le soufre afin de complexer l'ion Hg^{2+} reste une avancée significative et innovante dans ce domaine de

recherches puisque jusqu'à l'heure actuelle très peu de papiers dans la littérature voire aucun n'évoquent cette approche.

4.3. Modification du fluorophore

Intéressons-nous à présent à la modification structurale de la partie fluorescente (fluorophore). En effet, bon nombre de papiers dans la littérature traitent de la modification structurale de la partie complexante afin d'accroître la performance d'un capteur ionique mais rares sont ceux qui envisagent la modification de l'entité fluorescente. L'objectif visé dans cette partie est d'observer une potentielle augmentation de la sensibilité et sélectivité

pour l'ion Hg^{2+} par modification de la partie fluorescente. Il est évident qu'une fois cette entité fluorescente optimisée, nous lierons à cette dernière l'ionophore le plus adéquat. Dès lors, dans un premier temps, nous avons considéré comme fluorophore non plus l'anthracène mais la fluorescéine (Figure 4.13). De fait, contrairement à l'anthracène, la fluorescéine a pour caractéristique de posséder un rendement quantique de fluorescence ($\Phi_f = \sim 1$ dans EtOH:NaOH 0.1 M) plus élevé que celui

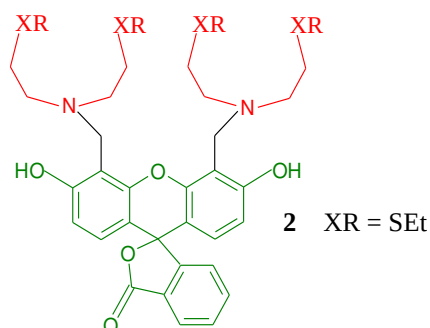


Figure 4.13 : Structure moléculaire suite à la modification structurale apportée à 4.

de l'anthracène ($\Phi_f = \sim 0.27$ dans EtOH)¹⁸⁷ et de posséder une solubilité importante en milieu aqueux. De cette manière, nous espérons observer une variation importante de fluorescence lors de la complexation de l'ion métallique et une influence sur la sensibilité et sélectivité du fait du changement de fluorophore.

4.3.1. Synthèse et caractérisation du fluoroionophore 2

La synthèse de cette molécule est très intéressante, puisque l'on pourrait imaginer que celle-ci puisse complexer deux ions Hg^{2+} par molécule sonde. Le schéma de synthèse de cette molécule basée sur deux étapes distinctes est représenté à la Figure 4.14.

¹⁸⁷ W. R. Dawson, M. W. Windsor, The Journal of Physical Chemistry, **1968**, 72, 3251-3260.

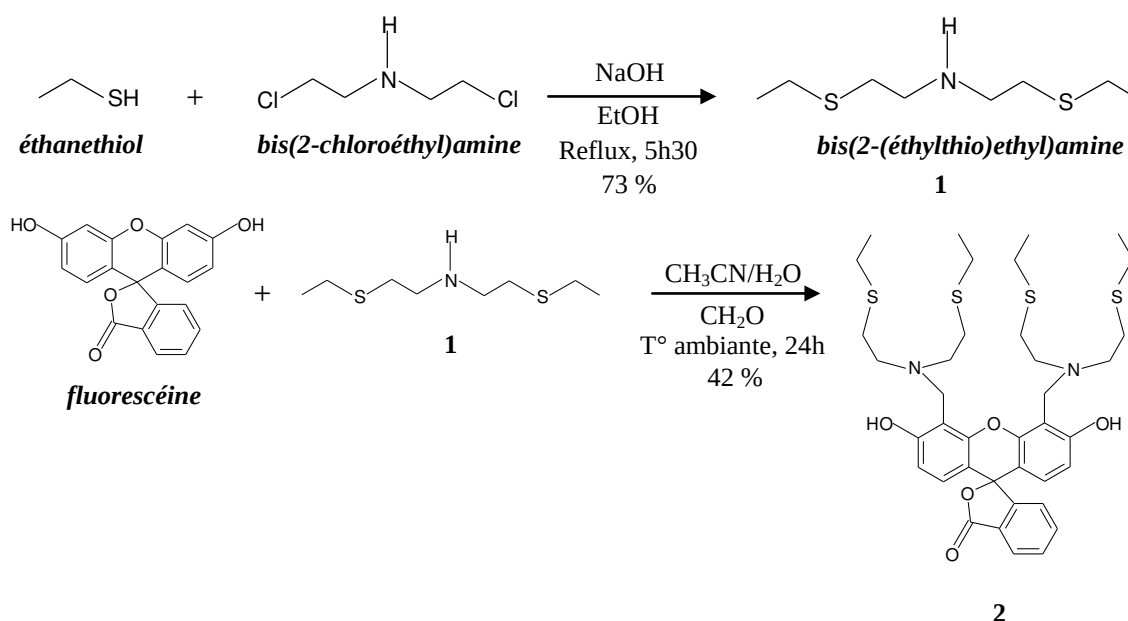


Figure 4.14 : Schéma de synthèse du fluoroionophore 2.

La première étape impliquait la synthèse de l'ionophore par réaction de l'éthanethiol sur la bis(2-chloroéthyl)amine. Une fois la partie complexante synthétisée, nous avons couplé l'ionophore au fluorophore, en l'occurrence la fluorescéine, par une réaction de Mannich, qui implique la réaction de condensation entre le paraformaldéhyde et **1** menant à la formation d'un sel d'imminium, lequel subira l'attaque nucléophile de l'énolate de la fluorescéine.

Après synthèse, **2** a été caractérisé à l'aide de diverses méthodes de caractérisation afin de prouver la réussite de la synthèse. Dans un premier temps, la résonance magnétique du proton a permis l'identification des différents protons caractéristiques de la partie complexante **1** décrite précédemment dans ce chapitre et des protons aromatiques propres à la fluorescéine. De plus, un autre pic de résonance très important témoignant de la réussite du greffage de **1** sur la fluorescéine a pu être observé et qui correspond aux quatre protons des deux groupements CH_2 intercaler entre la fluorescéine et la partie chélatante dont le rôle est de servir d'espaceur. Par RMN ^{13}C , nous avons pu visualiser d'une part, les 14 carbones aromatiques de la fluorescéine et, d'autre part, les carbones présents dans la structure moléculaire de **1** ainsi que les 2 carbones des deux espaceurs. Afin de conforter ces résultats, nous avons également utilisé de la spectroscopie infrarouge dans l'optique de visualiser les fréquences de vibration des liaisons présentes dans **2**. De ce fait, nous avons pu visualiser les élongations des liaisons C-H aromatiques, C=C des cycles aromatiques et C=O de la fluorescéine mais encore les élongations asymétriques et symétriques des

groupements CH_2 et CH_3 de **1**. Le spectre de masse recueilli montre la présence de trois pics intenses. Parmi ceux-ci, on distingue le pic de l'ion moléculaire dont le rapport m/z correspond à la masse exacte de **2**.

À présent convaincu de la réussite de la synthèse de **2**, des tests de sensibilité et sélectivité ont été entrepris sur **2**. Néanmoins, comme précédemment avant d'entreprendre ces derniers, des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence ont été collectés lesquels sont essentiels pour le bon déroulement des tests.

4.3.1.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence du fluoroionophore **2**

Les spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 485 \text{ nm}$)⁸¹ (Figure 4.15) enregistrés en solution EtOH:H₂O (2:8 v/v)¹¹⁵ tamponnée à pH 8 (HEPES (100 mM))¹⁸⁸ montrent la présence d'une bande caractéristique de la fluorescéine située respectivement à 496 nm (absorption) et 521 nm (émission). Le choix du solvant s'est porté sur un mélange EtOH:H₂O (2:8 v/v) pour favoriser la solubilité de la molécule sonde tout en préservant un milieu aqueux.

De ces spectres, nous pouvons conclure que la fluorescéine fait bien partie intégrante du produit synthétisé et que les liens créés avec le groupement ionophore n'altèrent pas ses propriétés photophysiques. Le déplacement de Stokes est de 25 nm et correspond à la différence en longueur d'onde entre la bande d'absorption et la bande d'émission.

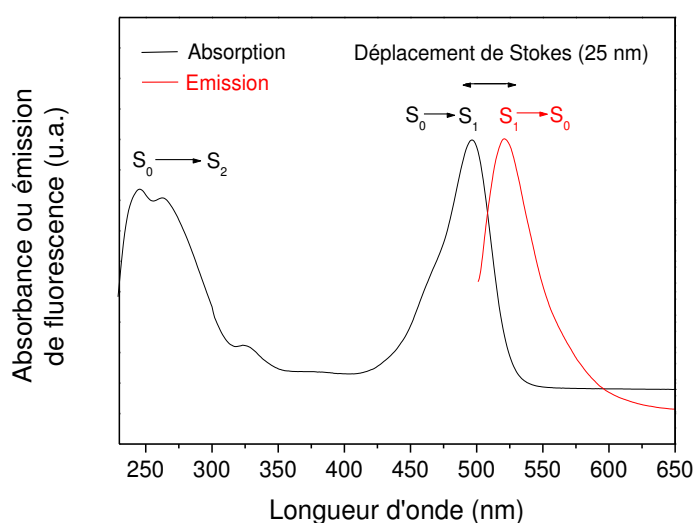


Figure 4.15 : Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence ($\lambda_{\text{excitation}} = 485 \text{ nm}$) du fluoroionophore **2 en solution EtOH:H₂O (2:8 v/v) tamponnée à pH 8 (HEPES (100mM)).**

¹⁸⁸ T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12399-12400.

Il est important de souligner que la fluorescéine exhibe des propriétés fluorescentes variables en fonction du pH de la solution dans laquelle elle se trouve. En effet, la fluorescéine sera plus ou moins fluorescente suivant le pH. Ce fluorophore est fortement fluorescent lorsqu'il se présente sous ses formes anioniques à pH basique (Figure 4.16). C'est pourquoi, la solution d'analyse a été tamponnée à pH 8 car à cette valeur de pH la fluorescéine est en pleine possession de ses propriétés fluorescentes. La solution a été tamponnée à pH 8 à l'aide d'un tampon organique tel que l'HEPES (Acide 4-(2-hydroxyéthyl)piperazine-1-éthanesulfonique)¹⁸⁸ possédant un pKa de 7,6 et dont la structure moléculaire est décrite à la Figure 4.17.

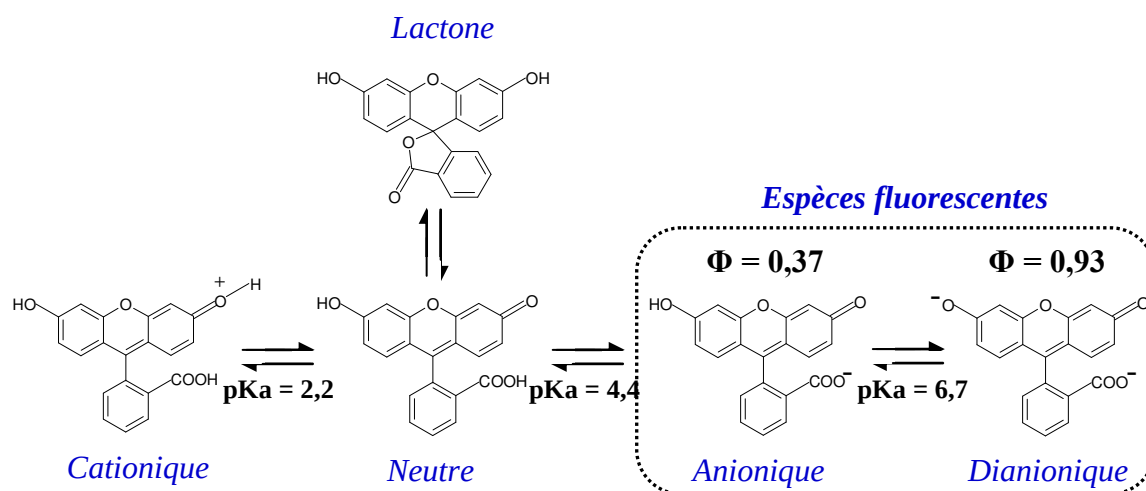


Figure 4.16 : Propriétés fluorescentes pH dépendantes de la fluorescéine.

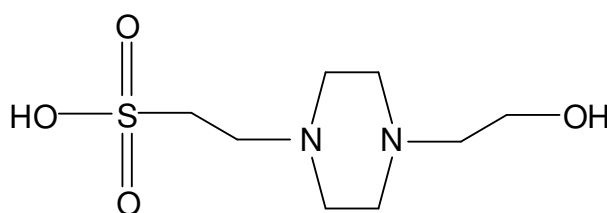


Figure 4.17 : Structure moléculaire de l'HEPES.

Comme observé sur le spectre d'absorption, le maximum de la bande d'absorption de **2** est situé à 496 nm, ce qui voudrait dire qu'il faudrait exciter à cette longueur d'onde pour récolter son spectre d'émission et, ainsi, bénéficier d'une sensibilité maximale. Cependant, une superposition des pics d'excitation et d'émission est observée lorsqu'on excite la molécule fluorescente à cette dite longueur d'onde. Pour cette raison, une étude de l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur le spectre d'émission de **2** a été opérée afin d'obtenir la meilleure séparation possible entre ces deux pics tout en préservant une sensibilité importante (Figure 4.18).

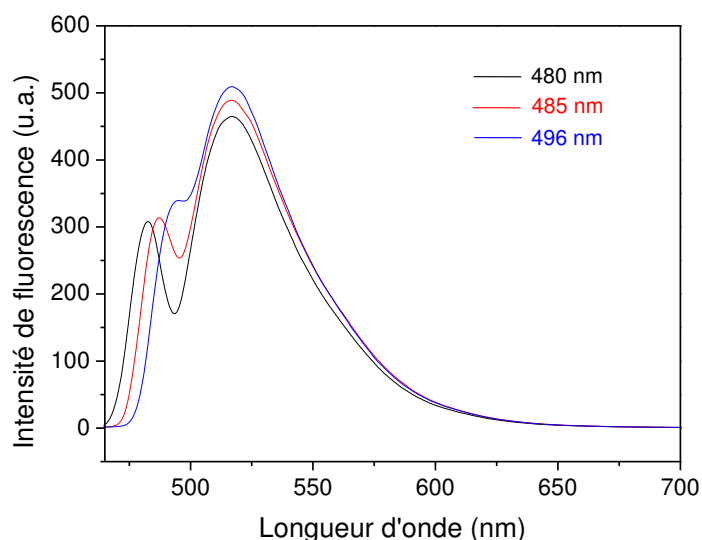


Figure 4.18 : Etude de l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur le spectre d'émission de **2** en milieu EtOH:H₂O (2:8) tamponné à pH 8 (HEPES(100mM)).

Au vu des résultats obtenus, on peut en conclure qu'exciter la molécule à une longueur d'onde de 485 nm est tout à fait raisonnable. En effet, cette longueur d'onde permet une bonne séparation des bandes d'excitation et d'émission tout en garantissant une sensibilité élevée.

4.3.1.2. Etude préliminaire de la réponse du fluoroionophore **2** à l'ion Hg²⁺

Comme dans le cas de **4**, **11** et **16**, différents tests ont été exécutés afin d'évaluer l'habilité de cette molécule à doser les ions Hg²⁺. La sonde fluorescente a ainsi été testée en présence de quantités croissantes d'ions Hg²⁺. La courbe de titrage, représentée à la

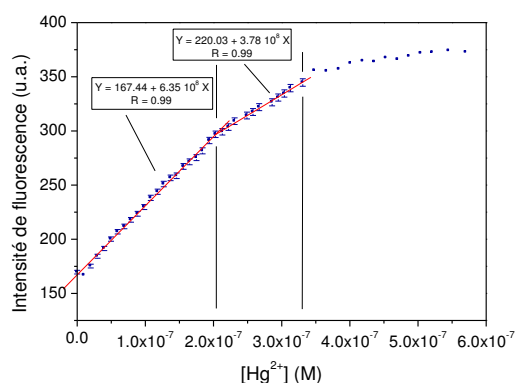


Figure 4.19 : Courbe de titrage ($\lambda_{excitation} = 485 \text{ nm}$) de **2**.

Figure 4.19, a été effectuée de la même manière que pour **4**, **11** et **16**, excepté que les concentrations en molécules sondes **2** EtOH:H₂O (2:8 v/v) ($1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) et en ions Hg²⁺ EtOH:H₂O (2:8 v/v) ($6.01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) ou encore la bande d'émission (521 nm) étaient différentes. Ces solutions aqueuses ont été tamponnées à pH 8 via l'utilisation d'un tampon organique tel que HEPES (Acide 4-(2-hydroxyéthyl)piperazine-1-éthanesulfonique). En effet, la fluorescéine sera

plus ou moins fluorescente suivant le pH. Pour rappel, ce fluorophore est fortement fluorescent lorsqu'il se présente sous ses formes anioniques à pH basique. De ce fait, la

molécule a été étudiée à pH = 8, pH pour lequel elle est en pleine possession de ses propriétés fluorescentes. La courbe de titrage obtenue au terme de ce test témoigne d'une augmentation linéaire de l'intensité de fluorescence proportionnelle à la concentration en ions Hg^{2+} . Cette courbe de titrage révèle une première augmentation de fluorescence linéaire à partir d'une concentration de $1.99 \cdot 10^{-8}$ M ou encore 4 ppb et ce, jusqu'à une concentration en ions Hg^{2+} de $2.03 \cdot 10^{-7}$ M (soit 2 équivalents de Hg^{2+}) (41 ppb), attribuée, comme attendu, à un mode de liaison 2:1 (deux ions Hg^{2+} complexés par une molécule sonde) représenté à la Figure 4.20. Au-delà de cette concentration, une autre droite, de sensibilité réduite, peut être observée jusqu'à une concentration en ions Hg^{2+} de $3.30 \cdot 10^{-7}$ M (66 pb). Celle-ci proviendrait de la formation d'une stœchiométrie 3 : 1 dans laquelle le troisième ion Hg^{2+} viendrait s'intercaler entre les deux doubles bras soufrés (Figure 4.20).

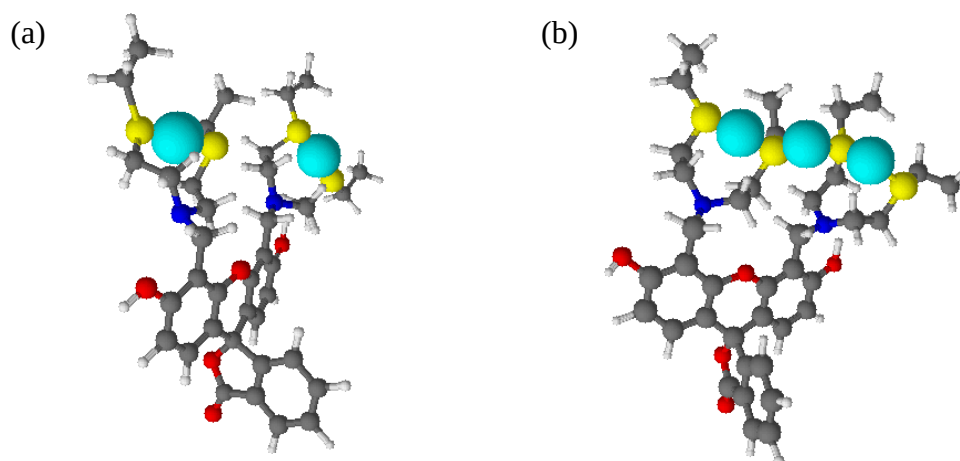


Figure 4.20 : Structure tridimensionnelle des complexes de stœchiométrie 2:1 (a) et 3:1 (b) de 2
Gris : C ; Blanc : H ; rouge : O ; Bleu : N ; Jaune : S ; Bleu cyan : Hg.

Afin d'étudier l'efficacité de **2** à doser l'ion Hg^{2+} , des tests de sélectivité ont également été effectués et sont repris à la Figure 4.21. Tout comme pour les fluoroionophores précédents, ces tests ont été soumis à des protocoles opératoires similaires à l'exception des concentrations en molécules et en solutions ioniques utilisées. Sur base des histogrammes obtenus, on remarque pour le test de sélectivité en présence d'un seul ion un renforcement de fluorescence plus important envers l'ion Cu^{2+} et Hg^{2+} . Il en va de même pour la sélectivité de cette molécule en présence de deux ions. Par utilisation de la fluorescéine, la gamme de détection a été déplacée par rapport à celle établie pour **4**, **11** et **16** vers de plus faibles concentrations en ions, ce qui indique que **2** est plus sensible aux ions Hg^{2+} que **4**, **11** et **16**. Nombreuses sont les publications¹¹³⁻¹¹⁶ qui relatent l'utilisation de la fluorescéine ou de ses dérivés, plus rares sont celles qui traitent

de l'anthracène et de ses dérivés.^{94,110,150,151,181,189-194} Dans ce contexte, nous avons sélectionné également l'anthracène, fluorophore ne présentant aucune dépendance au niveau du pH sur lequel différentes modifications structurales ont été apportées (Figure 4.22). Ces modifications ont été accomplies dans un premier temps sur les molécules fluorescentes à base des ionophores soufrés considérées dans le cadre de ce travail. Un groupement électro-attracteur tel que le Brome ou le Chlore a été greffé sur l'anthracène en vue d'observer un possible renforcement de la sensibilité et sélectivité de la molécule pour l'ion Hg^{2+} . Le greffage d'un groupement mésomère attracteur, en particulier un ester méthylique, a aussi été envisagé (Figure 4.22). De plus, par introduction d'un groupement attracteur, nous espérons renforcer le transfert électronique photoinduit et ainsi percevoir une plus forte augmentation de l'intensité de fluorescence lors de l'ajout d'ions Hg^{2+} .¹⁹⁵⁻¹⁹⁷

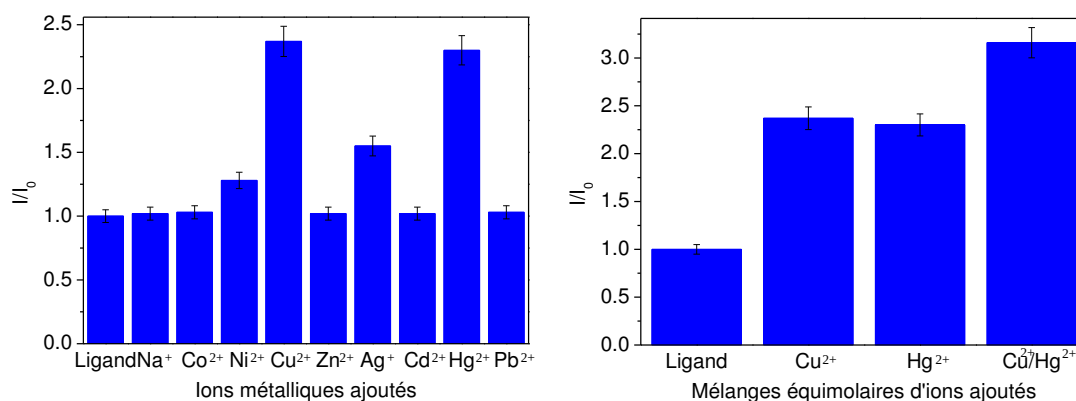


Figure 4.21 : Etude de la sélectivité de 2.

¹⁸⁹ K. Kubo, T. Sakurai, A. Mori, *Talanta*, **1999**, 50, 73-77.

¹⁹⁰ F. Bolletta, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, S. Romano, N. Zaccheroni, L. Canovese, G. Chessa, C. Santo, F. Visentin, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4078-4084.

¹⁹¹ G. Zhang, D. Zhang, S. Yin, X. Yang, Z. Shuai, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2005**, 16, 2161-2163.

¹⁹² N. J. Youn, S.-K. Chang, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 125-129.

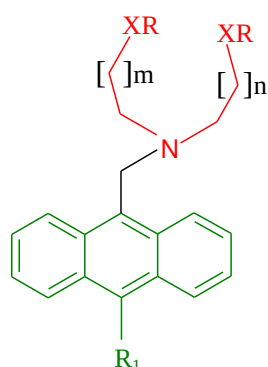
¹⁹³ S. Kumar, P. Singh, S. Kaur, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 11724-11732.

¹⁹⁴ Nisar Ahamed, I. Ravikumar, P. Ghosh, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1825-1828.

¹⁹⁵ T. Ueno, Y. Urano, K.-I. Setsukinai, H. Takakusa, H. Kojima, K. Kikuchi, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14079-14085.

¹⁹⁶ T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10640-10641.

¹⁹⁷ B. Ramachandram, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 290, 9-16.



6	XR = SEt m = n = 1 R ₁ = Br
9	XR = SMe m = 2 ; n = 1 R ₁ = Br
12	XR = SMe m = n = 1 R ₁ = Br
13	XR = SMe m = n = 1 R ₁ = Cl
14	XR = SMe m = n = 1 R ₁ = C(=O)OCH ₃

Figure 4.22 : Structures moléculaires suite aux modifications structurales apportées aux fluoroionophores 6, 9, 12, 13 et 14.

4.3.2. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores 6, 9, 12, 13 et 14

Comme dans le cas des synthèses des molécules fluorescentes précédentes, les synthèses de **6**, **9**, **12**, **13** et **14** se sont déroulées soit en deux étapes (**13**), en trois étapes (**6** et **12**) ou en quatre étapes (**9** et **14**). L'étape initiale portait sur les synthèses des parties complexantes à l'ion Hg^{2+} **1**, **8** et **10**. Les schémas de synthèse et la caractérisation de **1** et **10** ont par ailleurs déjà été discutés dans ce chapitre. Quant à **8**, la voie de synthèse est décrite à la Figure 4.23.

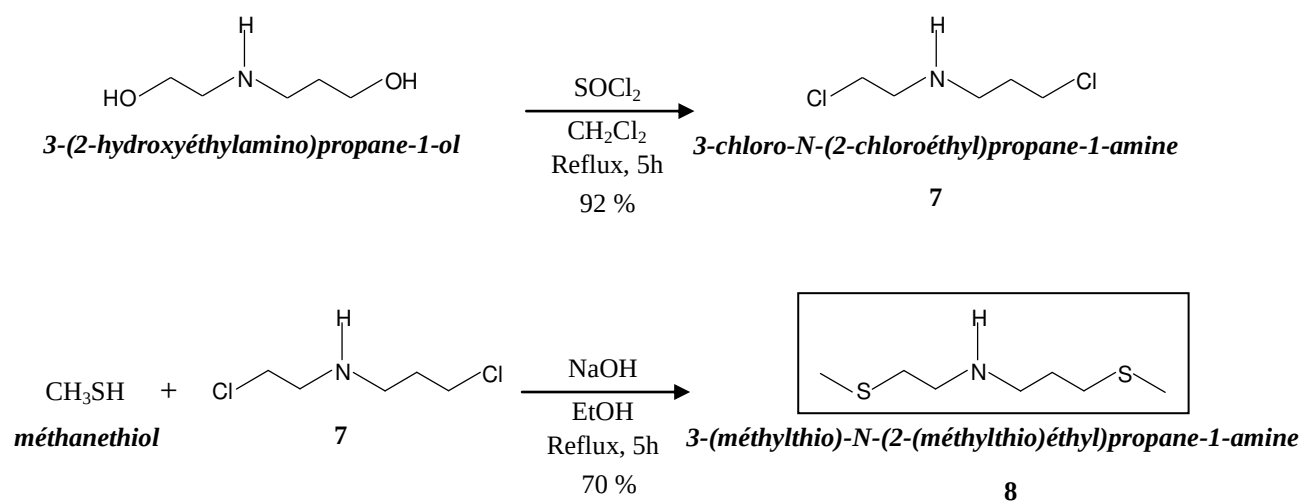


Figure 4.23 : Schéma de synthèse de **8**.

Contrairement à **1** et **10** dont la synthèse supposait une seule étape, **8** a été obtenu via une voie de synthèse impliquant deux étapes distinctes. La première étape menant à la synthèse de **7** a été réalisée à partir d'un réactif commercial, le 3-(2-hydroxyéthylamino)propane-1-ol et consistait à transformer les groupements fonctionnels

alcools en un meilleur groupe partant tel que le chlore à partir de chlorure de thionyle (SOCl_2). La deuxième étape, quant à elle, envisageait la déprotonation en présence de NaOH du méthanethiol devenu fortement nucléophile. Le thiolate ainsi formé va, ensuite, venir substituer les deux chlores présents dans la structure moléculaire de **7** pour donner **8**. **7** n'est finalement qu'un intermédiaire menant à **8**. **8** a été synthétisé dans l'idée d'étudier l'influence du nombre de carbones situés entre l'atome chélatant (le soufre) et l'atome d'azote sur la réponse de la molécule envers l'ion Hg^{2+} . De ce fait, on obtient un ionophore avec deux bras dissymétriques et possédant une plus grande flexibilité (plus de degrés de liberté qui peuvent influencer l'adaptation de la géométrie du complexe exigée par les ions chélatés).

Après synthèse **7** et **8** ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation. La RMN ^1H et ^{13}C ont pu mettre en évidence respectivement les pics de résonance des protons et des carbones présents dans **7** et **8**. De fait, les protons et carbones des groupements CH_2 et CH_3 caractéristiques des produits **7** et **8** ou encore le proton lié à l'atome d'azote ont pu être observés via la technique de résonance magnétique nucléaire. Les spectres infrarouge de **7** et **8** collectés par spectroscopie infrarouge confirment la présence de groupements CH_2 et CH_3 et de liaisons telles que N-H et C-N, liaisons que l'on retrouve dans chacune des molécules étudiées. L'identification de pics attribués aux ions moléculaires de **7** et **8** ainsi que d'autres pics correspondant à la défragmentation de ces dits ions moléculaires a pu être réalisée avec succès via la spectrométrie de masse. Les analyses élémentaires pratiquées sur **7** et **8** ont permis de déterminer précisément le pourcentage en poids des différents atomes présents dans les structures moléculaires de **7** et **8**.

Les résultats ainsi obtenus attestent de la réussite des synthèses de **7** et **8** puisque ces parties complexantes possèdent toutes les caractéristiques structurales requises.

La seconde étape des schémas de synthèse pour obtenir les molécules fluorescentes **6**, **9** et **12** portait sur la synthèse du fluorophore modifiée schématisée à la Figure 4.24.

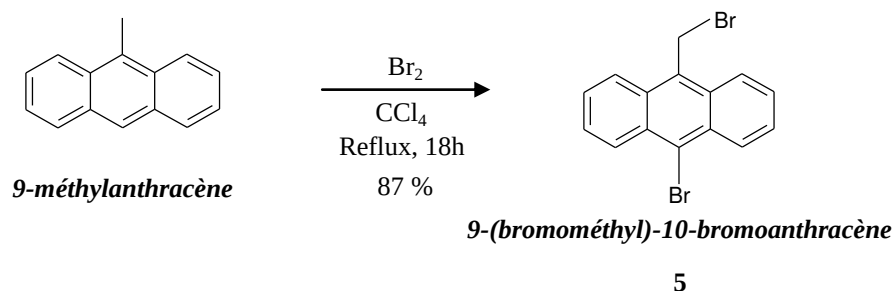


Figure 4.24 : Schéma de synthèse de 5.

5 a été aisément préparé par réaction de la bromine (Br_2) sur le 9-méthylanthracène. Afin de s'assurer du succès de la synthèse de 5, nous avons recouru à l'utilisation de méthodes de caractérisation notamment la RMN ^1H dont le spectre affiche différents pics de résonance des protons aromatiques de l'anthracène et un autre pic important qui est attribué aux deux protons du groupement CH_2 placé judicieusement entre l'anthracène et l'atome de brome et qui jouera le rôle d'espaceur entre le fluorophore et l'ionophore. Sur le spectre RMN ^{13}C récolté, nous avons pu identifier clairement la présence des carbones de l'anthracène et celui du groupement CH_2 . Par la technique de spectroscopie infrarouge, nous sommes parvenus à visualiser les fréquences de vibrations des liaisons présentes dans 5 telles les élongations C-H aromatiques de l'anthracène ou encore l'élongation asymétrique et symétrique du groupement CH_2 . La spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence la présence de 2 pics dont celui de l'ion moléculaire dont le rapport m/z correspond à la masse moléculaire de la molécule. Pour terminer, l'analyse élémentaire pratiquée sur 5 nous a permis de déterminer précisément les pourcentages en poids des différents atomes présents dans la structure moléculaire dont les valeurs déterminées expérimentalement sont en accord avec celles établies théoriquement.

La caractérisation structurale ayant confirmé la réussite de 5, la dernière étape des synthèses de 6, 9 et 12 qui consistait à coupler respectivement les ionophores 1, 8 et 10 au fluorophore 5 pouvait donc être opérée dont le schéma général est exposé à la Figure 4.25.

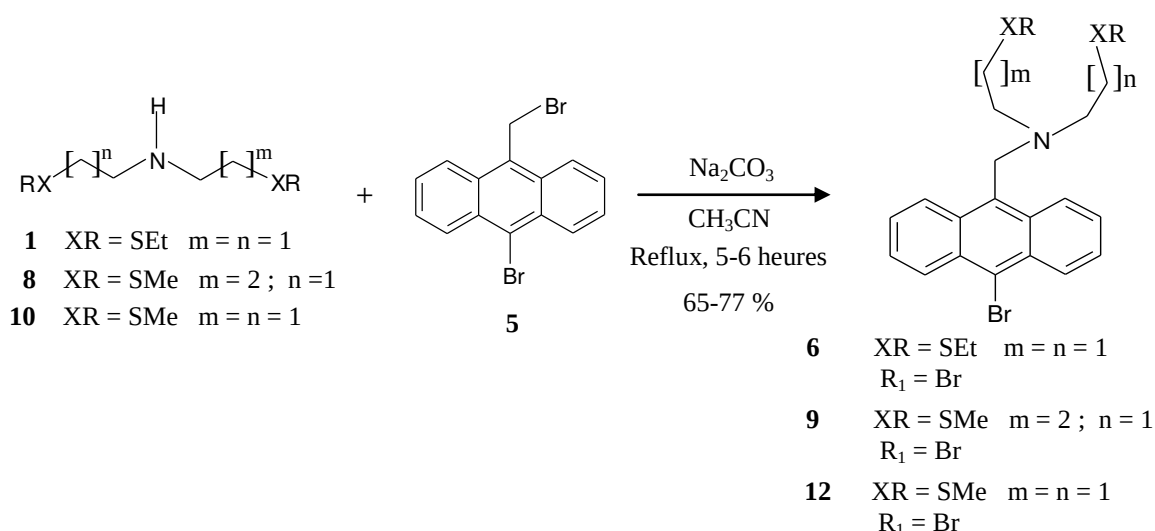


Figure 4.25 : Schéma de synthèse des fluoroionophores 6, 9 et 12.

La réaction menant à **6**, **9** et **12** suppose l'attaque du dérivé aminé sur **5** et affiche des rendements acceptables (~ 65-77 %). La synthèse de **9** a été envisagée afin d'observer le comportement de **9** vis-à-vis de différents ions lorsqu'on ajoute un carbone supplémentaire dans la chaîne carbonée située entre l'atome chélatant et l'azote.

Les spectres RMN ^1H enregistrés attestent de la présence, d'une part, des protons aromatiques de l'anthracène et, d'autre part, des protons des groupements CH_2 et CH_3 des parties complexantes **1**, **8** et **10**. De plus, un autre pic de résonance très important, confirmant la réussite de la synthèse de ces deux nouvelles sondes fluorescentes, a été signalé lequel correspond aux deux protons du groupement CH_2 placé entre les deux parties distinctes. Les spectres RMN ^{13}C ont mis en évidence la présence des carbones de l'anthracène, des ionophores et celui du spacer méthylénique, ce qui conforte les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire du proton. Toutes les fréquences de vibrations collectées par spectroscopie infrarouge correspondent à des liaisons présentes dans **6**, **9** et **12**. On notera comme pour les fluoroionophores précédents des elongations des liaisons C-H aromatiques de l'anthracène mais encore des elongations asymétriques et symétriques des groupements CH_2 et CH_3 qui font partie intégrante des ionophores **1**, **8** et **10**. Différents pics intenses ont été remarqués par spectrométrie de masse, en particulier, les pics des ions moléculaires dont les rapports m/z concordent avec les masses exactes de **6**, **9** et **12**. En outre, les analyses élémentaires pratiquées sur ces échantillons sont venues conforter les résultats obtenus qui confirment la réussite de ces synthèses.

Les différentes informations spectrales recueillies ayant témoigné de la réussite des synthèses de **6**, **9** et **12**, nous pouvions, dès lors, passer par la suite à l'étude de leur comportement en présence d'ions Hg^{2+} et d'autres ions interférant avec Hg^{2+} .

La seconde étape des schémas de synthèse pour obtenir **13** et **14** est représentée à la Figure 4.26.

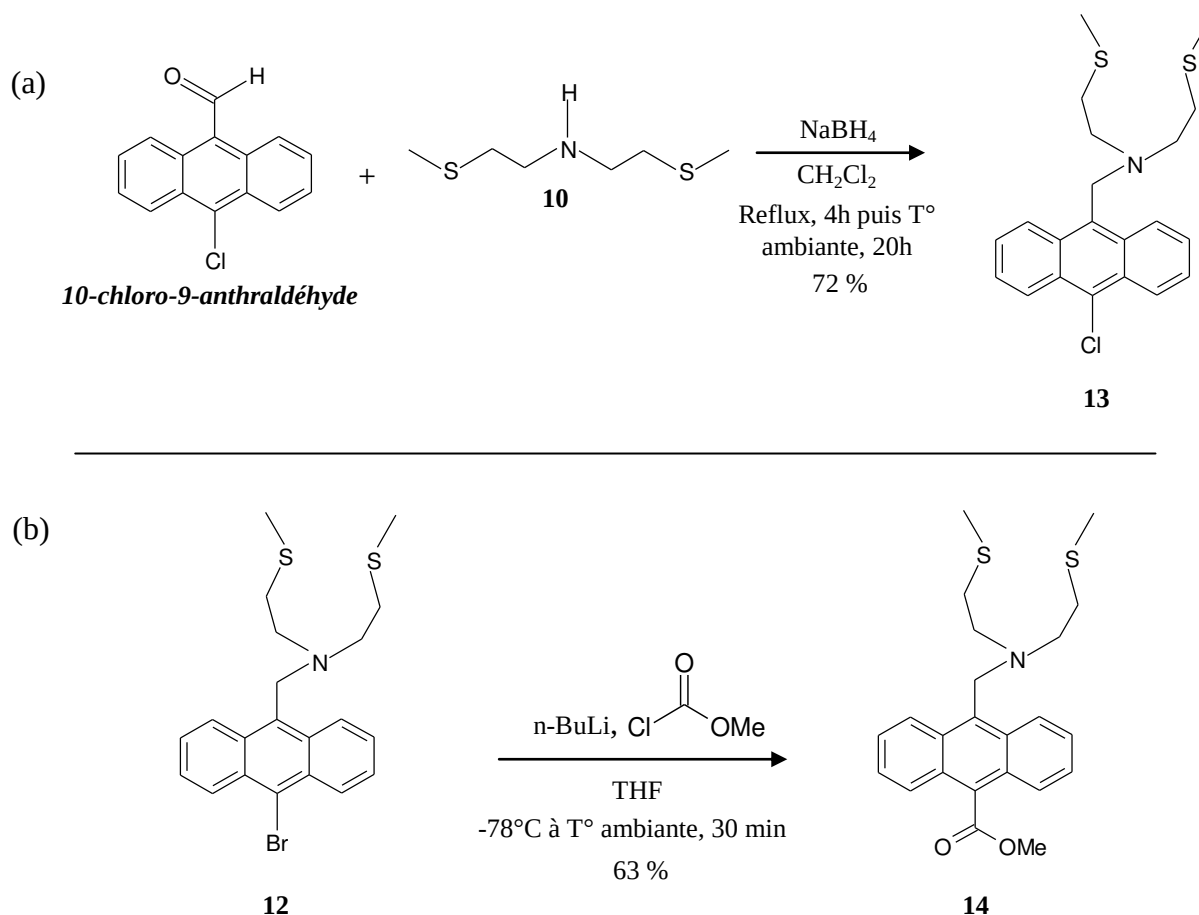


Figure 4.26 : Schéma de synthèse des fluoroionophores **13** (a) et **14** (b).

La synthèse de **13** implique dans un premier temps l'activation du 10-chloro-9-anthraldéhyde en présence de traces d'acide acétique. Après activation, s'ensuit l'attaque de **10** menant à la formation d'un sel d'imminium, lequel est réduit en présence de NaBH_4 afin d'obtenir **13**.

Le fluoroionophore **14** a, quant à lui, été obtenu via **12**, lequel fait office d'intermédiaire réactionnel. Par réaction successive du n-BuLi et du chloroformiate de méthyle sur **12**, **14** est obtenu avec un rendement de 78 %.

Comme pour les molécules précédentes, les différentes techniques de caractérisation envisagées ont permis de garantir la réussite de la synthèse de **13** et **14**. De fait, les protons et carbones caractéristiques du noyau aromatique de l'anthracène, des groupements CH_2 et CH_3 mais encore le groupement CH_2 faisant office d'espaceur présents dans **13** et **14** ont pu être clairement identifiés sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C de **13** et **14**. Le pic de résonance de l'espaceur atteste de la présence d'une liaison covalente créée entre l'ionophore et le fluorophore. De plus, un pic de résonance tant en RMN ^1H que ^{13}C typique d'un groupement fonctionnel du type ester méthylique présent dans le produit **14** a été clairement remarqué. De nouveau, la spectroscopie infrarouge a permis d'observer les fréquences de vibrations des liaisons présentes dans **13** et **14**. Par spectrométrie de masse, les pics correspondant aux ions moléculaires de **13** et **14** ont été indexés et correspondent aux masses moléculaires attendues.

De ces résultats, nous sommes en mesure d'affirmer que **13** et **14** ont été synthétisés avec succès.

4.3.2.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence des fluoroionophores **6**, **9**, **12**, **13** et **14**

Tout comme pour **4**, **11** et **16**, les spectres d'absorption de **6**, **9**, **12**, **13** et **14** enregistrés à une concentration de $1 \cdot 10^{-5}$ M pour **6** et de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M pour **9**, **12**, **13** et **14** dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) dévoilent 5 bandes d'absorption qui sont typiques de la structure fine vibrationnelle de l'anthracène présente dans chacune des molécules (Figure 4.27). Du fait que le spectre d'absorption de **6** ait été enregistré à une concentration plus faible que **9**, **12**, **13** et **14**, l'absorbance est plus faible dans le cas de **6**. On peut noter que les spectres d'absorption de **6**, **9** et **12** sont parfaitement identiques du fait de la partie fluorescente (bromoanthracène) qui est commune à ces trois molécules sondes fluorescentes. Bien que l'atome de brome ait été substitué par un chlore dans la molécule fluorescente **13**, il n'en reste pas moins que **13** exhibe la même allure que **6**, **9** et **12** (excepté un shift non significatif de 1 nm vers les plus faibles longueurs d'onde dans le cas de **13** par rapport à **6**, **9** et **12**). Dès lors, qu'il s'agisse d'un atome de brome ou de chlore, le spectre d'absorption reste fortement identique au niveau de la position des bandes aux longueurs d'onde considérées. De fait, les bandes d'absorption pour **6**, **9** et **12** sont situées à 326, 341, 359, 378 et 399 nm et pour **13** à 326, 341, 358, 377 et 398 nm.

Par contre, dans le cas de **14**, on observe un effet hypsochrome des 5 bandes d'absorption du fait du greffage non plus d'un atome de brome ou de chlore sur l'anthracène mais bien d'un groupement fonctionnel ester méthylique (Figure 4.27). Ces bandes sont localisées à 321, 336, 352, 370 et 391 nm. Pour rappel, ces bandes sont le résultat de l'absorption d'un photon d'énergie appropriée (domaine UV-visible) qui fait passer une molécule de l'état électronique fondamental singulet S_0 à un état électronique singulet excité S_1 (Figure 4.27). On peut remarquer à nouveau la présence de 2 bandes d'absorption supplémentaires (249 et 255 nm) repérées à plus faible longueur d'onde, autrement dit à plus haute énergie, qui proviennent de l'absorption d'un photon d'énergie plus élevée. Suite à l'absorption de ce photon à plus haute énergie, la molécule va passer de l'état fondamental S_0 à un état électronique singulet excité S_2 (de plus grande énergie).

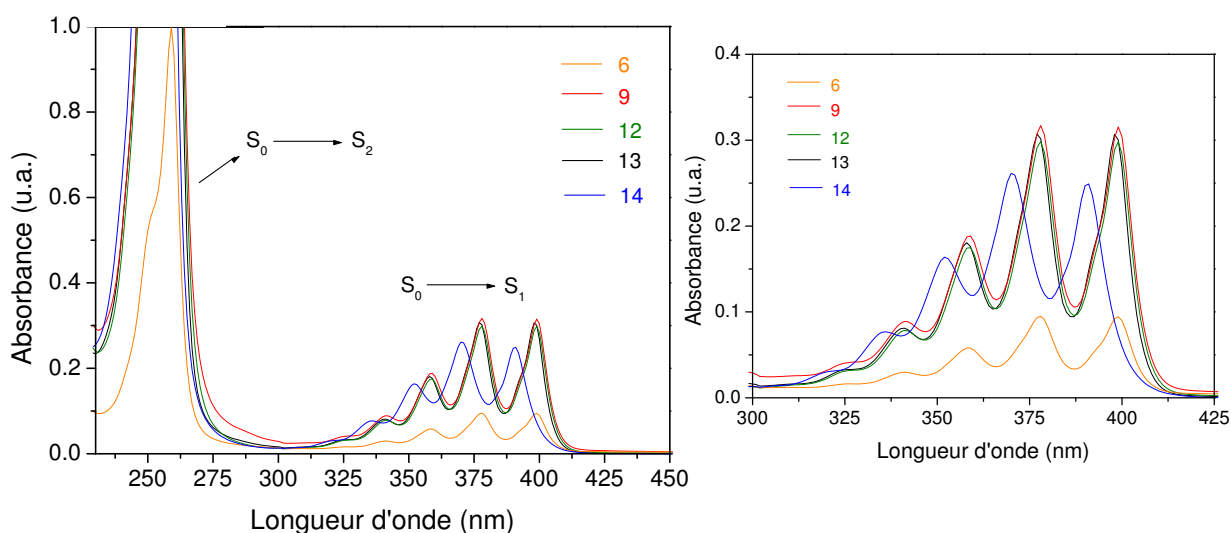


Figure 4.27 : Spectres d'absorption des fluoroionophores **6**, **9**, **12**, **13** et **14** dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Comparativement à **4**, **11** et **16**, on observe pour **6**, **9** et **12**, un effet bathochrome dû à la présence d'un atome de brome sur l'anthracène. Ce déplacement est représenté à la Figure 4.28 pour **11** et **12**.

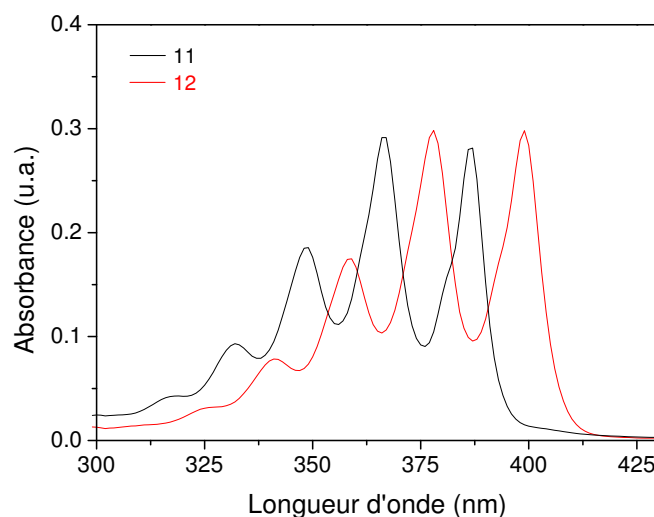


Figure 4.28 : Illustration du déplacement bathochrome observé pour les fluoroionophores **11** et **12**.

Comme expliqué précédemment pour **4**, **11** et **16**, le spectre d'émission de fluorescence n'étant finalement qu'une image dans le miroir du spectre d'absorption, il est sensé de retrouver pour **6**, **9**, **12**, **13** et **14** des spectres de fluorescence affichant la présence de 5 bandes d'émission de fluorescence repérées à 408, 428, 455, 486 et 512 nm (Figure 4.29). Ces bandes proviennent des différentes transitions radiatives possibles au départ du niveau vibrationnel $v = 0$ de l'état singulet excité S_1 .

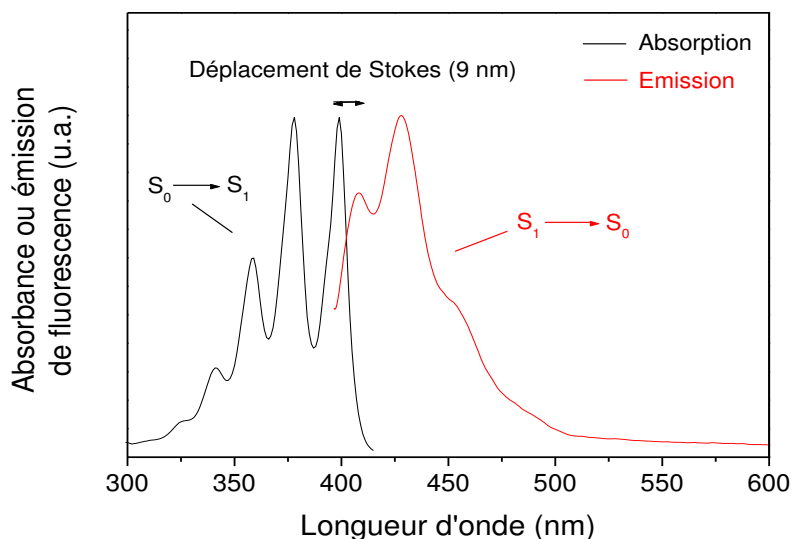


Figure 4.29 : Déplacement de Stokes observé pour les fluoroionophores **6**, **9**, **12** et **13** dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Le déplacement de Stokes est de 9 nm pour les molécules fluorescentes **6**, **9**, **12** et **13** alors qu'il était de 6 nm pour **4**, **11** et **16**.

Toutefois, **14** semble échapper à la règle de symétrie du spectre d'absorption et d'émission dans le miroir comme illustré à la Figure 4.30.

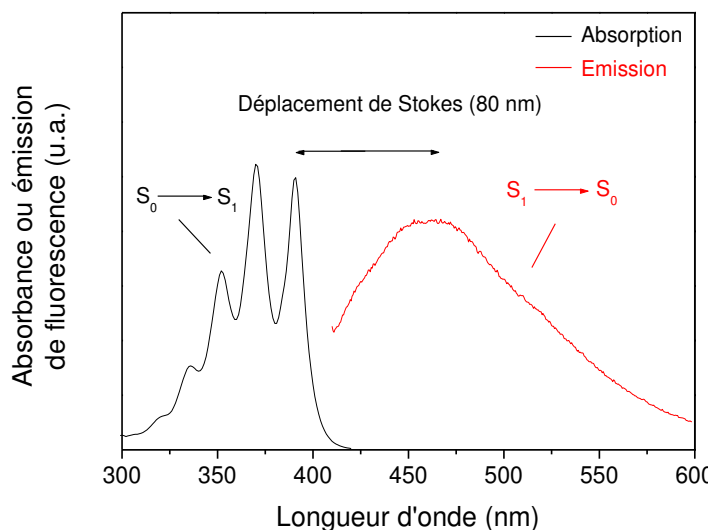


Figure 4.30 : Déplacement de Stokes observé pour le fluoroionophore **14** dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Le spectre d'émission de fluorescence de **14** ne montre qu'une seule et unique bande très large dont le maximum se situe à ~ 470 nm. Ce phénomène a déjà été observé et reporté par Werner et Hercules et d'autres groupes dans la littérature sur des molécules fluorescentes composées d'anthracène sur lequel a été greffé soit un groupement fonctionnel du type ester ou acide.¹⁹⁸⁻²⁰¹ Le manque de structure au niveau de la bande d'émission de fluorescence de **14** serait le résultat d'un transfert de charge à l'état excité entre le groupement fonctionnel ester et le noyau de l'anthracène. Le changement drastique de géométrie noté à l'état excité expliquerait le large déplacement de Stokes de 80 nm observé dans le cas de **14**.

De ces spectres d'absorption et d'émission, nous pouvons conclure que l'anthracène fait partie intégrante des produits synthétisés et que les liens créés avec les groupements ionophores n'altèrent pas la fluorescence. À noter, une déstructuration de la bande d'émission de **14** dû entre autres à un transfert de charge et une modification de la géométrie à l'état excité qui a pour effet d'induire un large déplacement de Stokes en comparaison à **6**, **9**, **12** et **13**. Fonctions du groupement substitué sur l'anthracène des déplacements bathochrome ou hypsochrome sont remarqués.

4.3.2.2. Etude préliminaire de la réponse des fluoroionophores **6** et **12** à l'ion Hg^{2+}

Dans un premier temps, une étude préliminaire a été faite sur **6** et **12** afin de voir si le fait de modifier l'entité fluorescente via le greffage d'un atome électroattracteur, en particulier le brome, pouvait induire des changements de réponse particulièrement au niveau de la sélectivité envers l'ion Hg^{2+} vis-à-vis d'autres ions métalliques susceptibles d'interférer lors des mesures. Les protocoles opératoires de ces différents tests sont proches de ceux suivis pour les molécules déjà étudiées auparavant, **4**, **11** et **16** puisqu'il s'agit de la même partie fluorescente, excepté la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{excitation}$) qui est de 378 nm au lieu de 367 nm du fait de la présence d'un atome de Brome sur l'anthracène.

Les droites de titrage établies respectivement pour **6** et **12** et représentées à la Figure 4.31 exhibent toutes deux un renforcement de l'intensité de fluorescence linéaire

¹⁹⁸ A. Weller, *Pure Appl. Chem.*, **1968**, 16, 115-123.

¹⁹⁹ T. C. Werner, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 1030-1037.

²⁰⁰ R. S.-L. Shon, D. O. Cowan, W. W. Schmieg, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 2087-2092.

²⁰¹ A. Tamayo, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, P. González, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 8105-8115.

fonction de la concentration en ions Hg^{2+} . Comme observé lors des tests de droites de titrage pour **4**, **11** et **16**, une seconde zone linéaire apparaît. En outre, l'ajout d'un groupement sur le fluorophore a provoqué un élargissement de la gamme de concentrations dans laquelle la molécule présente une relation linéaire exploitable. De fait, les gammes de concentrations pour lesquelles les molécules peuvent être exploitables s'étendent respectivement de $4.00 \cdot 10^{-7}$ M (80 ppb) à $8.59 \cdot 10^{-5}$ M (17231 ppb) pour **6** et de $4.00 \cdot 10^{-7}$ M (80 ppb) à $2.86 \cdot 10^{-5}$ M (5737 ppb) pour **12**. Ces gammes sont approximativement du même ordre de grandeur que pour **4** et **11**, excepté le fait que pour **6** et **12** la seconde droite linéaire se produit jusqu'à des concentrations encore plus importantes. Une fois les tests de droites de titrage accomplis, nous avons évalué la sélectivité de **6** et **12** dont les histogrammes sont repris à la Figure 4.32 envers l'ion Hg^{2+} par rapport à d'autres ions, identiques à ceux étudiés précédemment. Les résultats obtenus au niveau du test de sélectivité pour **6** et **12** ont été comparés à ceux de **4** et **11** afin de mieux percevoir l'effet du substituant sur l'entité fluorescente.

Parmi ces différents ions métalliques, on remarque une nouvelle fois un renforcement de fluorescence important des molécules fluorescentes **6** et **12** (d'autant plus réaliste pour **6**) en présence des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} , ce qui n'est pas étonnant avec ce qui a déjà été observé puisque l'ionophore des molécules fluorescentes **6** et **12** est toujours du type soufré (comme c'était déjà le cas pour **4** et **11**) lequel s'est montré et s'établit encore une fois être sélectif aux ions Cu^{2+} et Pb^{2+} . Si on compare ces deux histogrammes tracés pour **6** et **12** à l'image de ceux obtenus pour **4** et **11**, on constate que le simple fait d'avoir modifié la structure de l'anthracène par greffage d'un atome de Brome sur ce composé fluorescent tout en préservant la partie complexante à base d'atomes de soufre a eu pour effet d'améliorer la sélectivité de **6** et **12** pour l'ion Hg^{2+} . En effet, par comparaison entre les histogrammes dessinés au terme des tests de sélectivité de **4** et **11** et ceux de **6** et **12**, on remarque un léger renforcement des performances des molécules sondes fluorescentes dans le cas de **6** et **12** pour l'ion Hg^{2+} bien que ces molécules restent sélectives aux ions Cu^{2+} et Pb^{2+} . Autrement dit, les valeurs des ratios $I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ et $I/I_0 \text{ Pb}^{2+}$ déterminés pour les molécules fluorescentes **6** et **12** sont plus faibles que ceux évalués pour les molécules **4** et **11**. Une légère augmentation du ratio $I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ pour les molécules **6** et **12** par rapport aux ratios $I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ déterminés avec les molécules fluorescentes **4** et **11** peut être soulignée.

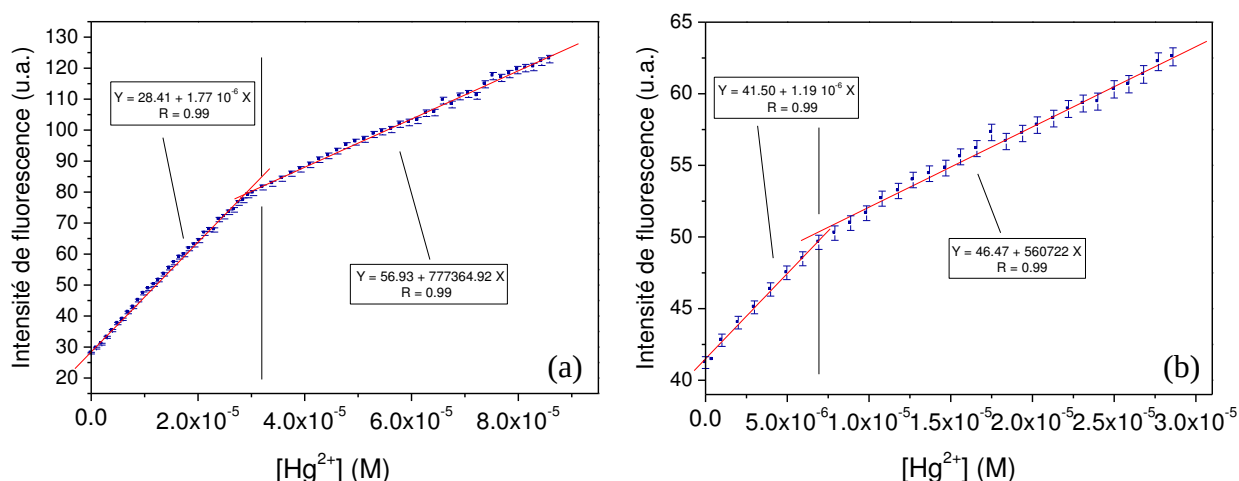


Figure 4.31 : Courbes de titrage ($\lambda_{\text{excitation}} = 378 \text{ nm}$) des fluoroionophores 6 (a) et 12 (b).

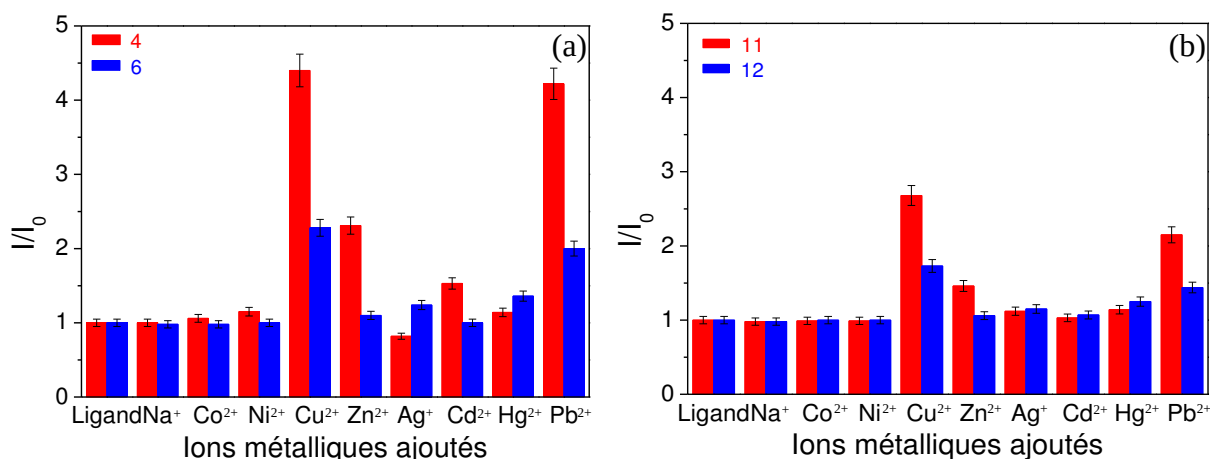


Figure 4.32 : Etude de la sélectivité des fluoroionophores 4 et 6 (a), 11 et 12 (b).

La seule différence notable au niveau de ces 4 molécules sondes fluorescentes réside au niveau du greffage d'un atome de Br sur l'anthracène (**6** et **12**) ; l'ionophore, quant à lui, est resté inchangé et est soit $\text{XR} = \text{SEt}$ ou $\text{XR} = \text{SMe}$ en référence à la Figure 4.2. Afin de confirmer ces tendances, à savoir que la modification du fluorophore pouvait modifier, en d'autres termes, améliorer la sélectivité d'une molécule sonde fluorescente, des tests de sélectivité ont été exécutés pour **6** et **12** et sont détaillés à la Figure 4.33. On remarque une sélectivité importante de **6** et **12** pour Cu^{2+} et Pb^{2+} et moindre pour Hg^{2+} . Néanmoins, ces résultats recueillis au terme de ces tests demeurent très alléchants puisque si on observe de plus près les histogrammes obtenus, on souligne une diminution importante de la différence d'intensité de fluorescence pour Cu^{2+} , Pb^{2+} et Hg^{2+} par rapport aux histogrammes obtenus pour **4** et **11**. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas de la molécule 6 par rapport à la molécule 4.

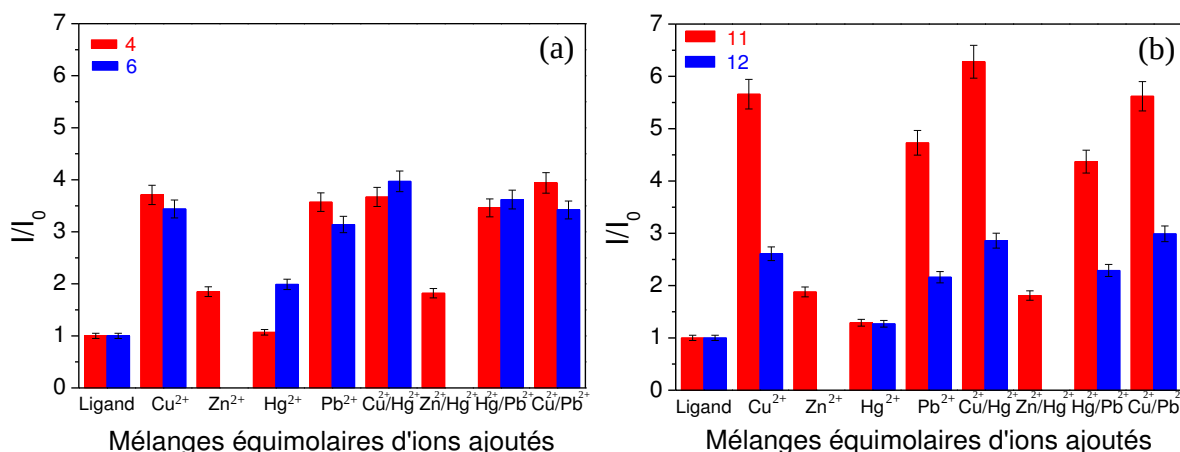


Figure 4.33 : Etude de la sélectivité des fluoroionophores 4 et 6 (a), 11 et 12 (b).

Au terme de cette étude préliminaire, bien qu'il soit apparu que les molécules fluorescentes **6** et **12** étaient formellement sélectives aux ions Cu²⁺ et Pb²⁺ nous avons pu mettre en exergue l'avantage, l'utilité, la perspicacité de modifier également la partie fluorescente d'un fluoroionophore en vue d'améliorer la sélectivité envers les ions Hg²⁺ au détriment des ions compétiteurs comme Cu²⁺ et Pb²⁺ et, ainsi, concevoir une molécule sonde fluorescente plus sensible et sélective à l'ion Hg²⁺.

4.3.2.3. Etude de la sélectivité des fluoroionophores 9, 12, 13 et 14 à l'ion Hg²⁺

Afin de confirmer les résultats obtenus dans le cadre de **6** et **12**, une étude de sélectivité plus rigoureuse a été envisagée sur **12** mais également sur **9**, **13** et **14** pour les mêmes raisons que celles exposées dans le cas de **11** et **16**. Lors de cette étude, la longueur d'onde d'excitation sélectionnée est de 399 nm (**12**), 398 nm (**13**) et 391 nm (**14**) et correspond à la bande d'absorption située à la plus grande longueur d'onde. Comme déjà relaté dans ce chapitre, il est préférable de travailler non plus sur la bande la plus intense (378 nm) mais bien sur la bande d'absorption située à la plus haute longueur d'onde afin d'éviter une perte de signal.

Afin de fixer la valeur de concentration idéale avec laquelle travailler lors des tests de sélectivité pour les molécules fluorescentes **9**, **12**, **13** et **14**, des droites de calibration ont été réalisées par spectroscopie UV-visible et sont reprises à la Figure 4.34.

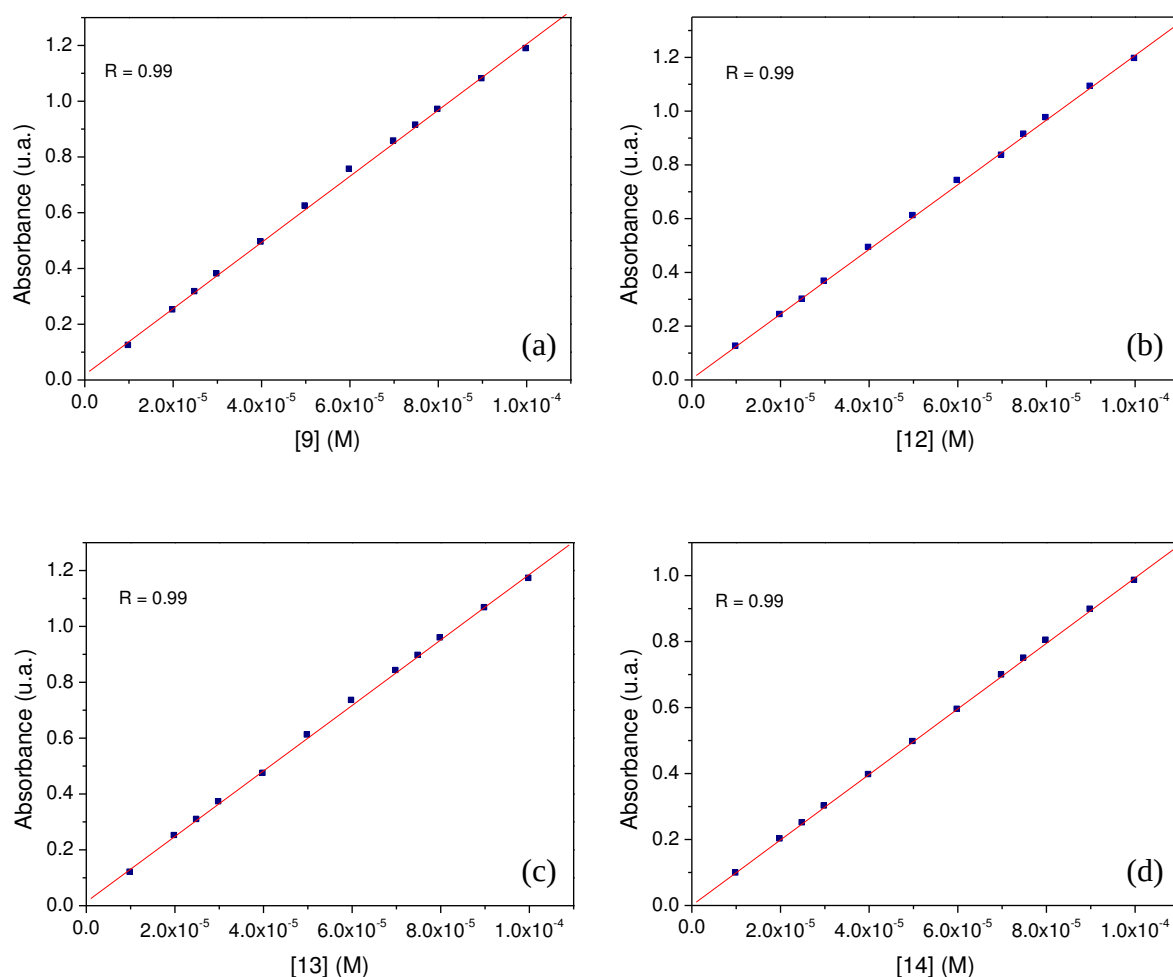
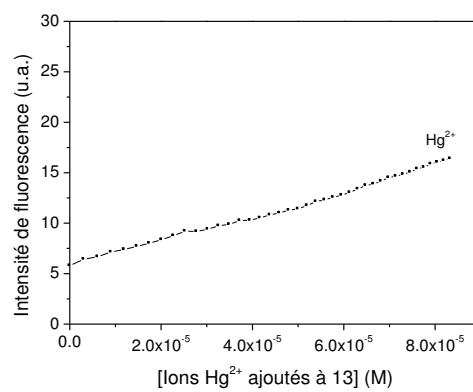
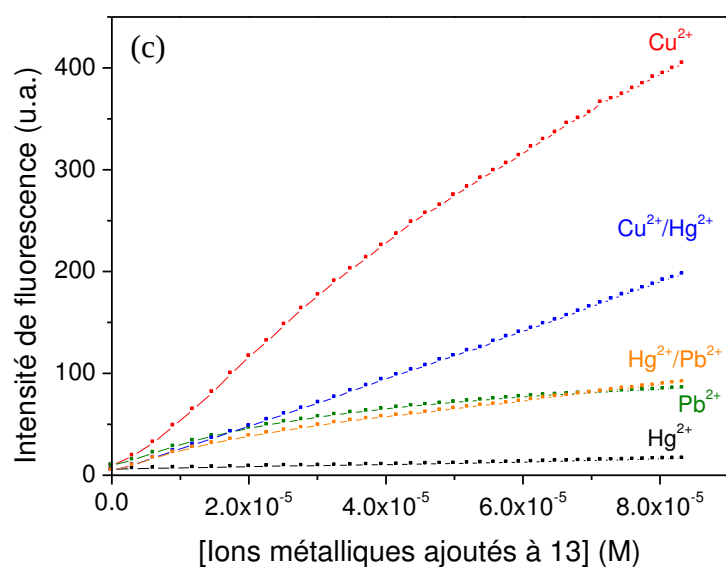
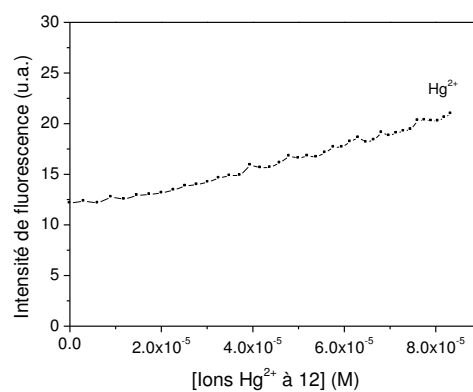
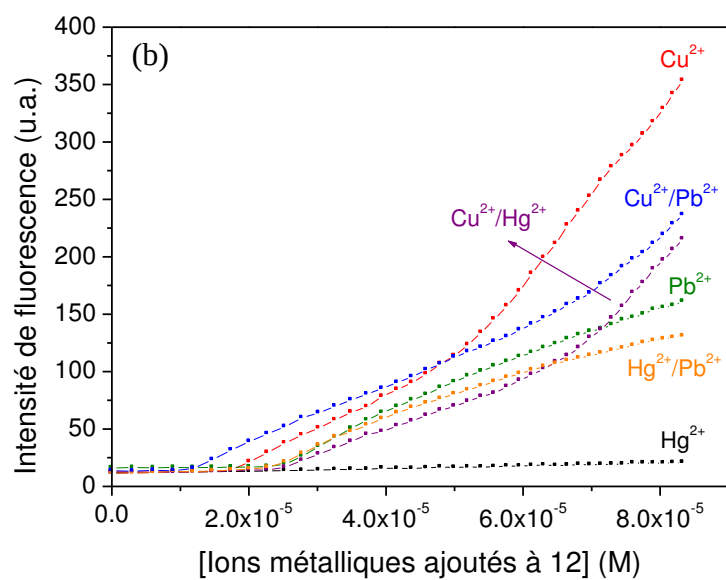
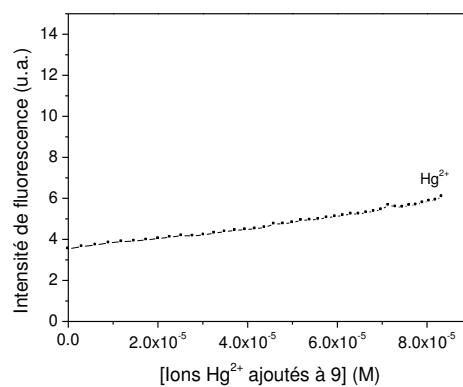
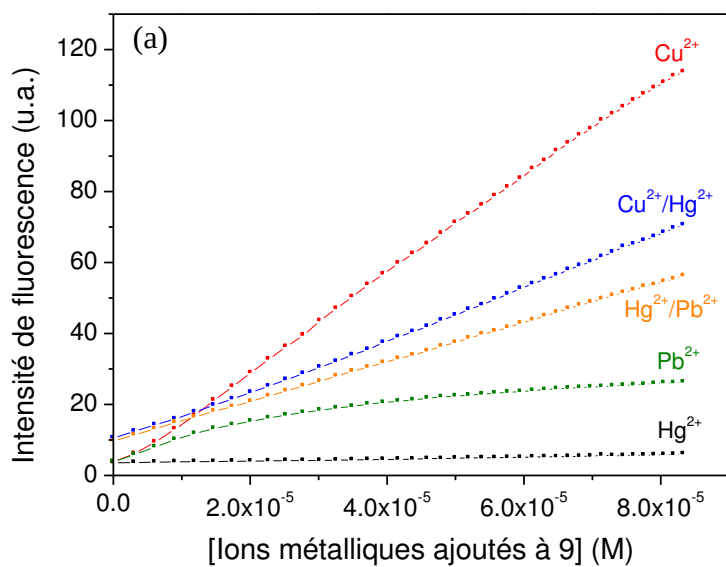


Figure 4.34 : Droites de calibration des fluoroionophores 9, 12, 13 et 14 établies par spectroscopie UV-visible.

Comme pour **11** et **16** et sur base des conditions de l'équation de Beer-Lambert, la concentration optimale à considérer a été fixée à 2.5×10^{-5} M tant pour **9**, **12**, **13** et **14**.

Pour rappel, le mode opératoire pour la réalisation de ces tests est détaillé au chapitre 3 au point 3.4.2. Au cours de l'étude préliminaire, on a pu constater que les ions qui posaient le plus de soucis pour pouvoir détecter sensiblement et sélectivement l'ion Hg^{2+} étaient les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} . Par conséquent, seules les réponses de **9**, **12**, **13** et **14** envers les ions métalliques Hg^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} et des co-mélanges à même concentration de ces dits ions ont été étudiées. Les courbes de titrage de **9**, **12**, **13** et **14** sont présentées à la Figure 4.35.



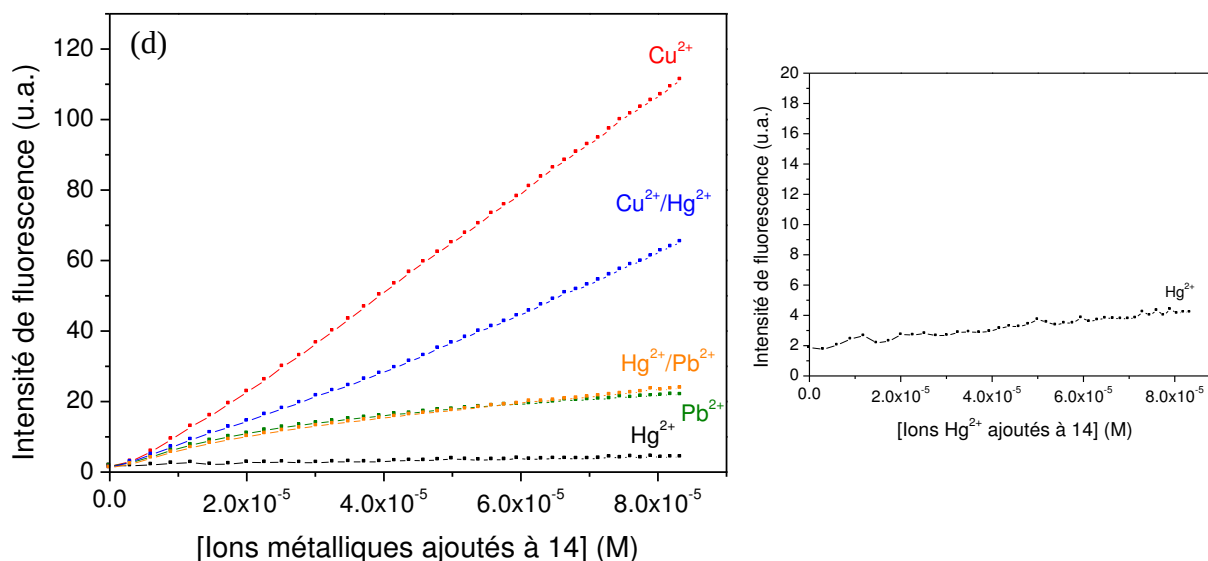


Figure 4.35 : Courbes de titrage obtenues par spectroscopie de fluorescence des fluoroionophores **9** (a), **12** (b), **13** (c) et **14** (d) en présence de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$.

Comme pour **4**, **11** et dans une moindre mesure **16**, les molécules **9**, **12**, **13** et **14** semblent dévoiler de manière générale une plus grande sélectivité envers l'ion Cu^{2+} et Pb^{2+} que pour l'ion Hg^{2+} (Figure 4.35). Afin de s'en assurer, les rapports I/I_0 pour 1 équivalent en ions ajoutés sont repris au Tableau 1.2.

	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Pb}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (1 éq.)
9	9.48	1.18	4.43	2.55	2.45
12	2.97	1.14	1.21	1.44	3.82
13	15.57	1.59	5.45	13.41	9.25
14	18.93	1.50	7.67	14.15	9.77

Tableau 4.2 : Ratios I/I_0 des fluoroionophores **9**, **12**, **13** et **14** envers les différents ions étudiés.

On notera que le ratio le plus important de **9**, **12**, **13** et **14** est observé en présence de l'ion Cu^{2+} . Sur base des ratios I/I_0 , **9**, **12**, **13** et **14** apparaissent être sélectives à l'ion Cu^{2+} puis à l'ion Pb^{2+} . De nouveau, la tendance qu'à un ionophore soufré à complexer sélectivement l'ion Cu^{2+} et l'ion Pb^{2+} au préjudice de l'ion Hg^{2+} se confirment. À présent, si on considère uniquement les ions Hg^{2+} et Pb^{2+} , on remarquera aussi que **9**, **12**, **13** et **14**

présentent une plus grande affinité pour l'ion Pb^{2+} . Si on en croit les ratios $I/I_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, **9**, **12**, **13** et **14** différencieraient et privilégieraient la complexation avec l'ion Cu^{2+} plutôt qu'avec l'ion Hg^{2+} ; ce qui signifierait que **9**, **12**, **13** et **14** pourraient détecter sélectivement l'ion Cu^{2+} . Il en va de même pour les mélanges $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ pour lesquels l'ion Pb^{2+} apparaît comme étant l'ion préférentiellement chélaté par **9**, **12**, **13** et **14**.

Toutefois, dans le cas de **12**, les valeurs des ratios I/I_0 pour chacun des ions étudiés sont très proches. De fait, si on s'intéresse aux courbes de titrage de **12**, on s'aperçoit que **12** dévoile dans une gamme de détection allant de 0 à ~ 0.5 équivalents une aussi bonne sélectivité envers l'ion Hg^{2+} que pour Cu^{2+} et Pb^{2+} . Par contre, à plus haute concentration **12** répond plus sélectivement à Cu^{2+} et Pb^{2+} . Afin de confirmer la tendance observée (à savoir un renforcement de la sélectivité envers l'ion Hg^{2+} lorsque la partie fluorescente est modifiée, dans ce cas-ci greffage d'un atome d'un brome) lors de l'étude préliminaire réalisée sur **11** et **12**, un tableau reprenant les valeurs des ratios I/I_0 de **11** et **12** déterminés sur base des courbes de titrage figure ci-dessous.

	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Pb}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (1 éq.)
11	5.81	1.34	3.30	3.77	2.13
12	2.97	1.14	1.21	1.44	3.82

Tableau 4.3 : Comparaison des ratios I/I_0 des fluoroionophores **11 et **12** envers les différents ions étudiés.**

Bien que **12** reste relativement plus sélective à l'ion Cu^{2+} , on remarque toutefois une augmentation de la sélectivité de **12** pour l'ion Hg^{2+} par rapport à **11**. Dès lors, le greffage d'un atome électro-attracteur (Brome) ou mésomère attracteur (ester méthylique) sur l'anthracène induirait un effet positif sur la sélectivité voire sensibilité de la molécule.

Cependant, cette tendance ne se confirme pas pour les molécules sondes fluorescentes **9**, **13** et **14** pour lesquels la complexation de l'ion Cu^{2+} voire Pb^{2+} est vivement favorisée (Tableau 1.2). De plus, le fait de varier le nombre de carbones entre l'atome chélatant, le soufre, et l'azote n'apporte aucun privilège pour la détection de l'ion Hg^{2+} . Au contraire, si on compare les ratios I/I_0 de **9** et **12** (Tableau 1.3) on se rend compte

que le fait d'envisager un ionophore avec deux bras dissymétriques et plus long que pour **12** provoquerait même une amélioration de la sélectivité envers les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} du fait d'une plus grande flexibilité de l'ionophore.

Concernant la sélectivité des molécules sondes fluorescentes **9**, **12**, **13** et **14**, il semblerait qu'elles puissent également détecter sélectivement l'ion Cu^{2+} lorsque ce dit ion métallique est mis en présence d'autres ions tels que Pb^{2+} et Hg^{2+} .

Pour résumer cette section de résultats, il en ressort que le fait de modifier dans certains cas (**12**) la partie fluorescente permet d'améliorer légèrement la sélectivité envers l'ion Hg^{2+} voire même d'accroître la sensibilité d'une molécule (gamme de détection et variation de fluorescence provoquée par les différents ajouts d'aliqouts d'ions Hg^{2+}). De plus, lors de la première partie de résultats consacrée à la modification de l'ionophore (point 4.2), il est apparu que le fait d'envisager l'atome de sélénium en lieu et place du soufre pouvait avoir un effet bénéfique sur les performances de la molécule sonde fluorescente en termes de sensibilité et sélectivité pour la détection des ions Hg^{2+} . Cependant, à ce stade-ci, aucune molécule ne s'est révélée sensible et sélective à l'ion Hg^{2+} . Dès lors, il apparaissait opportun et intéressant de combiner l'ionophore sélénié **15** à une entité fluorescente modifiée et toujours basée sur l'anthracène.

4.3.3. Synthèse et caractérisation des fluoroionophores **17** et **18**

À la Figure 4.36 sont schématisés les nouveaux fluoroionophores **17** et **18** envisagés dans l'optique de concevoir la molécule sonde fluorescente la plus sensible et sélective possible à l'ion Hg^{2+} .

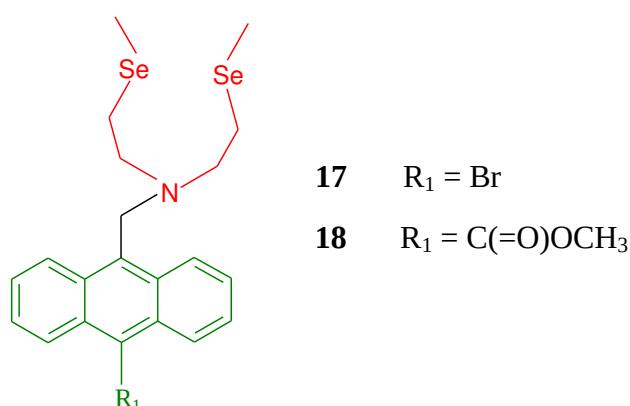
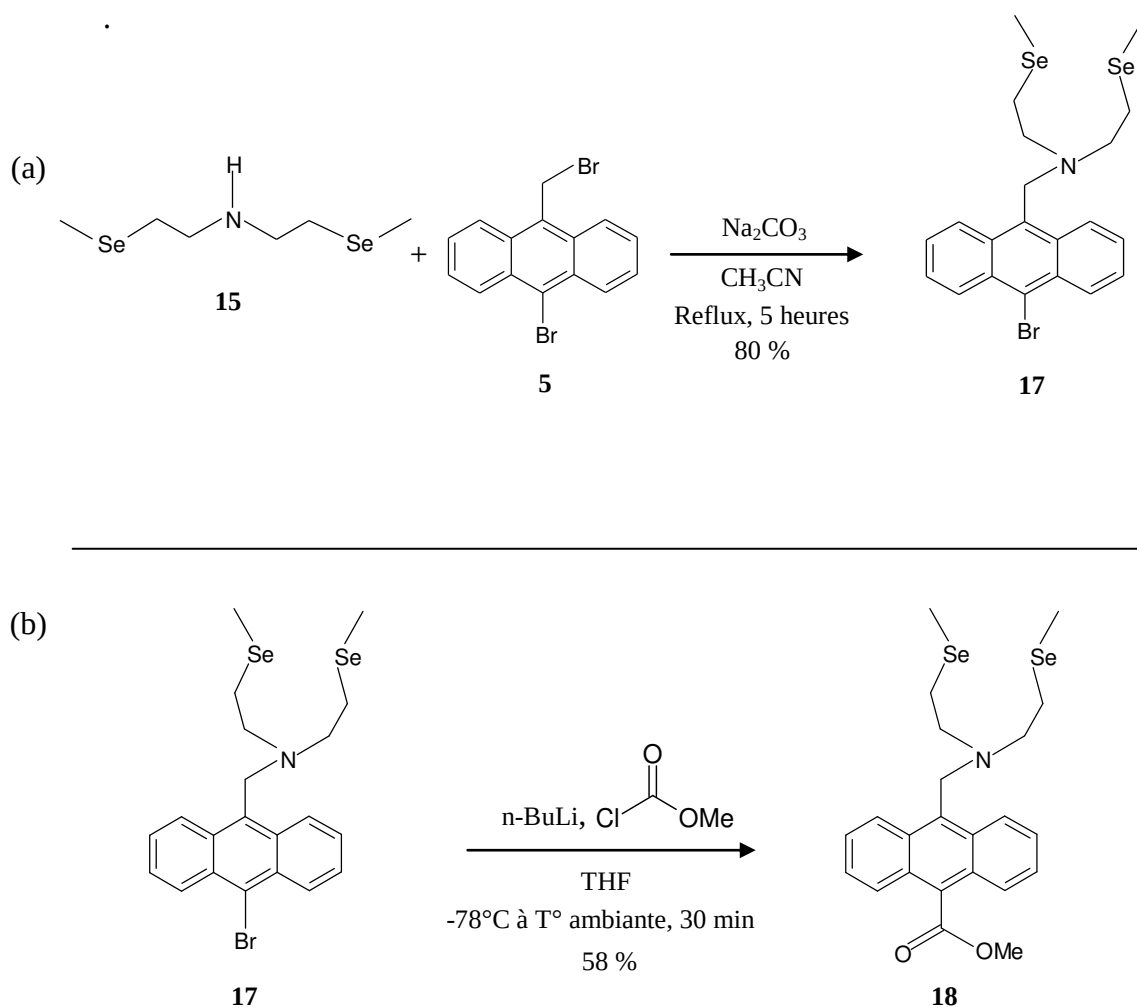


*Figure 4.36 : Fluoroionophores **17** et **18** envisagés pour obtenir une molécule fluorescente potentiellement sensible et sélective à l'ion Hg^{2+} .*

Les substituants liés au noyau aromatique de l'anthracène qui ont retenu toute notre attention sont d'une part, le brome, et d'autre part, un ester méthylique. En outre, ces substituants devront être « préservés » lors du greffage covalent ou de l'immobilisation de la molécule dans la matrice mésoporeuse du type SBA-15 en vue de concevoir les nanosenseurs.

Les schémas de synthèse de **17** et **18** sont repris à la Figure 4.37 et sont similaires respectivement aux fluoroionophores **12** et **14**. On soulignera que **17** est en fin de compte l'intermédiaire réactionnel de **18**.



Les différentes techniques de caractérisation considérées ont confirmé les structures moléculaires prédites pour **17** et **18**.

4.3.3.1. Etude par spectroscopie UV-visible et de fluorescence des fluoroionophores 17 et 18

Comme attendu, les spectres d'absorption de **17** et **18** enregistrés dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v)¹⁵⁶ montrent 5 bandes d'absorption. Tout comme pour **6**, **9** et **12**, les bandes d'absorption de **17** sont situées à 326, 341, 359, 378 et 399 nm (Figure 4.38). Quant au spectre d'absorption du fluoroionophore **18**, il expose des bandes à 321, 336, 352, 370 et 391 nm.

Les structures de **17** et **18** étant respectivement identiques à **12** et **14** à l'exception près de l'atome chélatant, nous ne rentrerons plus dans les détails concernant l'interprétation des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence.

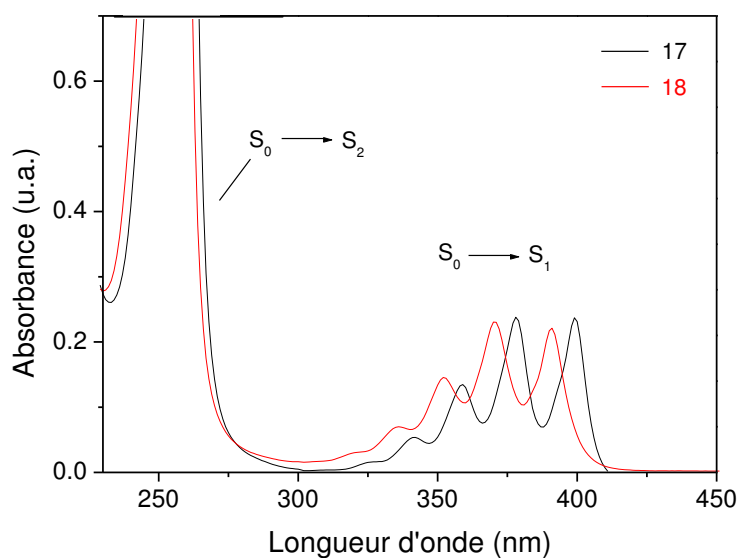


Figure 4.38 : Spectres d'absorption des fluoroionophores 17 et 18 dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Tout comme les molécules **6**, **9** et **12**, le fluoroionophore **17** se caractérise par un déplacement de Stokes de 9 nm (Figure 4.39).

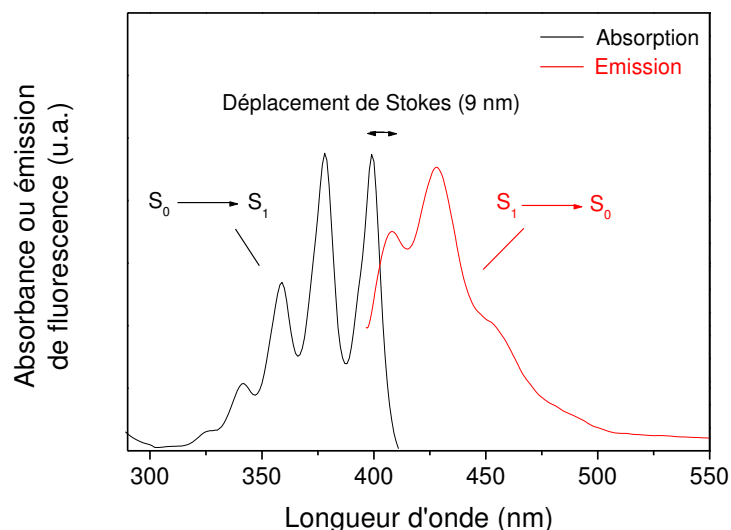


Figure 4.39 : Déplacement de Stokes observé pour le fluoroionophore 17 dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Dû à la présence d'un groupement fonctionnel type ester méthylique sur l'anthracène, un transfert de charge est possible à l'état excité comme mentionné pour **14**, ce qui a pour conséquence de provoquer une déstructuration de la bande d'émission de fluorescence. Tout comme **14**, **18** dévoile également une bande d'émission de fluorescence non structurée à ~ 470 nm ainsi qu'un important déplacement de Stokes de 80 nm comme illustré à la Figure 4.40.

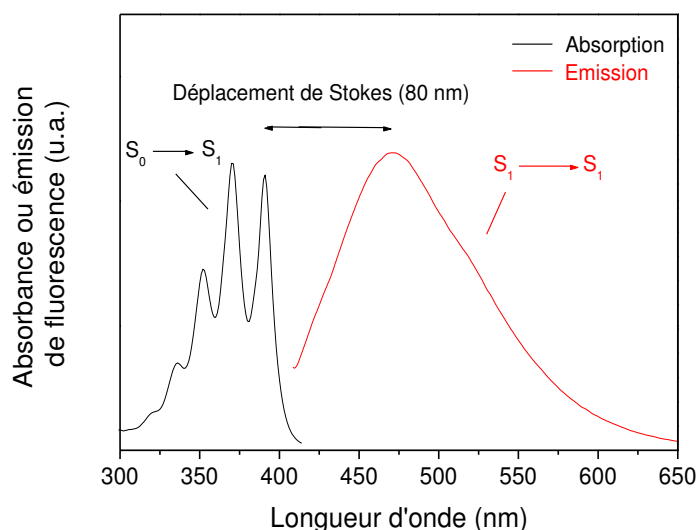


Figure 4.40 : Déplacement de Stokes observé pour le fluoroionophore 18 dans une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v).

Comme avancé précédemment, les spectres d'absorption et d'émission de **17** et **18** témoignent de la présence de l'anthracène dans la structure moléculaire de **17** et **18**. De ces spectres, nous pouvons affirmer que le lien covalent créé entre la pince sélénée dont la fonction est de chélater le plus sensiblement et sélectivement l'ion Hg^{2+} et l'entité fluorescente ne modifie pas la fluorescence des molécules sondes **17** et **18**. Excepté que dans le cas de **18**, une déstructuration de la bande d'émission est notée.

4.3.3.2. Etude préliminaire de la réponse des fluoroionophores 17 et 18 à l'ion Hg^{2+}

Afin de vérifier la valeur de nos présages, une première étude a été réalisée sur **17** et **18**. Pour ce faire, différents microvolumes (5 μl) successifs d'une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) en ions Hg^{2+} ($6.01 \cdot 10^{-5}$ (**17**) ou $6.01 \cdot 10^{-4}$ M (**18**)) ont été ajoutés à 3 ml d'une solution EtOH:H₂O (10:1 v/v) de ces deux nouvelles molécules ($1 \cdot 10^{-5}$ M (**17** ou **18**)). Les spectres d'émission de fluorescence ont été collectés en fixant la longueur d'excitation à 378 nm (**17**) ou 370 nm (**18**) qui correspond pour chacune des molécules à la bande d'absorption la plus intense. Par la mise en graphique du maximum de l'intensité de la bande d'émission (428 nm pour **17** et 467 nm pour **18**) la plus intense et sensible propre à chaque molécule en fonction de la concentration en ions Hg^{2+} , les courbes de titrage ont ainsi pu être tracées (Figure 4.41).

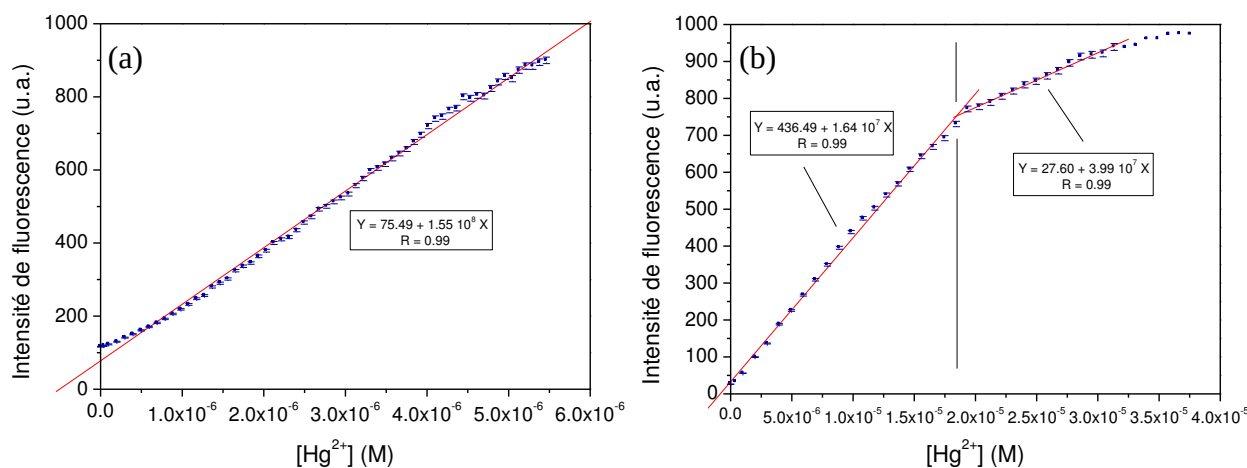


Figure 4.41 : Courbes de titrage des fluoroionophores **17** (a) et **18** (b).

Ces deux nouvelles molécules sondes fluorescentes, **17** et **18** répondent tous deux par une augmentation de fluorescence proportionnelle à la concentration en ions Hg^{2+} ajoutés. La gamme de détection pour **17** s'étend de $4.00 \cdot 10^{-8}$ à $5.46 \cdot 10^{-6}$ M (8-1100 ppb). Cependant, il semblerait qu'on puisse détecter l'ion Hg^{2+} encore à plus haute concentration

du fait de l'absence d'un plateau de saturation. La courbe de titrage recueillie pour **18** affiche, quant à elle, deux droites différentes, la première dans une gamme de concentration allant de $4.00 \cdot 10^{-7}$ à $1.85 \cdot 10^{-5}$ M (80-3711 ppb) et la seconde droite de $1.94 \cdot 10^{-5}$ M à $3.13 \cdot 10^{-5}$ M (3891-6278 ppb). Chaque ajout d'ions Hg^{2+} à la solution induit d'intenses variations de fluorescence (Figure 4.41 b).

17 et **18** ont, ensuite, été soumis à des tests de sélectivité dont les résultats sont présentés à la Figure 4.42.

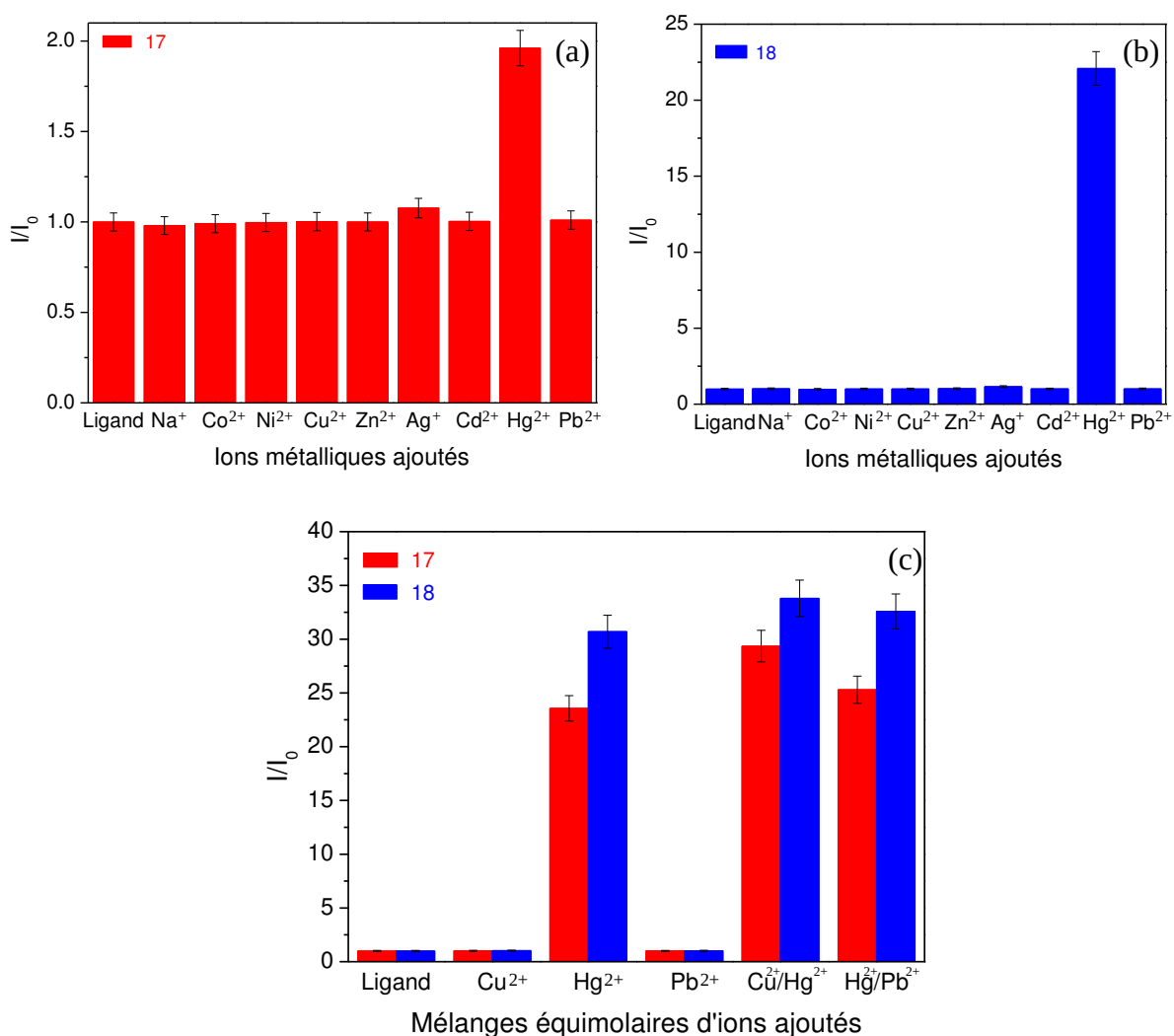


Figure 4.42 : Etude de la sélectivité des fluoroionophores **17** (a) et **18** (b), **17** et **18** (c).

Comme on peut le remarquer à la Figure 4.42a et 4.42b, **17** et **18** affichent un renforcement de l'émission de fluorescence important, en particulier pour **18**, envers l'ion Hg^{2+} par rapport aux autres ions étudiés qui eux ne provoquent aucune variation de l'intensité de fluorescence. On notera pour ces deux nouvelles molécules sondes

fluorescentes ô combien prometteuses pour la détection et le dosage des ions Hg^{2+} une augmentation de ~ 2 fois la valeur initiale d'intensité de fluorescence (c'est-à-dire qui correspond au ligand sans ion) en présence de l'ion Hg^{2+} pour **17** et surtout une augmentation de ~ 24 fois dans le cas de **18**, ce qui est tout à fait remarquable.

La sélectivité de **17** et **18** a été déterminée en étudiant sa capacité à détecter, en d'autres termes différencier, les ions Hg^{2+} d'ions compétiteurs tels que Cu^{2+} et Pb^{2+} . Pour ce faire, des mélanges équimolaires $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ ont été préparés. Pour ces solutions, un excès en ions métalliques de 2 équivalents par rapport à 1 équivalent en molécule sonde a été envisagé afin de s'assurer que toutes les molécules soient complexées par une seule espèce d'ions métalliques présents dans les co-mélanges.

Si on compare le maximum de fluorescence de **17** et **18** en présence d'ions Hg^{2+} avec le maximum de fluorescence en présence d'autres ions mais aussi en présence des mélanges équimolaires $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, on peut voir que la réponse n'est pas affectée. Dans tous les cas où Hg^{2+} est présent l'intensité de fluorescence est de valeur presque similaire à celle de Hg^{2+} , ce qui voudrait dire que l'émission de fluorescence observée proviendrait uniquement de la complexation de l'ion Hg^{2+} confirmant l'excellente sélectivité de **17** et **18** envers cet ion très toxique.

Afin de se rendre compte du travail accompli et de l'extraordinaire sélectivité affichée en particulier par **18**, un récapitulatif des tests de sélectivité réalisés lors d'une étude préliminaire sur les molécules sondes fluorescentes **4**, **6**, **11**, **12**, **16**, **17** et **18** dans le cadre de cette thèse de doctorat est repris à la Figure 4.43.

Sur ce graphe en bâtonnets, on soulignera très clairement l'importante sélectivité de **18** pour l'ion Hg^{2+} . À première vue, le fait d'avoir considéré le sélénium en tant qu'atome chélatant à l'ion Hg^{2+} et d'avoir envisagé de modifier la structure du fluorophore notamment en greffant un groupement électro-attracteur (brome) ou mésomère attracteur (ester méthylique) sur l'anthracène semble avoir été la combinaison idéale pour mener à un fluoroionophore hautement sensible et sélectif à l'ion Hg^{2+} . Afin de confirmer ces résultats très encourageants et prometteurs dans le domaine de développement de molécules sondes fluorescentes performantes pour le dosage des ions Hg^{2+} , une étude plus rigoureuse a été réalisée.

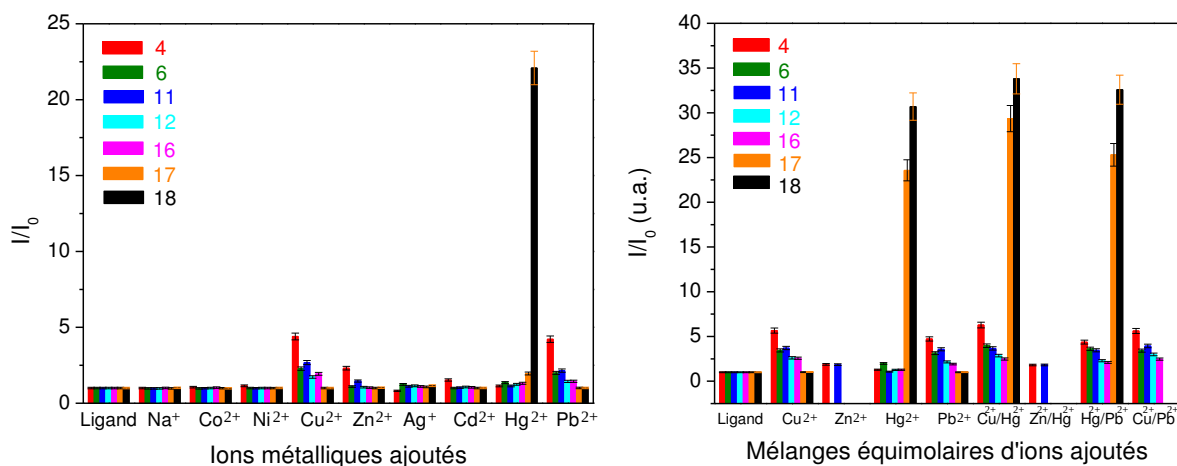


Figure 4.43 : Récapitulatif de la sélectivité des fluoroionophores 4, 6, 11, 12, 16, 17 et 18.

4.3.3.3. Etude de la sélectivité des fluoroionophores 17 et 18 à l'ion Hg^{2+}

Comme pour les autres molécules sondes fluorescentes, cette étude draconienne de sélectivité impliquait dans un premier temps l'établissement de droites de calibration de **17** et **18** par spectroscopie UV-visible (Figure 4.44) afin de déterminer la concentration idéale en molécules fluorescentes à considérer pour la réalisation des courbes de titrage.

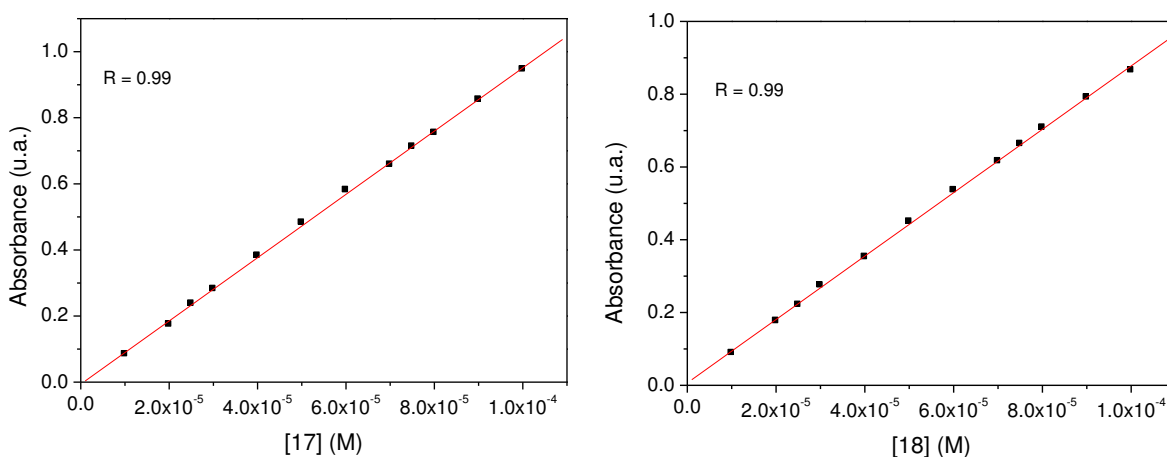


Figure 4.44 : Droites de calibration des fluoroionophores 17 et 18 établies par spectroscopie UV-visible.

Sur base de ces droites de calibration collectées par spectroscopie UV-visible, la concentration idéale de **17** et **18** à envisager pour les tests de sélectivité a été fixée à $2.5 \cdot 10^{-5}$ M.

Après détermination de la concentration optimale à considérer de **17** et **18**, les courbes de titrage de ces deux nouvelles molécules sondes attrayantes ont pu être réalisées

(Figure 4.45). Lors de ces tests, seuls les ions métalliques interférant le plus avec l'ion Hg^{2+} , à savoir Cu^{2+} et Pb^{2+} ont été étudiés. Les courbes de titrage de **17** et **18** ont été obtenues par la mise en graphique du maximum de l'intensité de la bande d'émission (428 nm pour **17** et 470 nm pour **18**) la plus intense et sensible propre à chaque molécule en fonction de la concentration en ions Hg^{2+} . Les longueurs d'onde d'excitation ont été fixées à 399 nm pour **17** et 391 nm pour **18**.

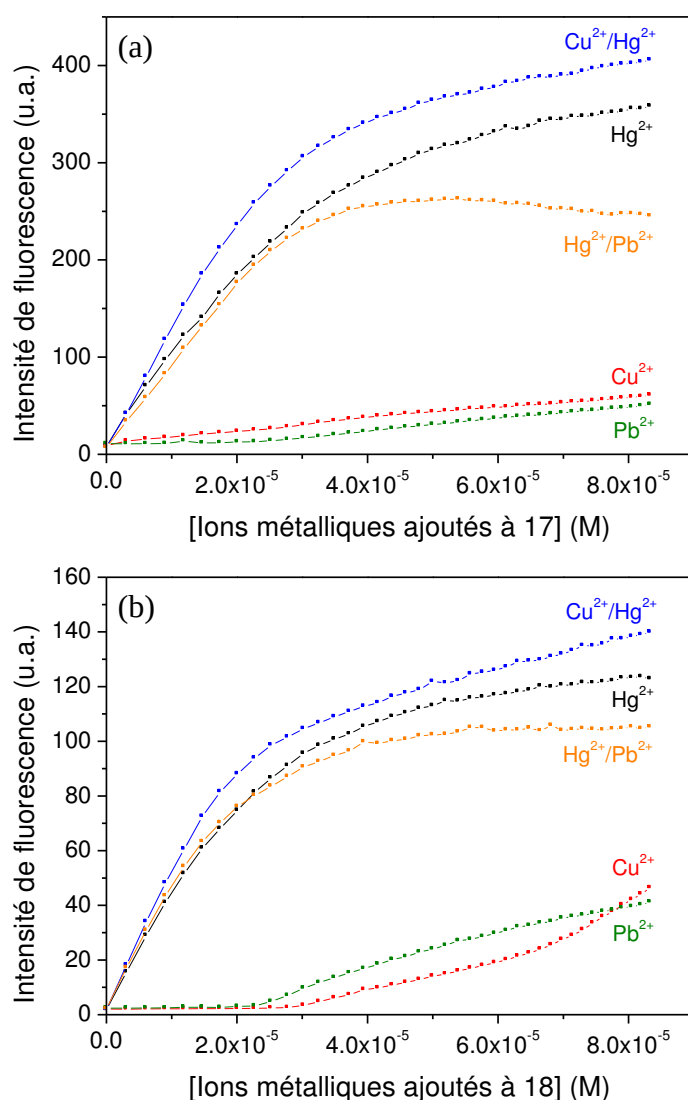


Figure 4.45 : Courbes de titrage obtenues par spectroscopie de fluorescence des fluoroionophores 17 (a) et de 18 (b) en présence de Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$.

Comme en attestent les courbes de titrage de **17** et **18**, ces deux molécules fluorescentes innovantes apparaissent comme étant des fluoroionophores hautement sélectifs à l'ion Hg^{2+} , confirmant ainsi les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire effectuée. De fait, dans une gamme de concentration allant de 0 à 2.5×10^{-5} M (1 équivalent)

on remarque un renforcement très important de l'intensité de fluorescence en présence de l'ion Hg^{2+} alors qu'aucune (**18**) ou presque aucune (**17**) variation de l'intensité de fluorescence n'est observée lors de l'ajout d'ions Cu^{2+} et Pb^{2+} .

Cette importante sélectivité de **17** et **18** semble se confirmer même en présence de co-mélanges équimolaires d'ions interférant avec l'ion Hg^{2+} comme Cu^{2+} et Pb^{2+} . Le Tableau 1.4 ci-dessous reprend les ratios I/I_0 calculés pour 1 équivalent en ions ajoutés à **17** et **18**.

	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Pb}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (1 éq.)	$I/I_0 \text{ Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ (1 éq.)
17	2.95	27.42	1.29	37.19	29.33
18	1.17	47.80	2.01	54.49	39.58

Tableau 4.4 : Ratios I/I_0 des fluoroionophores 17 et 18 envers les différents ions étudiés.

Il ressort de ce tableau et de l'étude générale menée sur ces deux molécules que **17** et **18** se révèlent être deux fluoroionophores novateurs extrêmement sélectifs et sensibles à l'ion Hg^{2+} . Toutefois, **18** offrirait une meilleure sensibilité et sélectivité que **17** envers l'ion Hg^{2+} . En conséquence, la suite des travaux ont été menés sur le fluoroionophore **18** afin de tendre vers le développement d'un senseur très performant, c'est-à-dire qu'il devra être sensible et sélectif à l'ion Hg^{2+} mais également posséder un temps de réponse rapide et être photostable.

4.3.3.4. Détermination du mode de stœchiométrie des fluoroionophores 17 et 18 avec l'ion Hg^{2+} par analyse Job plot

Une analyse Job plot a été menée afin de déterminer le mode de stœchiométrie du complexe formé entre **17** ou **18** avec l'ion Hg^{2+} . Le protocole suivi pour évaluer la stœchiométrie des complexes est décrit au chapitre 3 au point 3.4.3. Les résultats de ces analyses Job plot sont présentés à la Figure 4.46.

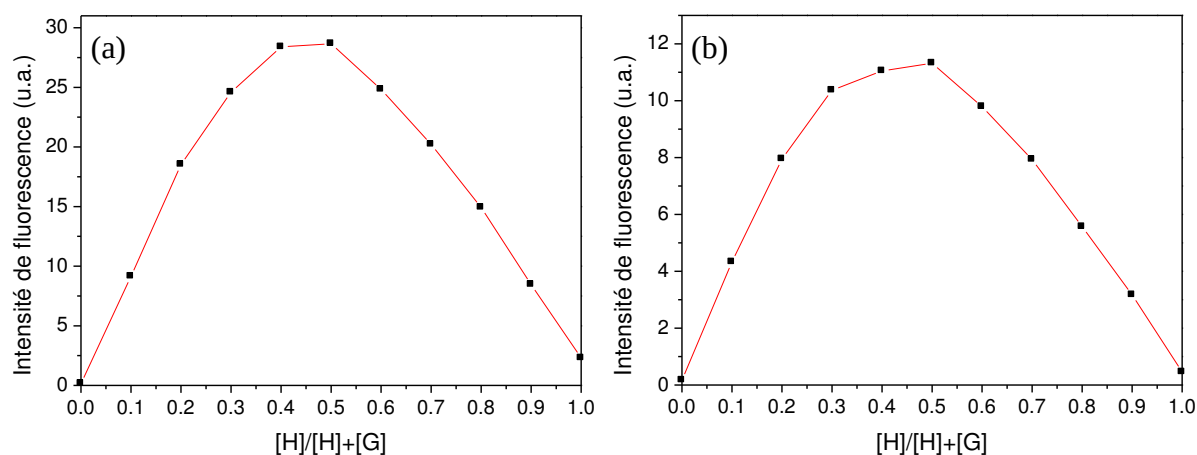


Figure 4.46 : Analyse Job plot des fluoroionophores 17 (a) et 18 (b).

Bien que **17** et **18** semblent présenter un mode de stœchiométrie 1:1, il est encore trop tôt à ce stade-ci pour affirmer ou infirmer ce mode de complexation. En réalité, un mode de liaison 1:1 correspond à un rapport $[H]/[H]+[G] = 0.5$ où H (Host) représente la molécule et G (guest) l'ion Hg^{2+} . De fait, la théorie via une analyse Job plot pour un mode stœchiométrie 1:1 prédit une allure graphique du type U inversé. Cependant, certains travaux décrits dans la littérature ont montré que dans le cas de fluoroionophores construits sur des ionophores du type podand, l'allure graphique était identique à celle observée dans notre cas.²⁰²⁻²⁰⁹

4.3.3.5. Etude de la cinétique de complexation et photostabilité du fluoroionophore 18

L'étude de la cinétique de complexation de **18** a été réalisée de la manière suivante : des spectres d'émission de fluorescence ont été collectés avec une longueur d'onde d'excitation de 391 nm toutes les minutes et ce durant 20 minutes (Figure 4.47). Pour ce test, 1 équivalent d'une solution 2.5×10^{-5} M en ions Hg^{2+} a été ajouté à 1 équivalent d'une solution 2.5×10^{-5} M, ce qui devrait correspondre à un mode de liaison 1:1, c'est-à-dire à un rapport $[H]/[H]+[G] = 0.5$.

²⁰² A. P. Bisson, C. A. Hunter, J. C. Morales, K. Young, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 845-851.

²⁰³ S.-I. Kondo, T. Kinjo, Y. Yano, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 3183-3186.

²⁰⁴ L. Feng, Z. Chen, *Sensor Actuat. B*, **2007**, 120, 665-668.

²⁰⁵ C. Qin, X. Wu, B. Gao, H. Tong, L. Wang, *Macromolecules*, **2009**, 42, 5427-5429.

²⁰⁶ Y. Wan, W. Niu, W. J. Behof, Y. Wang, P. Boyle, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4293-4297.

²⁰⁷ J.-E. Lee, S. S. Lee, K. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 31, 3707-3710.

²⁰⁸ R. Martínez, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3662-3667.

²⁰⁹ W.-C. Lin, C.-Y. Wu, Z.-H. Liu, C.-Y. Lin, Y.-P. Yen, *Talanta*, **2010**, 81, 1209-1215.

L'étude de la cinétique de complexation montre une valeur d'intensité de fluorescence stable au cours du temps. La valeur maximale d'intensité est atteinte après 1 minute et reste stable au cours des 20 minutes. La complexation de l'ion Hg^{2+} par l'ionophore sélénie présent dans **18** se fait donc de manière « quasiment » instantanée.

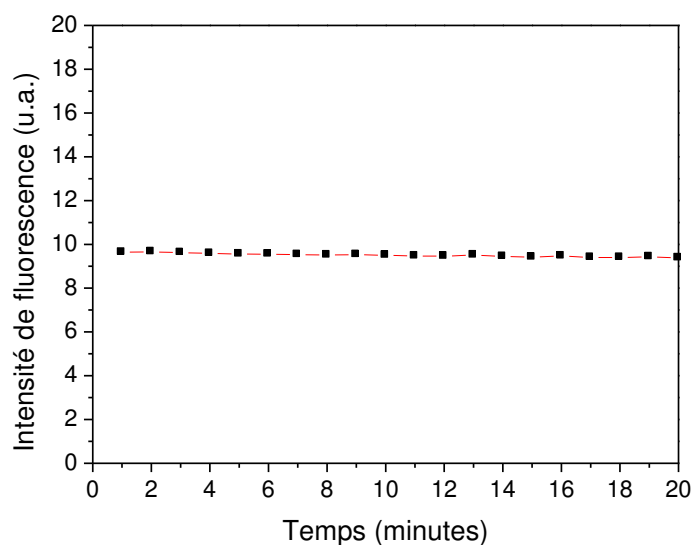


Figure 4.47 : Etude de la cinétique de complexation du fluoroionophore 18.

Afin de s'assurer que **18** était un fluoroionophore photochimiquement stable, une étude de photostabilité (photobleaching) a été réalisée. Pour ce faire, une solution $2,5 \cdot 10^{-5}$ M de **18** est irradiée durant 60 minutes, plus précisément un spectre d'émission de fluorescence est enregistré toutes les minutes. Les résultats de ce test sont présentés à la Figure 4.48.

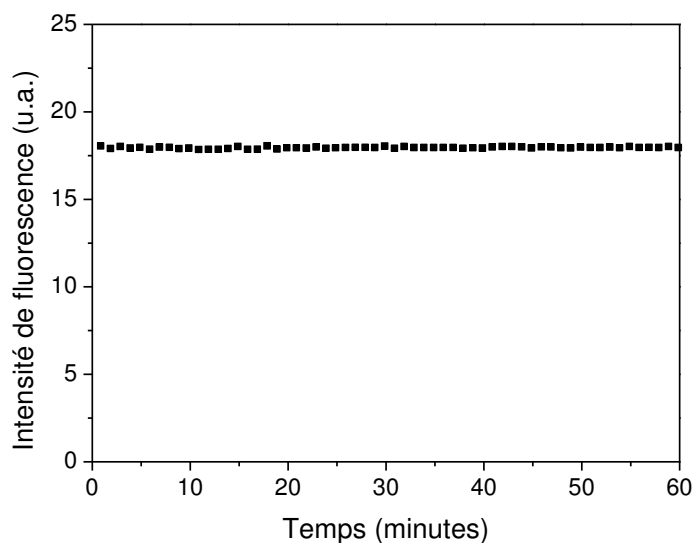


Figure 4.48 : Etude de la photostabilité de 18.

Comme le montre la Figure 4.48, l'intensité de fluorescence de **18** ne varie pas au cours des 60 minutes d'irradiation. **18** apparaît donc comme étant un fluoroionophore (plus précisément le fluorophore) photochimiquement stable à l'exposition d'un rayonnement lumineux. Le fluorophore qui compose **18** n'est dès lors pas sujet à la destruction photochimique sous irradiation.

4.3.3.6. Etude des propriétés de fluorescence du fluoroionophore 18 en fonction du pH

Les propriétés de fluorescence du fluoroionophore 18 en fonction du pH ont été étudiées par spectroscopie de fluorescence dans un mélange EtOH:H₂O (10:1 v/v) contenant la molécule sonde fluorescente **18** et ajusté à différentes valeurs de pH soit via l'ajout d'acide trifluoroacétique (TFA) pour obtenir un milieu acide ou soit par l'ajout de triéthylamine (NEt₃) pour un milieu basique. La concentration en molécules a été fixée à $2.5 \cdot 10^{-5}$ M et les solutions de TFA ou de NEt₃ sont ajoutées par incréments de quelques μ l à l'aide d'une micropipette à la solution en molécules contenue dans la cellule d'analyse. Les spectres de fluorescence ont été collectés à une longueur d'onde d'excitation de 391 nm. Les résultats issus de cette étude sont repris à la Figure 4.49.

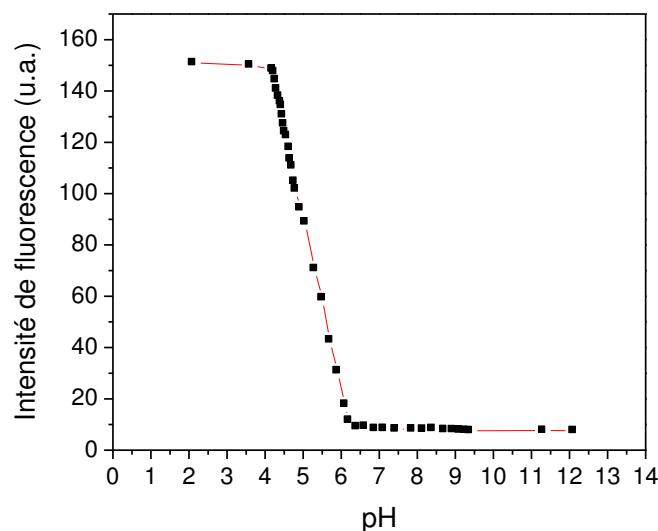


Figure 4.49 : Etude des propriétés de fluorescence du fluoroionophore 18 en fonction du pH.

Comme on peut le constater à la Figure 4.49, le fluoroionophore 18 présente des propriétés de fluorescence dépendantes du pH, uniquement à pH acide, ce qui n'étonne guère quand on sait que le fluoroionophore comporte une amine tertiaire dans sa structure qui peut être protonée.¹⁵⁰ À pH acide, une augmentation de l'intensité de fluorescence est

observée laquelle résulte de l'inhibition du transfert électronique photoinduit (PET) dû tout simplement de la protonation de l'amine tertiaire présente dans la structure moléculaire du fluoroionophore. Pour rappel, le mécanisme de réponse PET implique un transfert électronique entre le doublet électronique libre de l'amine tertiaire (récepteur donneur d'électrons) et le fluorophore, à savoir l'anthracène, qui lui va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. En d'autres termes, lorsque le doublet électronique de l'amine est disponible, il y a apparition d'un PET et, donc, quenching (diminution de la fluorescence). En revanche, lorsqu'il n'est plus disponible, il y a inhibition du PET et, par conséquent, augmentation de l'intensité de fluorescence.

À pH basique, le transfert électronique photoinduit PET est préservé, ce qui a pour effet de quencher l'émission de fluorescence.

En conséquence et dans le cadre d'applications environnementales, en l'occurrence la détection des ions Hg^{2+} dans l'eau (que ce soit dans des lacs, rivières, océan, ...), il sera judicieux et préférable d'ajuster la valeur du pH du milieu d'analyse lorsque ce dernier affiche un pH acide afin de profiter d'un maximum de sensibilité au niveau du signal de fluorescence et, ainsi, ne pas tronquer la valeur du signal de fluorescence mesurée. Pour ce faire, la triéthylamine peut être utilisée pour ramener la valeur du pH acide vers des valeurs plus basiques. Ainsi, la triéthylamine a la capacité de déprotonner l'amine et, de ce fait, la fluorescence du fluoroionophore libre (non-complexé par un ion métallique) est à nouveau quenchée et gouverné par un mécanisme de réponse PET (Figure 4.49). Autrement dit, on fait face à un équilibre puisque qu'on passer facilement d'une forme protonée vers une forme non-protonée. Au contraire, à pH neutre et basique, un ajustement de la valeur de pH ne s'avère pas nécessaire.

4.4. Conclusions

En conclusion générale pour cette première partie de travaux très enrichissants et attrayants, il a été démontré que tant la modification structurale de l'ionophore, en particulier, des atomes complexants que du fluorophore pouvaient jouer un rôle essentiel et remarquable pour l'élaboration d'un fluoroionophore hautement sensible et sélectif à l'ion Hg^{2+} .

Concernant la modification structurale de la partie fluorescente, le fait d'avoir considéré le greffage d'un substituant tel qu'un atome de brome ou un groupement ester méthylique a permis d'améliorer la sélectivité voire même la sensibilité envers l'ion Hg^{2+} .

De fait, par la présence de ces groupements à caractère attracteur le transfert PET est renforcé, ce qui résulte en un renforcement de l'émission de fluorescence et donc en une meilleure sensibilité et sélectivité envers certains ions métalliques suite à des variations énergétiques des orbitales *LUMO* et *HOMO* de l'ionophore et du fluorophore.

En outre, l'utilisation du soufre en tant qu'atome complexant à l'ion Hg^{2+} ne s'est pas révélé être un franc succès. En effet, les fluoroionophores basés sur un ionophore soufré ont affiché une meilleure sélectivité et sensibilité envers les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} lesquels sont très souvent traités comme ions compétiteurs à l'ion Hg^{2+} . À ce titre, cette affinité du soufre pour ces deux ions métalliques a déjà été reportée à plusieurs reprises dans la littérature.

Afin d'accroître la sélectivité voire sensibilité de la molécule sonde fluorescente envers l'ion Hg^{2+} , un ionophore sélénié a été envisagé et s'est avéré très prometteur du fait de son caractère mou encore plus prononcé que le soufre.

En définitive, les différences qu'affichent les multiples fluoroionophores synthétisés au niveau de leur sensibilité et leur sélectivité envers certains ions métalliques pourraient également s'expliquer par des variations des valeurs énergétiques des orbitales *LUMO* (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital) qui seraient fonction de la structure moléculaire, en particulier, de l'ionophore et du fluorophore.

Ainsi, le couplage d'un fluorophore modifié basé sur l'anthracène à une entité chélatante séléniée du type ionophore podand a mené à la synthèse de fluoroionophores performants. En termes de performance, le fluoroionophore **18** voire aussi **17** se distinguent des autres puisqu'il se caractérise par une incroyable sélectivité et sensibilité pour l'ion Hg^{2+} , un temps de réponse très court et une excellente photostabilité. À ce jour, il est encore trop tôt pour confirmer le mode de liaison établi pour le complexe **18**/ion Hg^{2+} bien que les premiers tests montreraient un mode de stœchiométrie 1:1. Avant de tirer des conclusions hâtives, d'autres études devront être effectuées telles que la mesure de constantes de complexation avant d'évaluer rigoureusement la sélectivité de **18** ou encore la cristallisation du complexe afin de confirmer la stœchiométrie du complexe fluoroionophore **18**/ Hg^{2+} .

Chapitre 5

Synthèse et caractérisation des
matériaux silicés mésoporeux

5. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX

La deuxième étape fondamentale de ce travail consistait à concevoir des matrices mésoporeuses silicées hautement structurées en tant que supports idéaux pour l'encapsulation de molécules sondes fluorescentes et, ainsi, aboutir *in fine* aux nanosenseurs. L'encapsulation de ces molécules dans les canaux d'un matériau mésoporeux permet d'obtenir un senseur à l'état solide beaucoup plus stable, plus maniable et portable. Par conséquent, différents types de matériaux mésoporeux hautement structurés ont été considérés tels les CMI-1, SBA-15 ou encore SBA-16. Les protocoles de synthèse de ces différents matériaux mésoporeux étant décrits au chapitre 3, dans cette partie seront présentées uniquement les caractéristiques finales des matrices silicées mésoporeuses synthétisées.

5.1. Les matériaux poreux issus du procédé sol-gel²¹⁰

Le terme sol-gel qui correspond à l'abréviation « solution-gélification » et la première synthèse sol-gel ont été décrits pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845). Cependant, ce n'est que depuis les années 60 que les procédés sol-gel ont connu un vif intérêt d'un point de vue industriel.

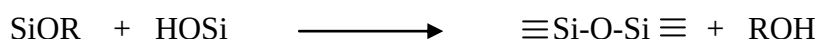
Le procédé sol-gel se réfère à une méthode à basse température qui utilise des précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures.

Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dans un liquide dont le diamètre des particules colloïdales est compris entre 1 nm et 1 µm. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel » qui est défini précisément comme étant un corps viscoélastique composé d'un réseau solide piégeant une phase liquide et possédant des tailles de pores

²¹⁰ J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials : Chemistry and Applications, CRC Press, New York, 2001.

micrométriques. Ce procédé sol-gel a été employé pour produire une vaste gamme de matériaux (sous la forme d'oxydes) de diverses formes : poudres, fibres, céramiques, verres, enduits, couches minces (films), monolithes, membranes poreuses ou encore des matériaux aérogels et xérogels. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines nanotechnologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Cette méthode présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux homogènes très purs adaptés à l'encapsulation de molécules, de cellules ou autres selon l'application visée.

Le procédé sol-gel est une méthode douce d'obtention de polymères inorganiques, qui consiste à former un réseau d'oxyde par hydrolyse et polymérisation d'espèces moléculaires, le plus souvent, des alkoxydes de métaux $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, Al, \dots$ et $OR = OC_nH_{2n+1}$). La formation d'un réseau silicé est gouvernée par la succession de deux étapes successives que sont l'hydrolyse (i) et la condensation (ii).



La réaction d'hydrolyse implique la substitution d'un groupement alkoxy du précurseur silicique par un groupement hydroxy. Cette réaction mène à la formation de silanols ($Si-OH$), groupements potentiellement condensables, et peut être catalysée tant en milieu acide qu'en milieu basique. La condensation, quant à elle, produit de l'eau ou de l'alcool et crée des liaisons siloxanes $Si-O-Si$ précurseur de la formation du réseau silicique. À nouveau, cette réaction peut être catalysée en milieu acide comme en milieu basique. En fait, les premières condensations conduisent à la formation de particules de très petites tailles (suspension colloïdale ou sol), le processus de polymérisation se poursuivant jusqu'à la formation du gel. Selon les désirs de l'expérimentateur et le type de matériau recherché, d'autres étapes s'avèrent nécessaires après l'étape de gélification comme l'étape de vieillissement, de séchage et de densification.

Bien que les matériaux issus du procédé sol-gel soient abondamment présents dans la chimie des matériaux et l'industrie, leurs utilisations pour certaines applications, en particulier, dans le développement de nanosenseurs pour la détection de métaux se révèlent laborieuses. De fait, le temps de préparation important (notamment l'étape de vieillissement qui peut durer quelques semaines voire quelques mois), l'effondrement de la structure lors de l'étape de séchage qui, elle-même, est très peu contrôlable et enfin l'irrégularité au niveau de la taille de pores et l'absence d'organisation dans la structure poreuse s'avèrent être des freins indiscutables à la conception de tels senseurs. Confrontés à ces problèmes, les chercheurs ont imaginé diriger la formation de la mésostructure inorganique autour d'agents structurants que sont les surfactants. C'est ainsi que sont apparus les célèbres matériaux mésoporeux structurés fondés sur le procédé sol-gel et largement usités dans de nombreux domaines.

5.2. Les matériaux mésoporeux structurés

Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent. D'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau tel les zéolithes dont le diamètre des pores (d_p) est inférieur à 2 nm, mésoporeux si $2 < d_p < 50$ nm et macroporeux si $d_p > 50$ nm. Du fait de la taille de pores supérieure aux zéolithes, les matériaux silicés mésoporeux sont devenus des matériaux très prisés dans le domaine de la catalyse et de la séparation et ouvrent de larges et séduisantes perspectives dans plusieurs autres domaines notamment dans le développement de senseurs et de capteurs aux ions métalliques, aux gaz, ... Devant cet intérêt croissant, nombreux sont les travaux qui ont fait l'objet de publications ces dernières années.²¹¹

Les matériaux mésoporeux sont synthétisés par polymérisation d'une source de silice autour de molécules de surfactants agencées sous forme de micelles sphériques puis cylindriques (Figure 5.1). Le matériau mésoporeux est finalement obtenu après extraction des micelles de surfactants.

²¹¹ G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4093-4138.

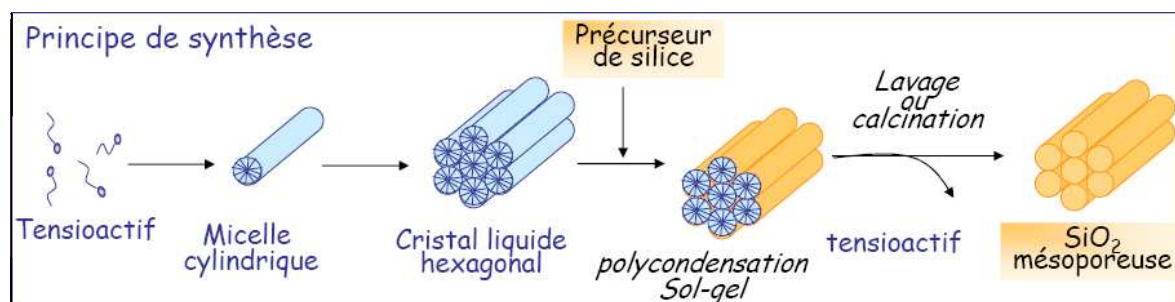


Figure 5.1 : Schéma descriptif de la synthèse des matériaux mésoporeux.

Selon les conditions de synthèse (température et temps du traitement hydrothermal, nature du surfactant, pH, rapport des concentrations en surfactant et en source de silice, ...) différents types de matériaux peuvent être synthétisés. C'est en 1992 que les chercheurs du groupe Mobil Oil ont synthétisé pour la première fois des matériaux mésoporeux silicés hautement structurés appartenant à la famille des M41S par l'utilisation d'un surfactant ionique (de type ammonium quaternaire) tel le Bromure de CétylTriMéthylAmmonium (CTMABr) et qui possèdent des tailles de pores comprises entre 2,0 et 5,0 nm.²¹²⁻²¹⁵ Selon le rapport surfactant/silice, des matériaux de type MCM-41 (Mobil Composition of Matter), MCM-48 ou encore MCM-50 sont obtenus. Chacun de ces matériaux présentent un arrangement bien spécifique de ses canaux (Tableau 5.1 et Figure 5.2).

M41S	Surfactant/Silice	Mésostructure
MCM-41	$S/Si < 1$	Hexagonale
MCM-48	$1 < S/Si < 1,5$	Cubique
MCM-50	$1,2 < S/Si < 2,0$	Lamellaire

Tableau 5.1 : Différentes mésostructures des matériaux M41S selon le rapport surfactant/silice.

²¹² J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.

²¹³ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712.

²¹⁴ J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317-2326.

²¹⁵ M. Dubois, Th. Gulik-Krzywicki, B. Cabane, *Langmuir*, **1993**, 9, 673-680.

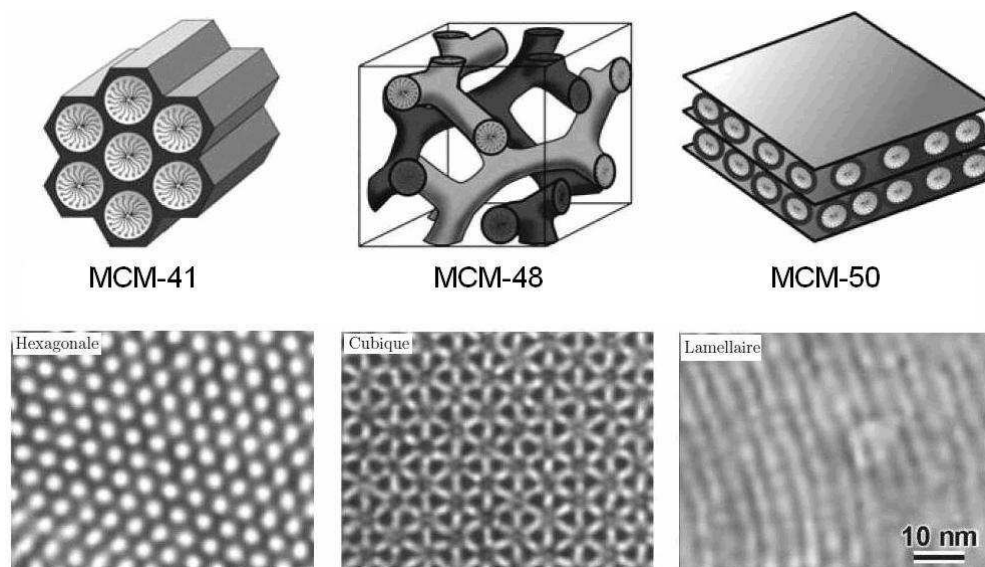


Figure 5.2 : Représentation mésostructurale des matériaux M41S : MCM-41 (phase hexagonale), MCM-48 (phase cubique), MCM-50 (phase lamellaire).

En 1995, Pinnavaia et son groupe envisagèrent une nouvelle approche pour la synthèse de matériaux mésoporeux dictée par l'emploi d'un surfactant neutre de type amine primaire, ce qui engendra un nouveau type d'interaction de type ponts H entre le surfactant et la matrice inorganique silicée.²¹⁶ De par la présence d'interactions faibles tels les ponts Hydrogènes (comparativement aux interactions coulombiennes présentes dans le cas des matériaux de la famille M41S), il fut dès lors possible d'extraire le surfactant non plus par calcination directe mais bien par simple extraction au solvant comme l'éthanol. Ces nouveaux matériaux ainsi synthétisés et baptisés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), présentent une structure dite en "worm-like" plutôt que de réels canaux hexagonaux.

L'utilisation de surfactants non-ioniques du type polyoxyéthylène alkyl éther, à concentration élevée (30 % en pds), a permis également la synthèse en 1995 de matériaux MSU (Michigan State University) caractérisés par une taille de pores variant de 2,0 à 5,8 nm et des canaux en forme de vers enchevêtrés.²¹⁷

La limitation en taille de pores de ces matériaux a poussé les chercheurs à synthétiser des matrices mésoporeuses à plus grand diamètre poreux, ainsi sont nés les matériaux SBA-n (Santa Barbara), synthétisés pour la première fois en 1998 par Stucky et

²¹⁶ P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865-867.

²¹⁷ S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 269, 1242-1244.

ses collaborateurs de l'Université de Santa Barbara en Californie à partir de surfactants non-ioniques (neutres) de type copolymère triblocs, autrement nommés Pluronique.^{164,165,218,219} Ces surfactants se composent d'un bloc oxypropylénique (OP) et de deux blocs oxyéthyléniques (OE) ; ce type de surfactant est généralement schématisé sous la forme $(OE)_x-(OP)_y-(OE)_x$. La variation du rapport $(OE)/(OP)$, en d'autres termes, le type de Pluronique utilisé, permet la synthèse de différents matériaux notamment les matrices SBA-15 caractérisées par une structure hexagonale bidimensionnelle dont la taille de pores varie entre 2,0 et 30,0 nm ou encore les matériaux SBA-16^{166,167,220-225} caractérisés par une mésophase cubique. Ce diamètre peut être aisément modulé en jouant sur les conditions de synthèse, notamment en utilisant des copolymères triblocs de longueurs de chaînes variées comme exposé précédemment, ou en ajoutant des agents de gonflement, ou encore, pour un même pluronique, en faisant subir au solide un traitement hydrothermal à des températures et des temps variables avant calcination.^{165,218,220,226-230} En plus de présenter une taille de pores homogène et modulable, un arrangement hexagonal bidimensionnel (SBA-15) ou cubique tridimensionnel (SBA-16) de leur canaux unidirectionnels et d'être optiquement transparents dans le domaine du visible, ces supports possèdent des surfaces spécifiques accessibles (S_{BET}) ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$) et des volumes poreux (V_p) ($\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$) élevés. En outre, comme dans le cas des matériaux HMS, les interactions neutres présentes entre le surfactant et la matrice silicée permettent de recourir à une extraction au solvant (éthanol) afin d'éliminer la majeure partie du surfactant bouchant l'entrée des pores du matériau. Ces multiples propriétés fascinantes nous ont donc amené à considérer ces matériaux tels les SBA-15 et SBA-16 comme des hôtes particulièrement idéaux pour l'encapsulation de sondes fluorescentes.

²¹⁸ Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1999**, 8, 1147-1160.

²¹⁹ P. Zarabadi-Poor, A. Badiei, A. A. Yousefi, J. Barroso-Flores, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 9281-9289.

²²⁰ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024-6036.

²²¹ P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9027-9032.

²²² C.-F. Cheng, Y.-C. Lin, H.-H. Cheng, Y.-C. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 382, 496-501.

²²³ M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J.-L. Guth, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 990-997.

²²⁴ P. Zhang, Z. Wu, N. Xiao, L. Ren, X. Meng, C. Wang, F. Li, Z. Li, F.-S. Xiao, *Langmuir*, **2009**, 25, 13169-13175.

²²⁵ M. A. Ballem, J. M. Córdoba, M. Odén, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 129, 106-111.

²²⁶ A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2499-2506.

²²⁷ M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961-1968.

²²⁸ T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mater. Lett.*, **2002**, 56, 93-96.

²²⁹ G. J. de A.A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 8, 109-126.

²³⁰ S. K. Jana, R. Nishida, K. shindo, T. Kugita, S. Namba, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 133-142.

Notre laboratoire a mis également au point un autre type de matrice mésoporeuse, les CMI-n (Chimie des Matériaux Inorganiques).¹⁶³ Parmi ceux-ci, on distingue notamment les matériaux CMI-1, synthétisés à partir d'un surfactant non-ionique, le décaoxyéthylène cétyl éther (C₁₆(EO)₁₀) en faible concentration (10 % en pds), qui présentent des propriétés remarquables telles qu'une taille de pores régulière et ajustable de 2,0 à 7,5 nm selon les conditions de synthèse, une structure hexagonale bidimensionnelle de leurs canaux unidirectionnels, une surface spécifique ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et un volume poreux ($\sim 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$) élevés ainsi qu'une résistance thermique, chimique et mécanique importantes. De plus, ils sont synthétisés à partir de surfactants non-ioniques biocompatibles et biodégradables mais également moins toxiques et moins coûteux que ceux utilisés lors de la synthèse des matériaux M41S. Par ailleurs, l'extraction du surfactant se révèle aisée puisque l'interaction surfactant/source de silice est de type ponts Hydrogènes par comparaison aux matériaux M41S pour lesquels l'interaction est de type électrostatique. Tout comme pour les matériaux SBA-15 et SBA-16, ces différentes caractéristiques font également du CMI-1 un support adéquat pour l'encapsulation de senseurs fluorescents.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, la synthèse et caractérisation de matériaux silicés mésoporeux du type CMI-1, SBA-15 et SBA-16 a retenu toute notre attention pour des raisons qui seront exposées plus loin dans ce chapitre.

5.3. Synthèse et caractérisation de matériaux CMI-1

Du fait de l'expertise du laboratoire dans le domaine de synthèse de matériaux CMI-1, des propriétés qu'affichent ces matériaux ainsi que des conditions de synthèse requises, il était opportun de considérer dans un premier temps ce type de matrices silicées mésoporeuses.

Dans l'optique d'entreprendre une étude de l'influence de la taille de pores et de la morphologie du CMI-1 sur le taux d'encapsulation en agent fonctionnalisant et en molécules sondes mais également sur le temps de réponse des nanosenseurs (lequel devrait dépendre fortement de la diffusion des ions Hg^{2+} dans les canaux et de la probabilité de rencontre molécule-ion Hg^{2+} pour la formation du complexe), la modulation de la taille de pores ainsi qu'une étude de la morphologie s'avérerait nécessaire. De fait, par modification

des conditions de synthèse comme la variation du pH de la solution micellaire,^{231,232} du temps et/ou de la température du traitement hydrothermal,^{231,233,234} de la longueur de chaîne du surfactant,^{212,235} du rapport surfactant/silice^{236,237} ou encore l'incorporation d'agents gonflants²³⁶ dans la solution micellaire sont autant de facteurs qui permettent la modulation de la taille de pores ou de la morphologie. De fait, ces paramètres notamment la valeur du pH de la solution micellaire pour ne citer que lui peut conduire à des matériaux présentant des tailles de pore et une morphologie des particules de silice différentes.

Lors de la synthèse de matériaux mésoporeux CMI-1, nous nous sommes ainsi intéressés à la modification d'un seul et unique paramètre à savoir la variation du pH. Pour rappel, une variation de valeur de pH de la solution micellaire a pour effet de moduler, d'une part, la taille de pores de la matrice et, d'autre part, de modifier la morphologie des particules de silice.

Sur base de ces observations, des matériaux mésoporeux à pH 2 et pH 10 ont été synthétisés dont les protocoles opératoires sont repris au chapitre 3. À noter que le protocole opératoire classique établi et mis au point par le laboratoire CMI permet la production de matériaux CMI-1 à l'échelle du gramme (~ 1 g), ce qui représente une quantité en matériau insuffisante lorsqu'on sait qu'une multitude de tests devront être exécutés sur un même matériau possédant des propriétés identiques afin d'éviter toutes influences sur la conception des nanosenseurs. Face à cette contrainte, nous nous sommes attelés à synthétiser des matériaux CMI-1 à plus grande échelle (~ 10 g) dont le protocole de synthèse reste totalement identique à l'exception près que les quantités de chaque réactif sont multipliées par un facteur multiplicatif.

²³¹ G. Herrier, J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir*, **2001**, 17, 4422-4430.

²³² A. Léonard, J. L. Blin, P. A. Jacobs, P. Grange, B. L. Su, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 63, 59-73.

²³³ A. Léonard, J. L. Blin, B. L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 141, 109-116.

²³⁴ J. L. Blin, A. Léonard, B.-L. Su, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 6070-6079.

²³⁵ J. L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B. L. Su, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44, 41-51.

²³⁶ J. L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B. L. Su, *Langmuir*, **2001**, 16, 4229-4236.

²³⁷ J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir*, **2002**, 18, 5303-5308.

5.3.1. Caractérisation morphologique

Les images prises en microscopie électronique à balayage (MEB) pour un matériau synthétisé à pH 2 montrent des particules de silice exhibant des morphologies différentes qui peuvent être de formes sphériques, gyroïdales, toroïdales ou encore en forme de vers (Figure 5.3 a et b). En revanche, dans le cas d'un matériau préparé à pH 10, des particules de type sphériques d'environ 0,5 μm de diamètre sont observées et se présentent aussi sous la forme d'agrégats (Figure 5.3 c).

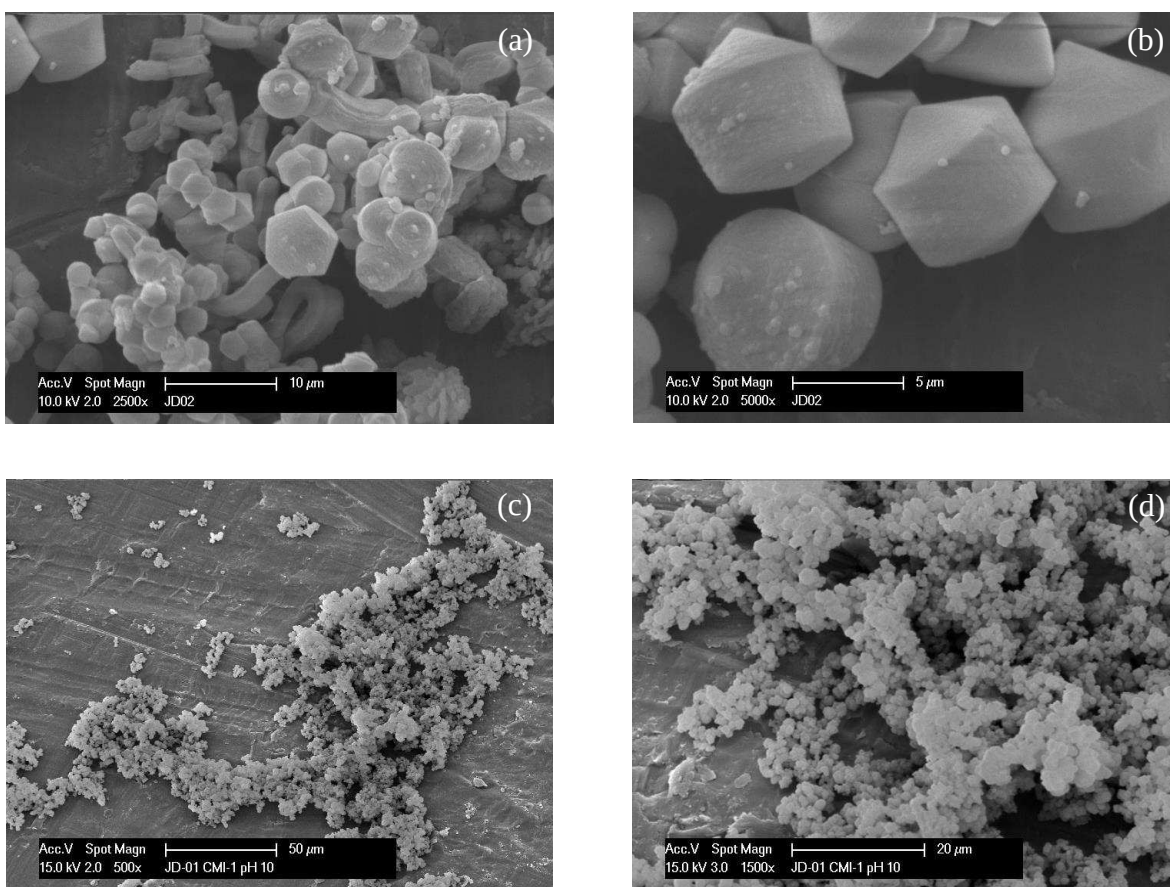


Figure 5.3 : Micrographies MEB des matériaux CMI-1 synthétisés à pH 2 (a,b) et pH 10 (c,d) à l'échelle de 10 g.

Comme le montrent ces micrographies, l'acidité ou l'alcalinité du milieu réactionnel influence manifestement la morphologie des particules de silice.^{231,232} À pH acide, des morphologies beaucoup plus complexes sont observées tandis qu'à pH basique, seules des particules sphériques sont remarquées. Cette différence au niveau de la morphologie observée en fonction du pH s'expliquerait par le comportement des monomères en solution lors de la réaction d'hydrolyse mais surtout lors de la réaction

polycondensation. À pH = 2, la vitesse de la réaction de polycondensation est relativement lente et donc la taille des monomères formés restent assez constante et faible au cours du processus. Lors de la condensation, ces monomères vont « s'agréger » pour former des oligomères linéaires lesquels gélifient très lentement du fait qu'à pH = 2 les particules de silice portent une charge nulle. De ce fait là, la morphologie des particules obtenue est très complexe.²³⁸

La taille relativement faible des sphères lors de la synthèse de matériaux CMI-1 à pH 10, repose sur la cinétique d'hydrolyse et de condensation de la source inorganique (TMOS). La formation des petites particules est due à la grande vitesse de polycondensation de la source de silice lorsque le pH augmente.^{238,239,240} La réaction étant rapide, de nombreux germes se forment avec une densité de charge superficielle négative créant des répulsions entre ces particules de silice. Dans ce cas, une croissance limitée des particules est observée et elles restent, par conséquent, de très petites tailles.

Ces différences de morphologie de ces deux matériaux devraient mener sans nul doute à des taux de chargements de valeurs distinctes en agent fonctionnalisant et en molécules et à des temps de réponse différents. Du fait d'une surface de contact plus importante des particules (particules sphériques) du matériau à pH 10, on pourrait s'attendre théoriquement à un taux d'encapsulation en greffons et en molécules plus important. Toutefois, il se pourrait que le taux de fuite soit plus élevé pour ce matériau lors de sa remise en solution pour la même raison invoquée juste avant, à savoir une surface de contact plus grande. Il va de soi que ces spéculations devront être vérifiées par la suite.

5.3.2. Caractérisation structurale

5.3.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles¹⁶¹

La disposition régulière des canaux engendre une diffraction des rayons X (DRX) aux bas angles due à l'organisation à longue distance. En effet, les diffractogrammes de rayons X obtenus tant pour la matrice synthétisée à pH 2 qu'à pH 10 indiquent la présence

²³⁸ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, **1990**.

²³⁹ J. P. Jolivet, De la Solution à l'Oxyde, Interéditions/CNRS Editions Paris, **1994**, 116-122.

²⁴⁰ C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 31, 100-107.

de trois pics de diffraction, le d_{100} caractéristique de la répétition d'une taille de pores homogène sur tout le matériau et les pics secondaires d_{110} et d_{200} témoignant de la présence d'une structure hexagonale (Figure 5.4).²³⁶

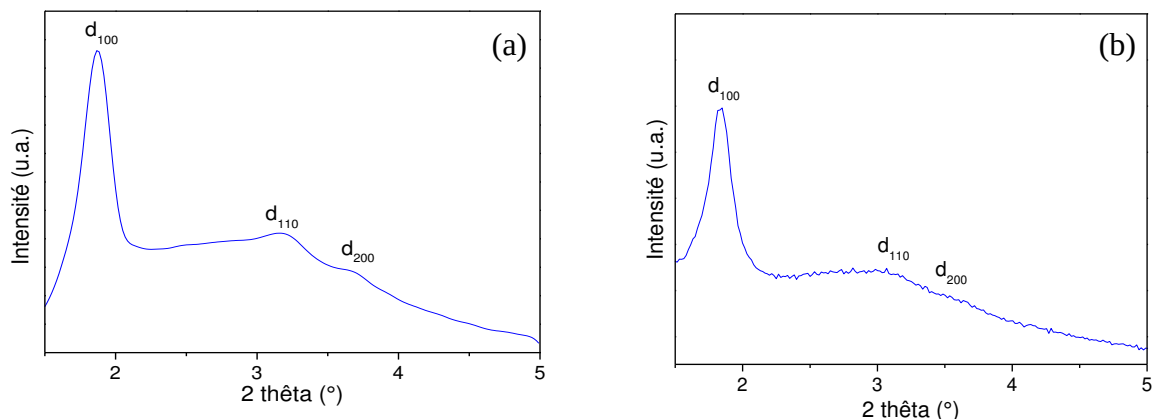


Figure 5.4: Diffractogrammes DRX aux bas angles d'un matériau CMI-1 synthétisé à pH 2 (a) et pH 10 (b) à l'échelle de 10 g.

5.3.2.2. Microscopie électronique à transmission

Les micrographies collectées en microscopie électronique à transmission (MET) des matériaux synthétisés mettent en évidence localement l'arrangement hexagonal de leurs canaux unidirectionnels. Les coupes longitudinales (canaux parallèles) et transversales (canaux agencés comme dans un nid d'abeille) reflètent la haute organisation de ces matériaux mésoporeux (Figure 5.5). La transformée de Fourier de ces clichés est constituée de six spots organisés en une symétrie hexagonale, confirmant l'organisation des canaux.

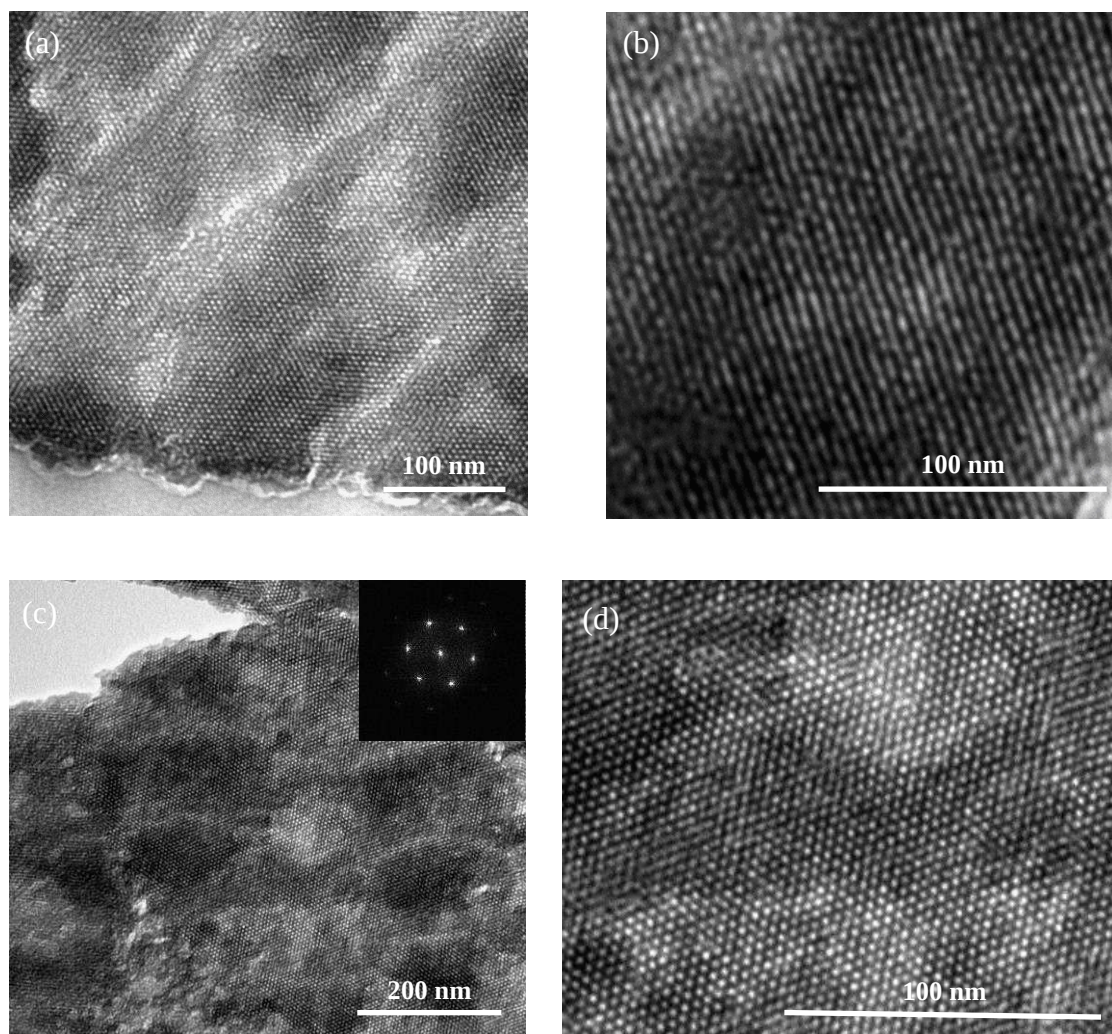


Figure 5.5 : Micrographies MET : coupe transversale (a) et longitudinale (b) d'un matériau CMI-1 synthétisé à l'échelle de 10 g à pH 2 et coupe transversale d'un matériau CMI-1 synthétisé à l'échelle de 10 g à pH 10 accompagnée de sa transformée de Fourier (c) et zoom de la particule (d).

L'organisation hexagonale de ces matrices devrait permettre d'immobiliser les molécules sondes dans un environnement chimique similaire et d'autre part, l'unidirectionnalité des canaux parallèles devrait faciliter la diffusion de l'agent fonctionnalisant, du senseur fluorescent mais encore des ions Hg^{2+} dans les canaux de la matrice mésoporeuse.

5.3.3. Caractérisation texturale

La surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille de pores de ces deux matériaux CMI-1 ont été étudiés par la technique d'adsorption-désorption d'azote, plus communément dénommée méthode BET. Les isothermes d'adsorption-désorption

d'azote des matrices CMI-1 sont de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux selon la classification de l'IUPAC.²⁴¹

Sur ces deux isothermes (Figure 5.6), quatre phénomènes sont clairement identifiables, à savoir la formation de la monocouche de Langmuir **(1)**, le saut de condensation capillaire pour des pressions relatives proches de 0,5 **(2)**, un plateau de saturation des mésopores aux plus hautes pressions relatives **(3)** et enfin l'hystérésis **(4)**. Le saut de condensation capillaire abrupt de ces isothermes témoigne d'une bonne homogénéité de la taille de pores. En effet, la distribution de taille de pores, obtenue par la méthode BJH est étroite et, centrée sur 2.4 nm pour le matériau synthétisé à pH = 2 et 3.7 nm pour la matrice à pH = 10. Ces deux matériaux possèdent des surfaces spécifiques élevées, proche de 1000 m²/g, et des volumes poreux proches de 0.9 cm³/g.

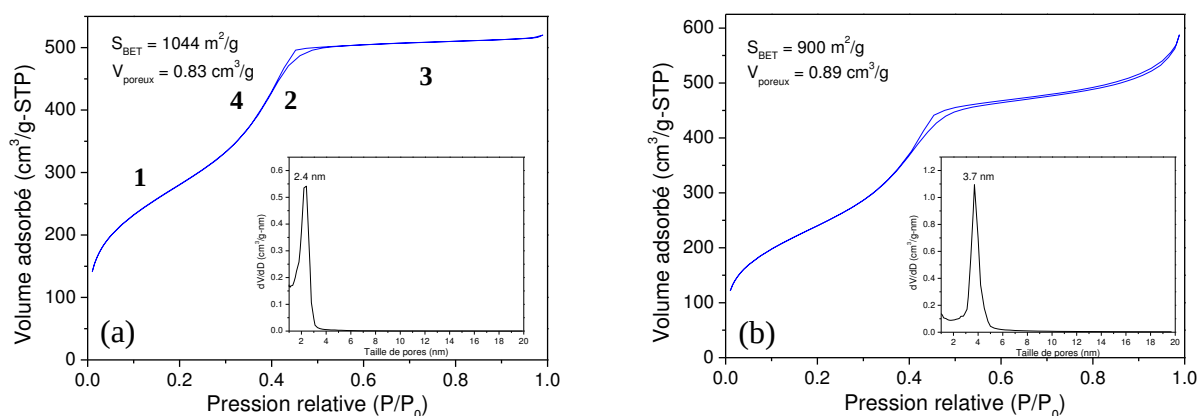


Figure 5.6 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution des tailles de pores du matériau CMI-1 synthétisé à l'échelle de 10 g à pH 2 (a) et pH 10 (b).

Toutefois, à la Figure 5.6, on peut remarquer que ces deux isothermes sont identiques si ce n'est au niveau de la saturation des pores (à pression relative élevée) où une différence notable apparaît pour le matériau synthétisé à pH 10. Celle-ci se marque par une remontée de l'adsorption d'azote à une pression relative proche de 1, attribuée à la morphologie sphérique des particules de silice mésoporeuses. En effet, lorsque ces sphères s'agglomèrent, elles créent une porosité interparticulaire, de taille de pores beaucoup plus importante que la taille de pores mésoporeuse. Cette « bimodalité » invisible sur les

²⁴¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.

distributions de tailles de pores, fait alors apparaître un second saut de condensation capillaire, certes moins intense et moins abrupt que le précédent.

Ces surfaces et ces volumes poreux élevés permettront l'encapsulation d'un nombre considérable de greffons et de molécules mais également d'éviter toute inactivité par la formation d'agréats. Par ailleurs, les tailles de pores atteintes sont en parfaite adéquation avec la taille de la molécule (inférieure à 2 nm), ce qui permettra à la molécule de diffuser aisément dans le matériau.

5.3.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes de silicium formant le réseau par la RMN ^{29}Si

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si) en phase solide des deux matériaux CMI-1 (Figure 5.7) fait apparaître trois signaux. En effet, les atomes de silicium d'un matériau mésoporeux silicé peuvent se trouver dans trois types d'environnements chimiques différents, soit Q_4 : silicium entouré par quatre -OSi ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q_3 : $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, Q_2 : $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$.²⁴²

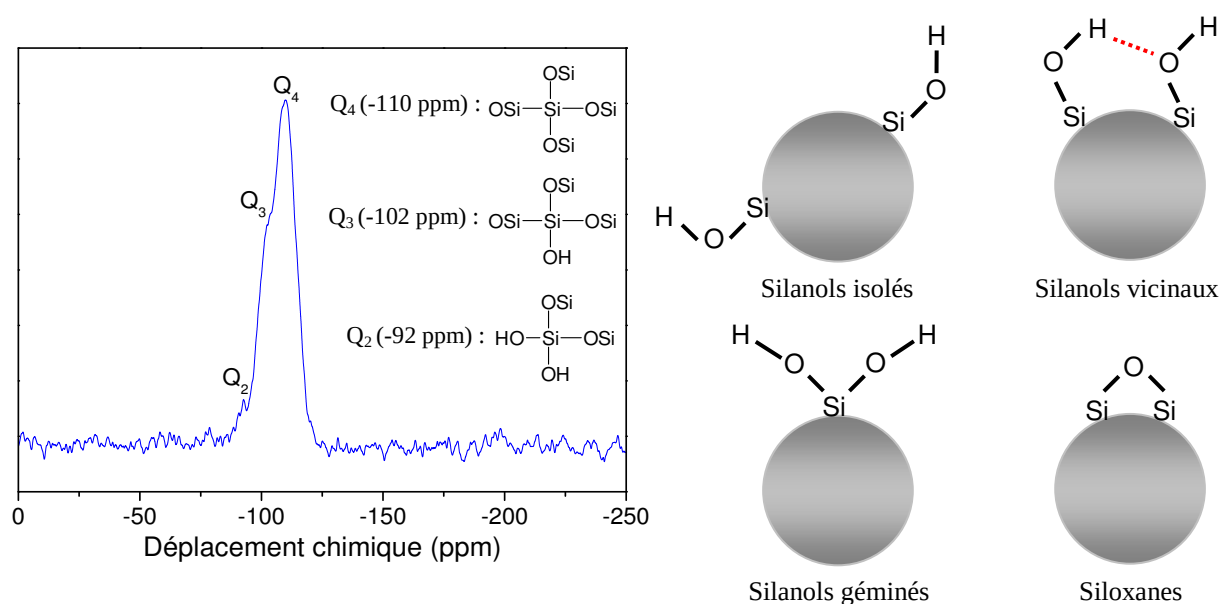


Figure 5.7 : Spectre RMN ^{29}Si d'un matériau CMI-1, attribution des différents pics et descriptif des silanols de surface.

²⁴² P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J. B. Nagy, *Colloids Surf., A*, **2002**, 30, 672-674.

Cette analyse spectroscopique montre clairement que l'espèce Q_4 est majoritaire indiquant que le taux de polycondensation au sein du réseau est élevé. La surface du matériau, quant à elle, présente une quantité non négligeable de silanols et en moindre quantité de silanols géminés. Grâce aux nombreux groupements silanols distribués en surface du matériau, le greffage de groupements chimiques par fonctionnalisation des groupements hydroxyles est rendu possible. Cette étape de modification chimique de ces fonctions hydroxyles permettra la formation d'un lien covalent entre la molécule sonde et le support mésoporeux.

Malheureusement, lors de ces multiples synthèses opérées à l'échelle de 10 g de matériaux CMI-1, nous avons pu nous rendre compte qu'il s'avérait par moment très difficile de reproduire ces matériaux avec un degré d'organisation important et possédant des propriétés similaires. De fait, nous avons été confrontés à un manque de reproductibilité de ces synthèses à grande échelle essentiellement au niveau de leur organisation structurale. Certains matériaux se sont révélés être seulement partiellement organisés sous la forme d'une structure hexagonale comme en témoignent le diffractogramme de rayons X et la micrographie MET à la Figure 5.8. Seul le pic de diffraction caractéristique d'une taille de pores homogène a pu être visualisé. Cependant, ce dernier se présente sous la forme d'une « patate » assez large, ce qui signifie que la taille des pores n'est pas parfaitement homogène. Sur la micrographie, on constate que les particules de silice se présentent sous la forme de vers enchevêtrés les uns dans les autres, ce qui est caractéristique d'un matériau désorganisé. En conséquence, il semblait primordial de considérer d'autres matrices mésoporeuses aussi fascinantes que sont les SBA-15 dont le protocole opératoire est hautement reproductible et bien connu du grand public.

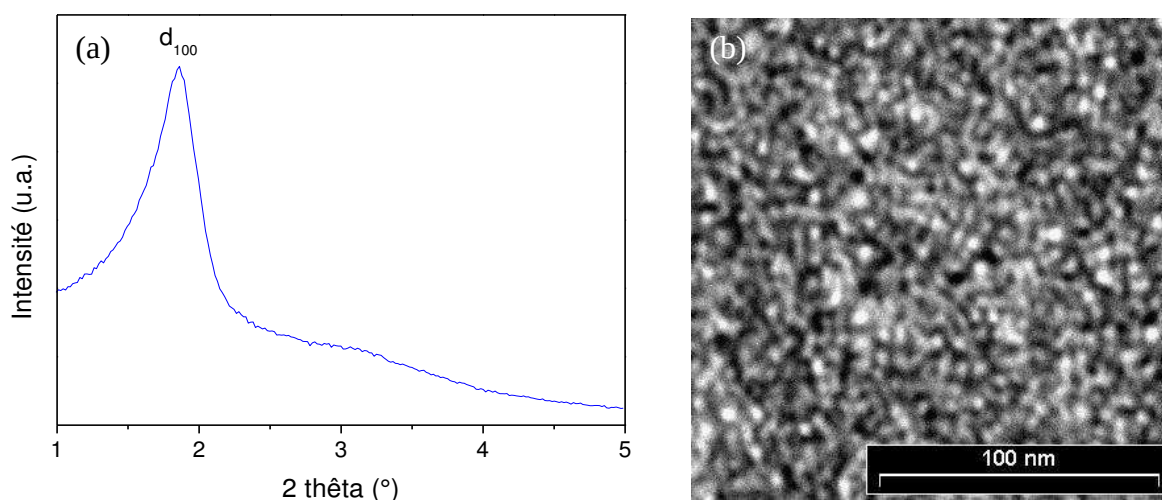


Figure 5.8 : Diffractogramme DRX aux bas angles (a) et micrographie MET (b) d'un matériau CMI-1 non organisé.

5.4. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-15

Notre second choix s'est dès lors orienté sur les matériaux SBA-15 et est totalement justifié puisque, d'une part, le protocole de synthèse de ces matériaux est très simple à mettre en œuvre et est très reproductible, ce qui permet l'obtention de matériaux aux propriétés extrêmement similaires. De plus, il est aisé de moduler la taille de pores en modifiant les paramètres de synthèse. Tout comme les matériaux CMI-1, des modifications des conditions de synthèse de matériaux type SBA-15 telles que la température et temps du traitement hydrothermal, la variation des longueurs des chaînes des blocs du surfactant (le type de surfactant), l'ajout d'agents gonflants, ... mènent à l'obtention de matériaux possédant des propriétés différentes.

Afin d'obtenir des matériaux SBA-15 caractérisés par des tailles de pore différentes, la température et la durée du traitement hydrothermal ont été variées. De fait, la modification de la température et de la durée du traitement hydrothermal a pour effet de modifier principalement la taille de pores et ce pour une même température. De cette manière, une étude de l'influence de la taille de pores sur le taux de chargement en agent fonctionnalisant et en molécules sondes mais également du temps de réponse des nanosenseurs une fois conçus pourra être menée.

Dans le but d'obtenir des matériaux SBA-15 de différentes tailles de pores, le temps et la température du traitement hydrothermal ont été variés. Les données des différents matériaux SBA-15 préparés sont reprises au Tableau 5.2. Les temps de synthèse étudiés varient de 1 à 2 jours pour des températures de traitement hydrothermaux allant de 40°C à 100°C.

Matériau	Traitement hydrothermal
SBA-15A	0 jour
SBA-15B	1 jour à 40°C
SBA-15C	2 jours à 40°C
SBA-15D	1 jour à 60°C
SBA-15E	2 jours à 60°C
SBA-15F	1 jour à 80°C
SBA-15G	2 jours à 80°C
SBA-15H	1 jour à 100°C
SBA-15I	2 jours à 100°C

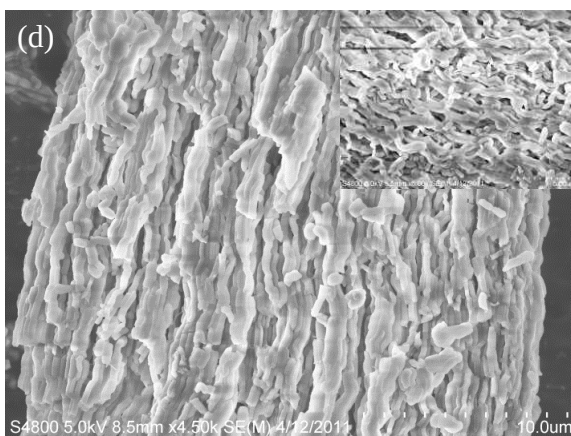
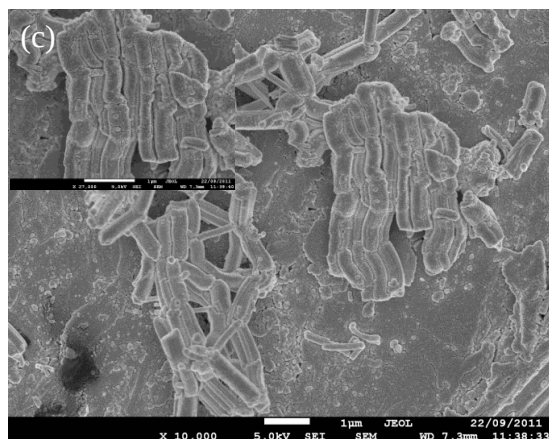
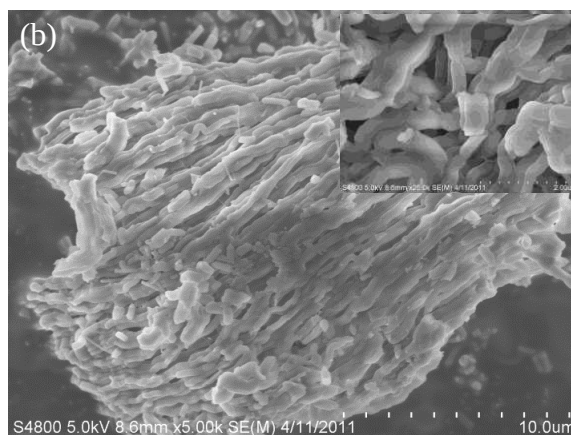
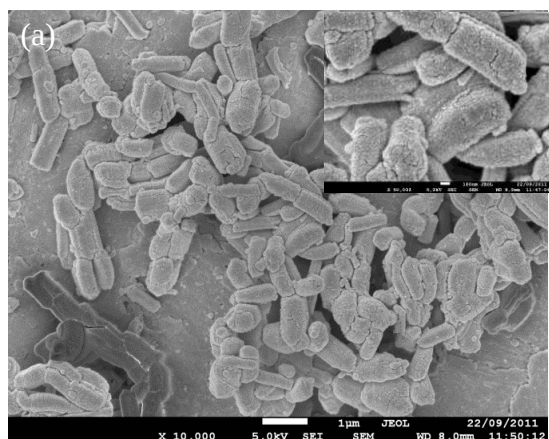
Tableau 5.2 : Conditions du traitement hydrothermal des matériaux SBA-15.

5.4.1. Caractérisation morphologique

La morphologie des particules observées par MEB pour un matériau SBA-15 est de type vermiculaire (Figure 5.9). Ces vers d'une longueur de quelques microns voire jusqu'à plusieurs dizaines de microns s'enlacent les uns dans les autres pour donner une structure directionnelle notable. Le mécanisme de formation, proposé par Mesa et al.²⁴³ pour tenter d'expliquer ce type de morphologie vermiculaire, implique trois étapes : (a) tout d'abord, une étape d'adsorption du précurseur de silice (TEOS) hydrolysé et condensé dans les micelles sphériques de surfactants P123 lesquelles après condensation des espèces silicées vont voir, d'une part, leur taille augmenter et, d'autre part, leur forme modifiée puisqu'elles vont passer de micelles sphériques à cylindriques, (b) ensuite, les micelles cylindriques ainsi formées vont s'agréger et « précipiter » lorsque l'énergie des mouvements Brownien permet de franchir la barrière énergétique et, (c) finalement, les particules agrégées vont passer de particules « liquides » à solides suite à une augmentation

²⁴³ M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 112, 338-350.

du degré de polycondensation des espèces silicées et à un recouvrement des têtes hydrophiles du surfactant, menant *in fine* à la formation de longs vers de plusieurs micromètres. Par ailleurs, d'autres groupes de chercheurs se sont également intéressés au mécanisme de formation des matériaux SBA-15.²⁴⁴⁻²⁴⁶



²⁴⁴ S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1739-1748.

²⁴⁵ K. Flodström, H. Wennerström, V. Alfredsson, *Langmuir*, **2004**, 20, 680-688.

²⁴⁶ K. Flodström, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Lindén, *Langmuir*, **2004**, 20, 4885-4891.

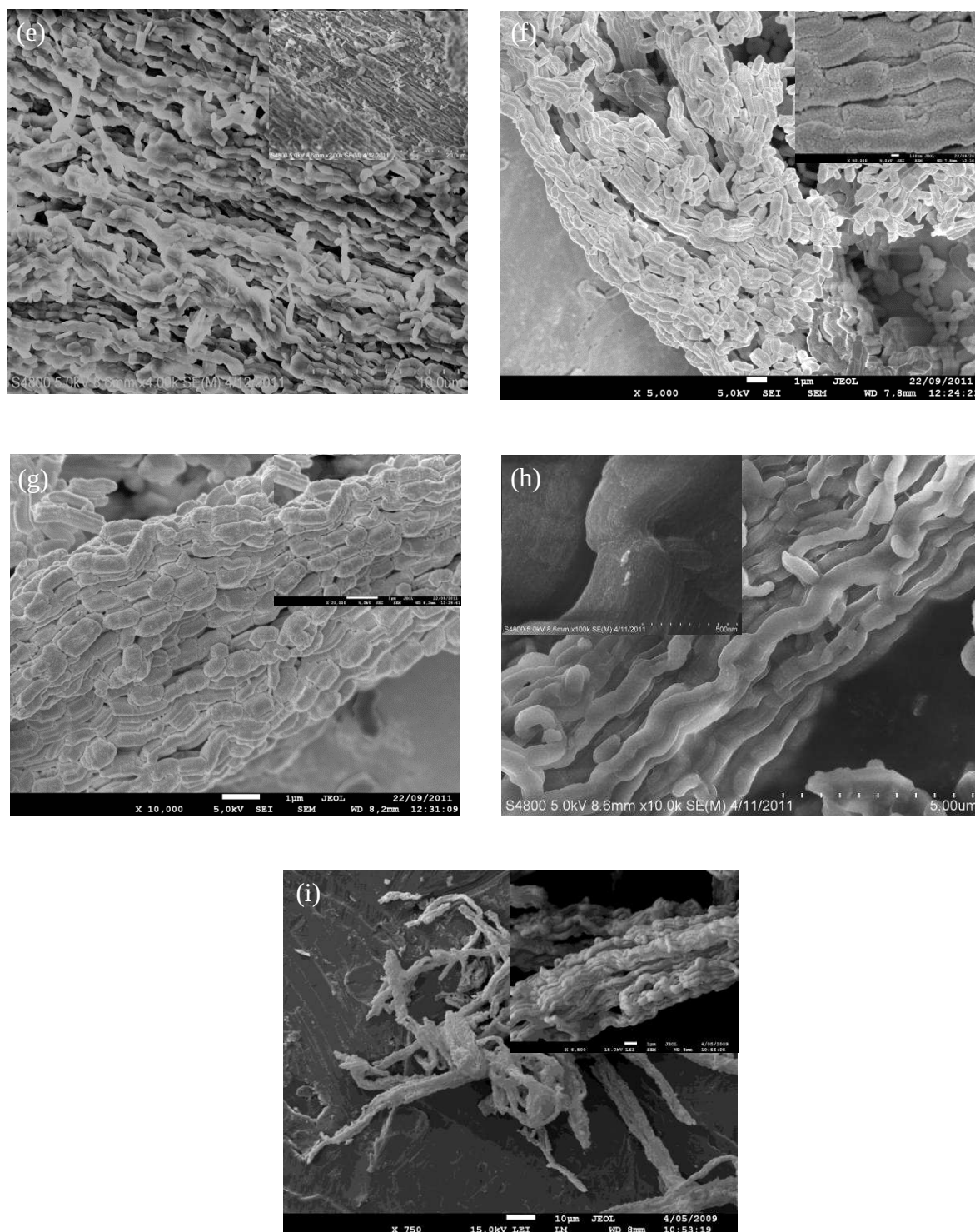


Figure 5.9 : Micrographies MEB des matériaux SBA-15A (a), SBA-15B (b), SBA-15C (c), SBA-15D (d), SBA-15E (e), SBA-15F (f), SBA-15G (g), SBA-15H (h), SBA-15I (i).

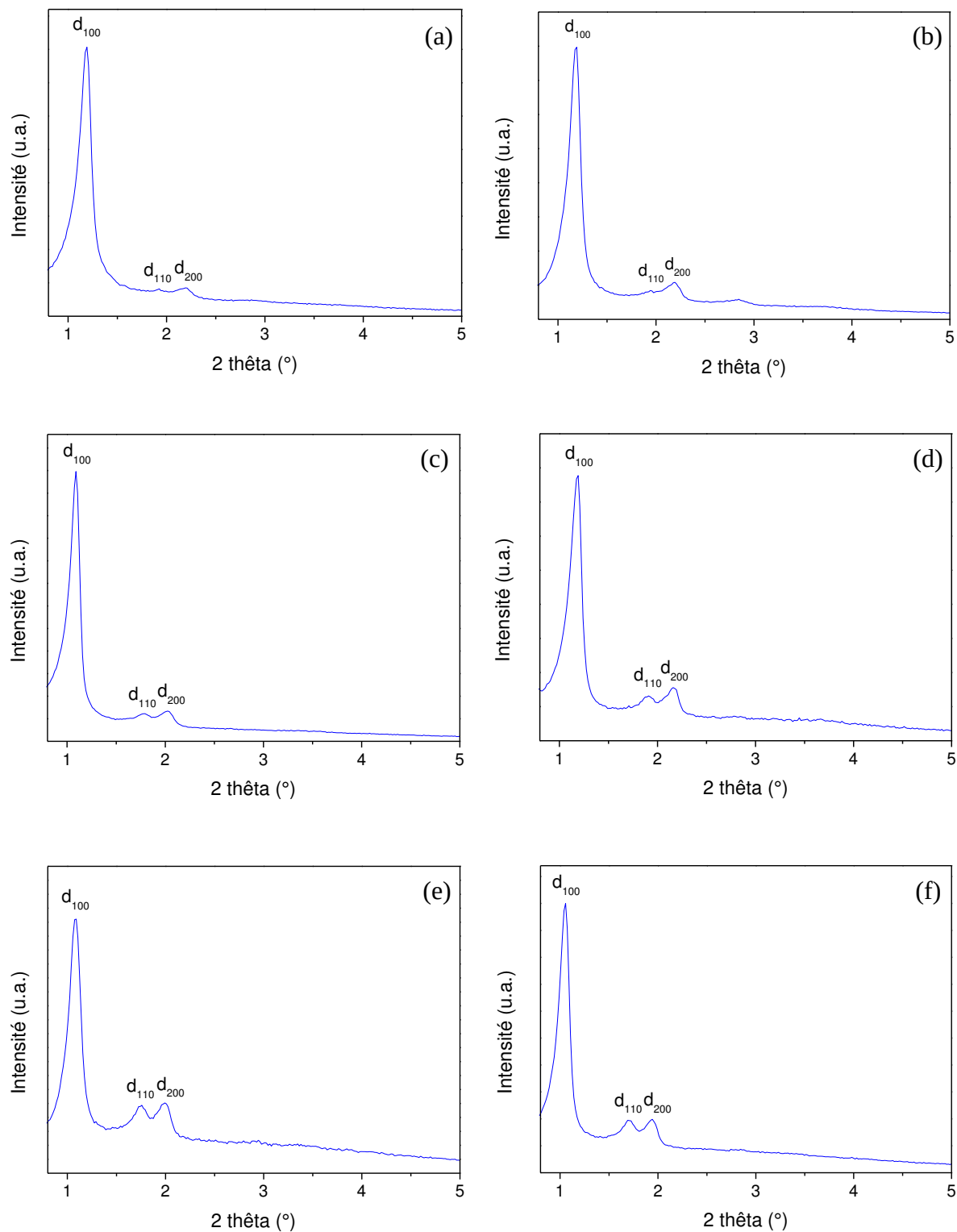
5.4.2. Caractérisation structurale

5.4.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles

Une étude DRX à bas angles de l'échantillon nous a permis de confirmer l'arrangement hexagonal des mésopores des matériaux SBA-15 synthétisés. Les diffractogrammes obtenus présentent 3 pics de diffraction témoignant d'une organisation structurale excellente des particules de silice (Figure 5.10). Le premier pic indexé d_{100} est caractéristique de la répétition d'une taille de pores homogène sur tout le matériau et les pics secondaires d_{110} , d_{200} témoignent de la présence d'une structure hexagonale indexables au groupe spatial $P6mm$.

Les diffractogrammes attribués aux matériaux SBA-15H et SBA-15I présentent 5 pics de diffraction résultant d'une organisation structurale parfaite des particules de silice. Le premier pic indexé d_{100} est caractéristique de la répétition d'une taille de pores homogène sur tout le matériau et les pics secondaires d_{110} , d_{200} , d_{210} et d_{300} témoignent de la présence d'un très haut degré d'organisation à grande échelle, à savoir une structure hexagonale exemplaire sur l'ensemble du matériau.²⁴⁷

²⁴⁷ C. Y. Chen, S. O. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1995**, 4, 1-20.



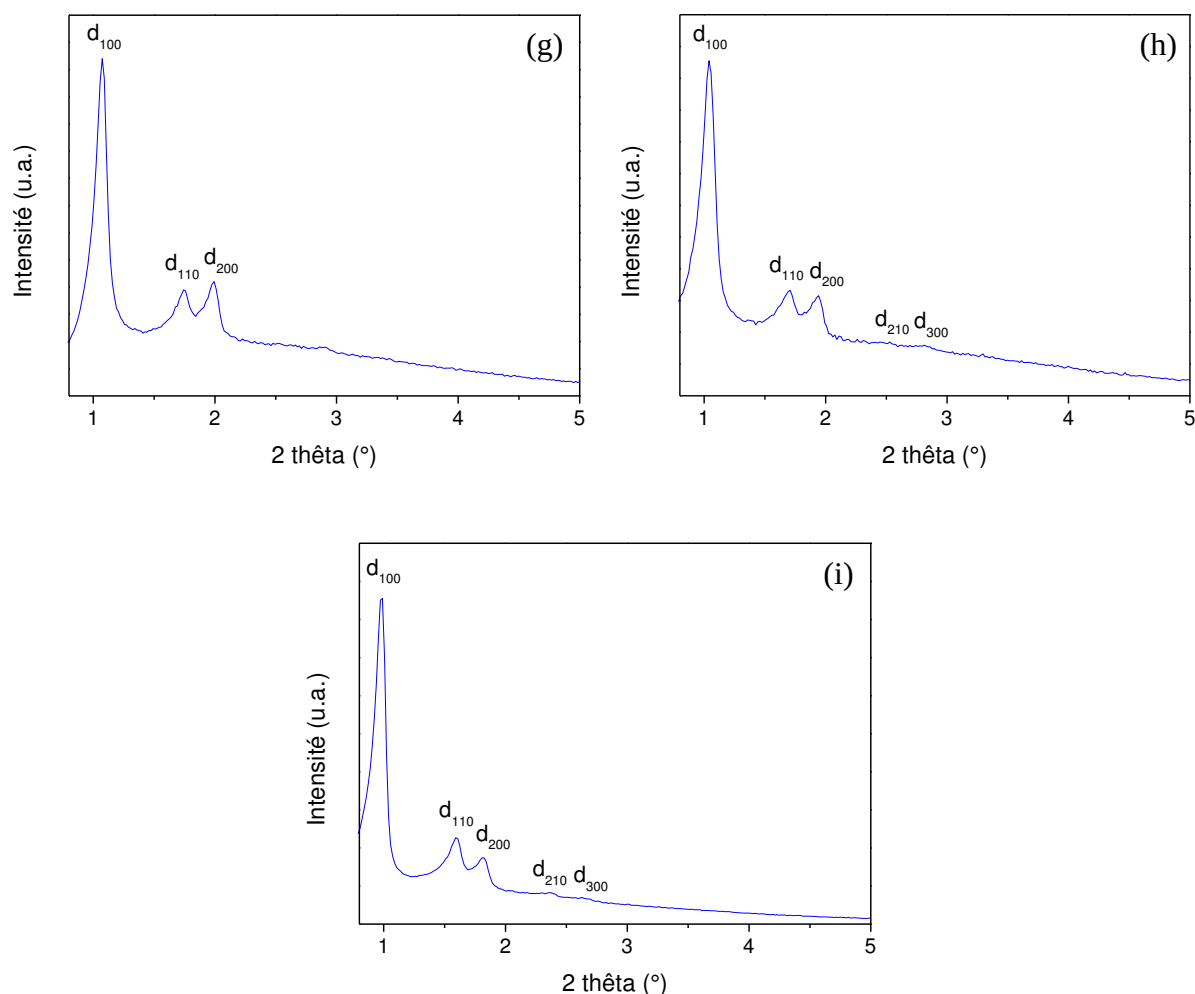


Figure 5.10 : Diffractogrammes DRX à bas angles des matériaux SBA-15A (a), SBA-15B (b), SBA-15C (c), SBA-15D (d), SBA-15E (e), SBA-15F (f), SBA-15G (g), SBA-15H (h), SBA-15I (i).

Comme en attestent les différents diffractogrammes DRX collectés à bas angles, une organisation structurale bien meilleure de la matrice synthétisée est observée pour des températures et des durées de traitements hydrothermaux plus élevées. Dès lors, la température et la durée du traitement semblent jouer un rôle déterminant sur l'organisation du matériau à très grande échelle.

En parallèle, la diffraction de rayons X permet également d'accéder à l'épaisseur de paroi des matériaux silicés. En effet, la position des différents pics de réflexion est fonction du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux pores adjacents. Par utilisation de la loi de Bragg et par le calcul du paramètre de maille (a_0) correspondant à un système de symétrie hexagonale, l'épaisseur de paroi pourra ainsi être déterminée à partir

du pic (100) (Figure 5.11).²⁴⁸ Le paramètre de maille est calculé à partir de l'équation suivante :

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$$

Connaissant le paramètre de maille et le diamètre des pores (obtenu par la technique d'adsorption-désorption d'azote, plus spécifiquement à partir de la méthode de calcul BJH), l'épaisseur de paroi peut dès lors être calculée puisque :

$$a_0 = \text{diamètre des pores} + \text{épaisseur de paroi}$$

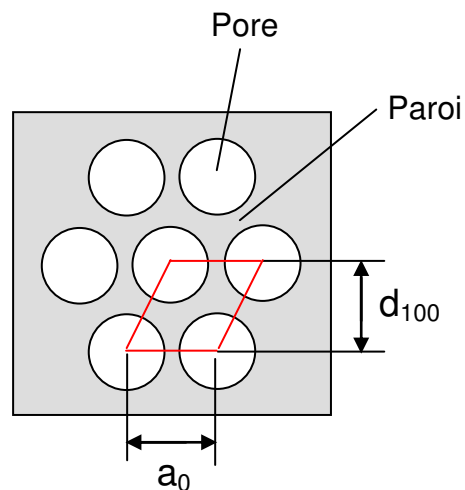


Figure 5.11 : Relation entre la valeur d_{100} et le paramètre de maille a_0 pour un système à symétrie hexagonale.

²⁴⁸ B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, **1996**, 6, 375-383.

Matériau	Diamètre poreux (nm)*	Paramètre de maille (nm)	Epaisseur de paroi (nm)
SBA-15A	5.1	8.6	3.5
SBA-15B	5.2	8.6	3.4
SBA-15C	6.4	9.3	2.9
SBA-15D	5.8	8.6	2.8
SBA-15E	6.7	9.3	2.6
SBA-15F	7.1	9.6	2.5
SBA-15G	7.1	9.5	2.4
SBA-15H	7.5	9.8	2.3
SBA-15I	8.9	10.3	1.4

Tableau 5.3 : *Diamètres poreux, paramètres de maille et épaisseurs de paroi des matériaux SBA-15 synthétisés.*

* Valeurs des diamètres poreux (nm) obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote, plus précisément via la méthode de calcul BJH.

Le fait de modifier les conditions du traitement hydrothermal, à savoir la température et la durée a pour effet d'augmenter le diamètre poreux et donc de diminuer l'épaisseur de paroi. De fait, les épaisseurs de paroi les plus minces sont observées pour les matériaux SBA-15 présentant les diamètres poreux les plus élevés. Les valeurs importantes obtenues pour les épaisseurs de paroi devraient conférer aux matériaux SBA-15 synthétisés une excellente résistance mécanique, thermique et hydrothermale. Les épaisseurs de paroi les plus grandes sont notées pour les températures du traitement hydrothermal les plus basses.

Par superposition des diffractogrammes DRX de tous les matériaux SBA-15 (Figure 5.12), on soulignera un shift des pics de diffraction, particulièrement le pic (100), vers les bas angles qui est fonction du traitement hydrothermal. Plus la température ou la durée du traitement hydrothermal augmente, plus le shift du pic (100) caractéristique de la taille de pores est prononcé. Ainsi, sur base des diffractogrammes et de façon qualitative, une augmentation de la température et de la durée du traitement hydrothermal provoque

une augmentation du diamètre poreux. Par ailleurs, cette tendance a été confirmée par la technique d'adsorption-désorption d'azote et est présentée au point 5.4.3. De plus, l'intensité du pic (100) augmentent également lorsque la température et la durée du traitement hydrothermal augmente, ce qui révèle une meilleure homogénéité du diamètre poreux sur l'ensemble du matériau. Cette observation peut également s'expliquer par la largeur du pic (100). De fait plus la largeur du pic est étroite, plus le diamètre poreux est centré sur une valeur bien précise, en d'autres termes, il est homogène.

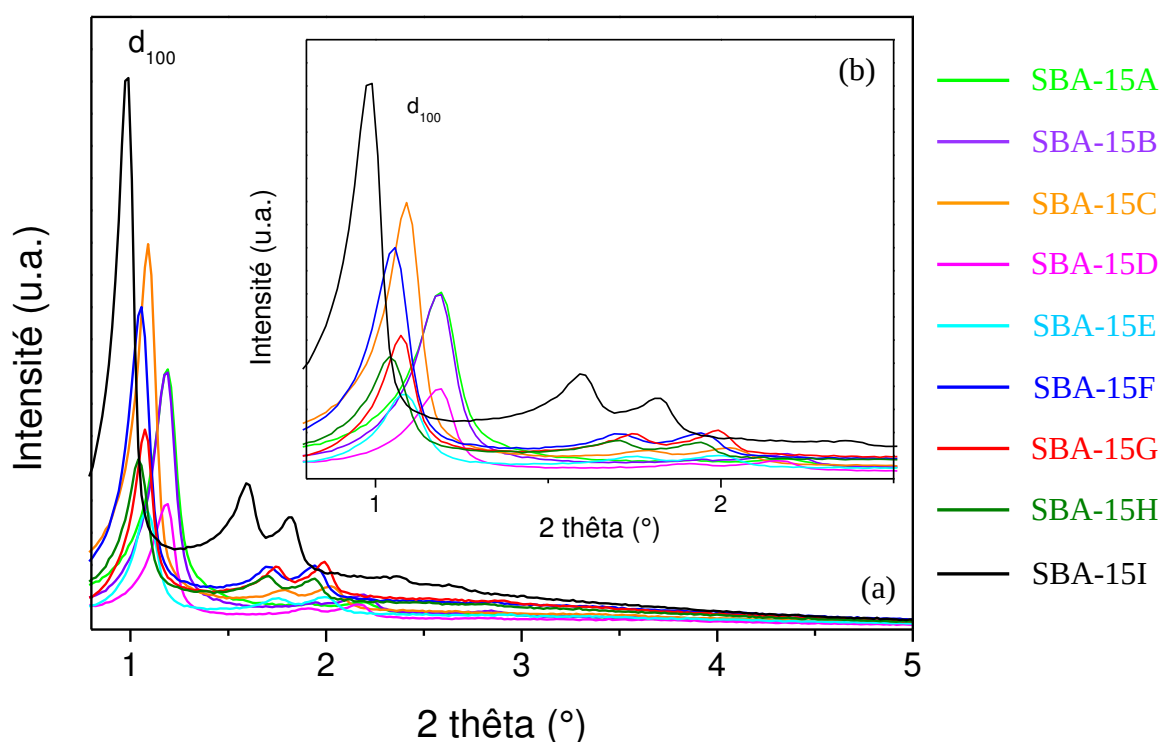


Figure 5.12 : Superposition des diffractogrammes DRX à bas angles des matériaux SBA-15A, SBA-15B, SBA-15C, SBA-15D, SBA-15E, SBA-15F, SBA-15G, SBA-15H, SBA-15I (a) et zoom de la superposition des diffractogrammes DRX à bas angles des matériaux SBA-15 (b).

5.4.2.2. Microscopie électronique à transmission

Les micrographies prises par microscopie électronique à transmission (MET) d'un matériau SBA-15 (SBA-15I) (Figure 5.13) révèlent la nature poreuse du matériau. En effet, chaque particule présente une mésoporosité intrinsèque qui, de surcroît, s'avère extrêmement ordonnée tel un vrai nid d'abeille bien façonné. Notons, dès à présent, que les différents matériaux SBA-15 dévoilaient tous le même type de micrographies que celles présentées à la Figure 5.13.

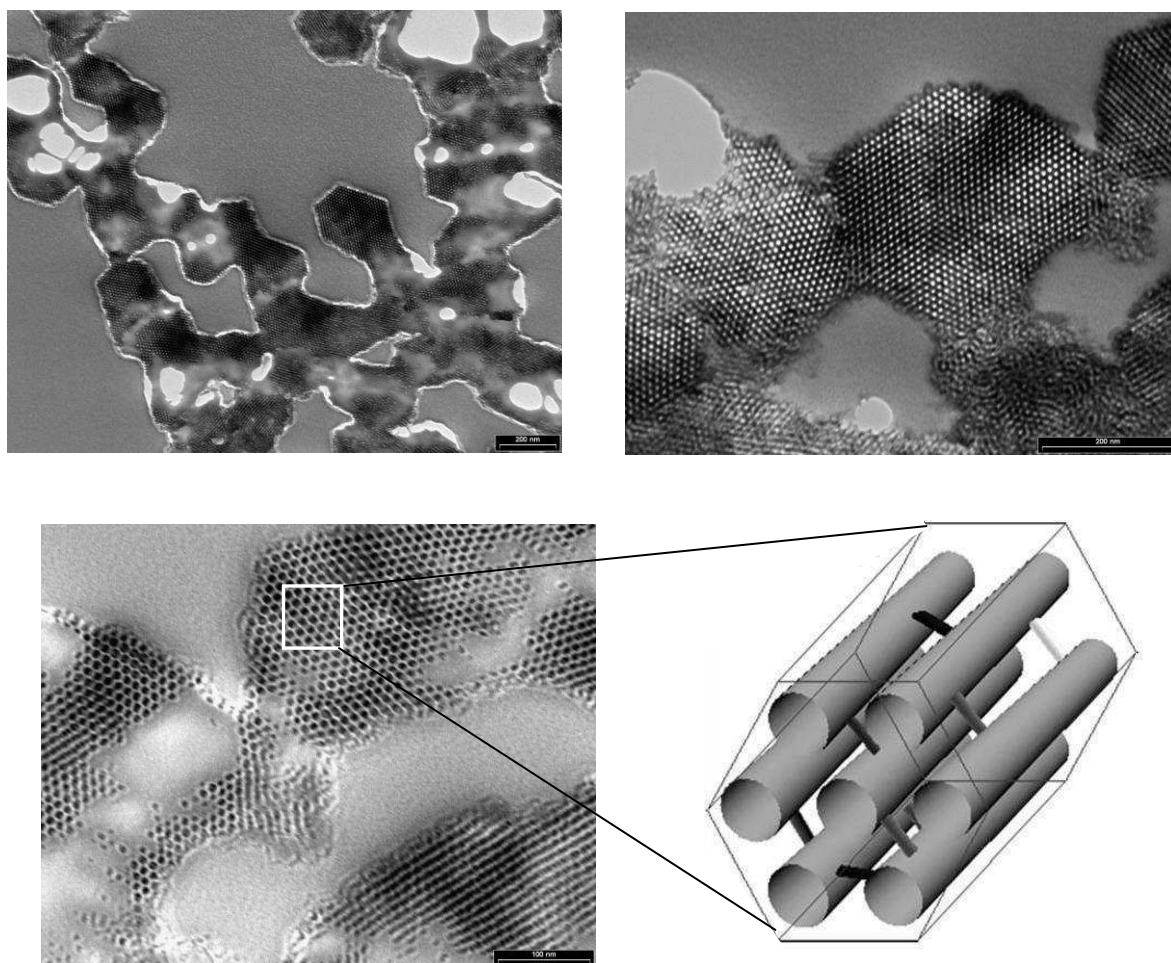


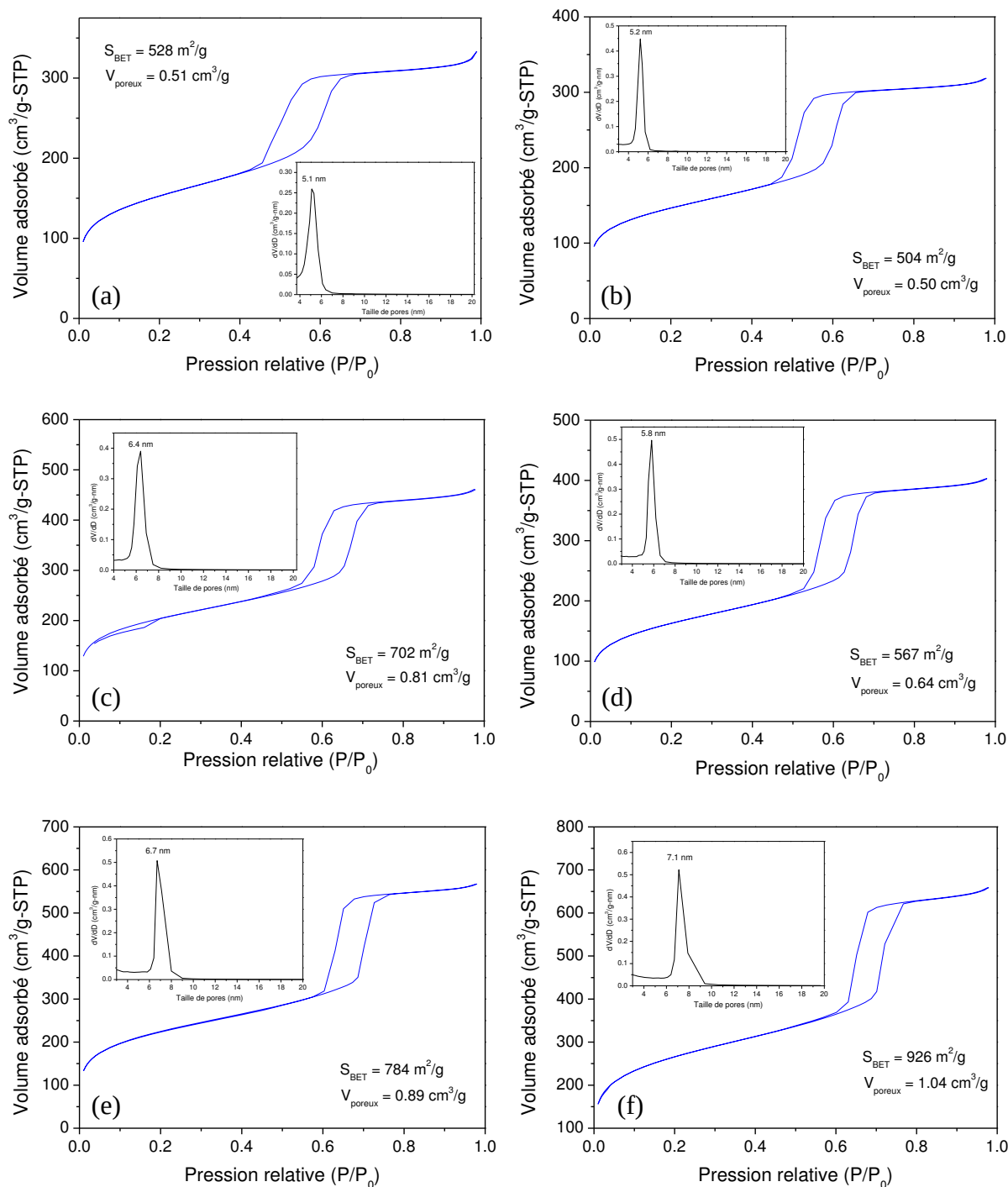
Figure 5.13 : Micrographies MET d'un matériau SBA-15 (SBA-I).

Le haut degré d'organisation atteint sur l'ensemble du matériau devrait permettre l'encapsulation des molécules sondes dans un environnement identique, ce qui devrait avoir pour effet d'améliorer la reproductibilité des mesures. Par ailleurs, comme expliqué au préalable, cette structure ô combien ordonnée facilitera la diffusion à la fois de l'agent fonctionnalisant, des molécules fluorescentes et des ions Hg^{2+} dans le support poreux.

5.4.3. Caractérisation texturale

Les propriétés texturales des matériaux, quant à elles, ont été étudiées par la technique d'adsorption-désorption d'azote. Les isothermes obtenues sont de type IV caractéristiques d'un matériau présentant une mésoporosité (Figure 5.14). Ces matériaux se caractérisent par des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés et des tailles de pores adéquates pour une future fonctionnalisation du matériau et l'encapsulation des molécules (Tableau 5.4). Ces propriétés texturales attrayantes permettront l'encapsulation

d'un nombre considérable de greffons et de molécules mais également d'éviter toute inactivité par la formation d'agrégats. De plus, les sauts de condensations capillaires abrupts sont indicatifs de diamètres de pores très homogènes, ceci étant confirmé par les distributions de taille de pores.



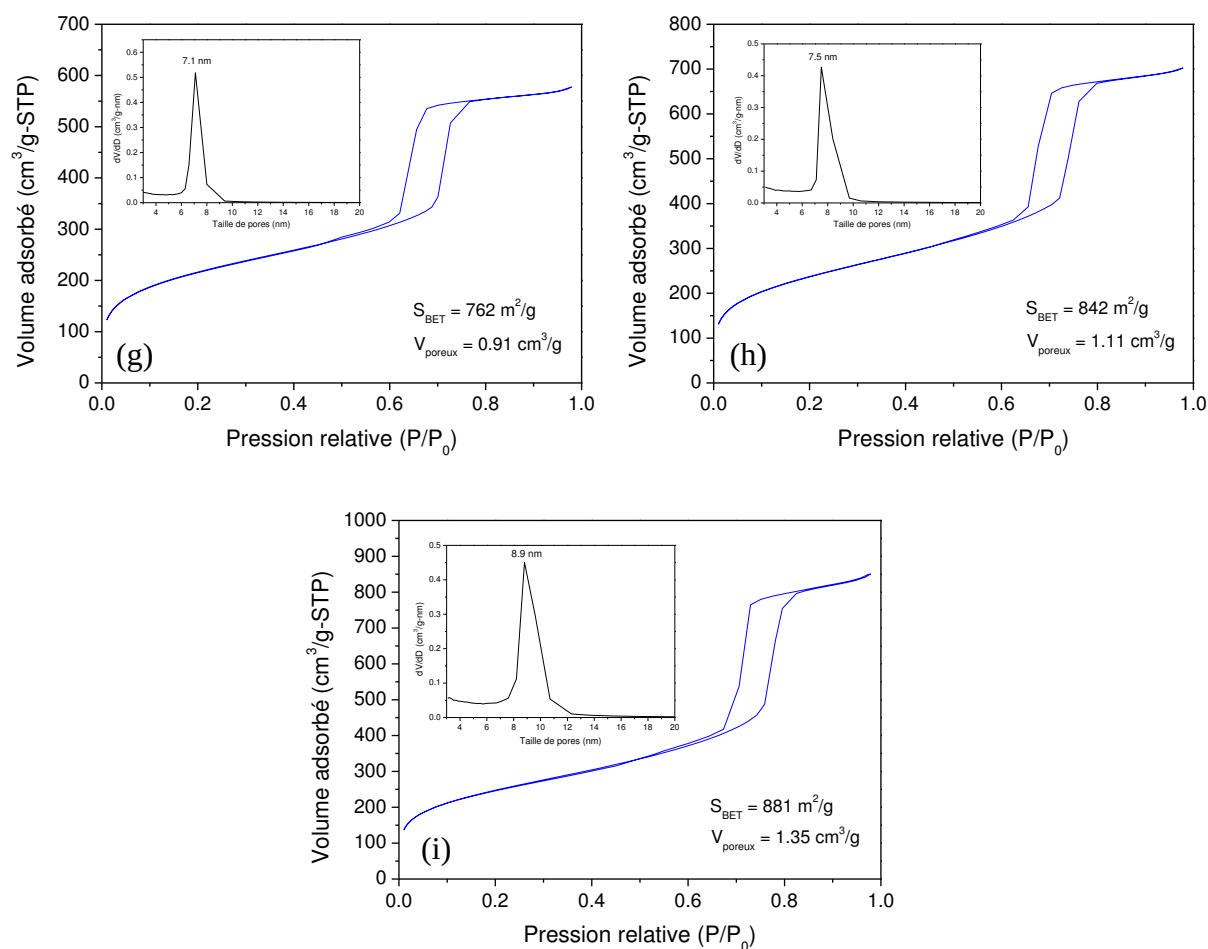


Figure 5.14 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de taille de pores des matériaux SBA-15A (a), SBA-15B (b), SBA-15C (c), SBA-15D (d), SBA-15E (e), SBA-15F (f), SBA-15G (g), SBA-15H (h) et SBA-15I (i).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont tous de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux et présentent des sauts de condensation capillaire abrupts témoignant ainsi d'une taille de pores homogène. D'autre part, les résultats collectés via la technique d'adsorption-désorption d'azote ont montré que par variation de la température et de la durée du traitement hydrothermal, des matrices mésoporeuses SBA-15 affichant des tailles de pores entre 5.1 et 9.0 nm et des surfaces spécifiques et volumes poreux importants ont pu être obtenues. Le fait d'augmenter la température et la durée du traitement a pour effet de provoquer de manière générale une augmentation des valeurs des propriétés texturales des matériaux, à savoir un accroissement de la surface, du volume poreux mais surtout du diamètre poreux. En réalité, cette élévation de la température et de la durée du traitement hydrothermal va favoriser l'agitation thermique et, dès lors, engendrer un changement de « conformation » des micelles de surfactants, à savoir que plus la température et la durée augmentent, plus la

rupture des ponts Hydrogènes entre les têtes hydrophiles des molécules de surfactants et les molécules d'eau environnantes est favorisée, ce qui se traduit par une augmentation du diamètre des micelles et donc de la taille de pores.^{234,249} En parallèle, d'autres chercheurs ont montré qu'une augmentation de la température privilégiait également l'agrégation des micelles de surfactants résultant ainsi en la formation de micelles beaucoup plus volumineuses.²⁵⁰

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre poreux (nm)
SBA-15A	528	0.51	5.1
SBA-15B	504	0.50	5.2
SBA-15C	702	0.81	6.4
SBA-15D	567	0.64	5.8
SBA-15E	784	0.89	6.7
SBA-15F	926	1.04	7.1
SBA-15G	762	0.91	7.1
SBA-15H	842	1.11	7.5
SBA-15I	881	1.35	8.9

Tableau 5.4 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres poreux des matériaux SBA-15 synthétisés.

Comme exposé à la Figure 5.15, on remarquera un déplacement du saut de condensation capillaire sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote vers les hautes valeurs de pression relative lorsque la température et la durée du traitement hydrothermal sont accrues. En outre, ce saut de condensation capillaire apparaît comme étant de plus en plus abrupt si la température et la durée augmentent, témoignant ainsi d'une taille de pores très homogène. La Figure 5.15b montre clairement la variation de la taille de pores en fonction de la température et la durée du traitement hydrothermal.

²⁴⁹ E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 516-518.

²⁵⁰ J. L. Blin, P. Lesieur, M. J. Stébé, *Langmuir*, **2004**, 20, 491-498.

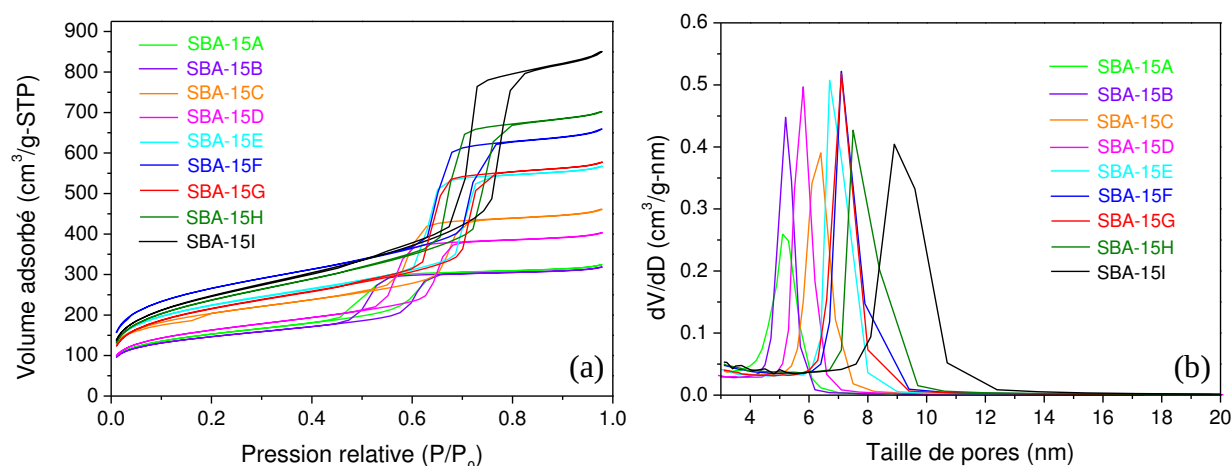


Figure 5.15 : Superposition des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15A, SBA-15B, SBA-15C, SBA-15D, SBA-15E, SBA-15F, SBA-15G, SBA-15H, SBA-15I (a) et distribution de taille de pores des mêmes matériaux SBA-15 (b).

5.4.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes de silicium formant le réseau par la RMN ^{29}Si

Comme pour les matériaux CMI-1, trois signaux de résonance sont détectés lors de l'analyse des échantillons SBA-15 par RMN ^{29}Si (Figure 5.16).

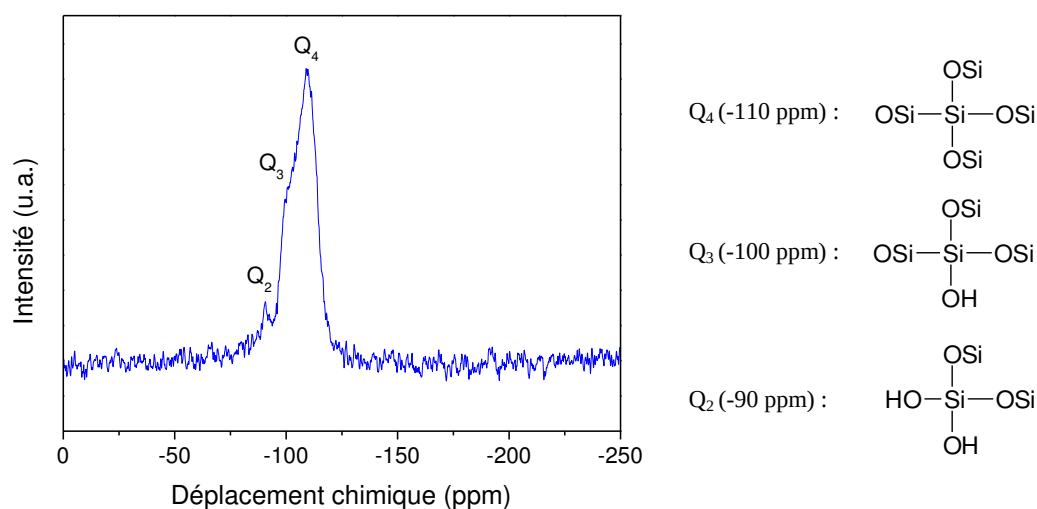


Figure 5.16 : Spectre RMN ^{29}Si d'un matériau CMI-1 et attribution des différents pics.

Les indexations des trois signaux de résonance observés et notés Q₄, Q₃ et Q₂ correspondent aux environnements chimiques dans lesquels peuvent se retrouver les atomes de silicium. L'environnement chimique auquel correspond chacun de ces signaux est repris à la Figure 5.16.

L'abondance en espèces de type Q_4 signifierait que les réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur de silice (TEOS) ont été rendues efficaces du fait que le pic indexé Q_4 correspond à un atome de silicium entouré de quatre groupements ($-OSi$). La présence de silanols ($-SiOH$) à la surface est attribuée aux pics de résonance Q_3 et Q_2 . Ces derniers sont nécessaires pour une modification postérieure de la surface du matériau mésoporeux SBA-15.

L'avantage incontestable des SBA-15 réside sans conteste dans le haut degré d'organisation de la matrice que l'on peut atteindre mais également dans la reproductibilité et l'aisance des synthèses. Diverses synthèses ont été répétées dans des conditions de synthèse identiques afin de s'assurer de la grande reproductibilité des synthèses.

De plus, les matrices SBA-15 présentent des microporosités entre les canaux mésoscopiques provenant de l'encrage des chaînes des blocs du pluronique les uns dans les autres.²⁵¹⁻²⁵³ Cela suppose donc l'existence de zones supplémentaires offrant des surfaces de contact plus importantes et permettant une meilleure diffusion notamment des ions Hg^{2+} dans le matériau du fait que les mésopores sont connectés à ces micropores. Toutefois, bien qu'à première vue attrayant, ces micropores pourraient également constituer un inconvénient principalement lors de l'encapsulation des molécules. De fait, une fois les molécules piégées en leur sein, celles-ci pourraient perdre de leur mobilité (flexibilité). Ce manque de mobilité pourrait spécifiquement influencer le temps de réponse du nanosenseur. Si tel serait le cas, il serait possible de diminuer cette microporosité par simple élévation de la température du traitement hydrothermal.

Finalement, l'épaisseur de paroi des SBA-15 leur confère une excellente résistance mécanique, thermique et hydrothermale comparativement aux matériaux MCM-41 dont l'épaisseur de paroi est de l'ordre de ~ 1.0 nm.

En conclusion, différents matériaux SBA-15 présentant les propriétés requises pour la conception de nanosenseurs à l'ion Hg^{2+} ont pu être synthétisés et caractérisés avec

²⁵¹ R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 11465-11471.

²⁵² C. G. Sonwane, P. J. Ludovice, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 238, 135-137.

²⁵³ M. A. Smith, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 131, 204-209.

succès. Ces matrices silicées mésoporeuses possèdent des tailles de pores différentes et affichent des surfaces spécifiques et volume poreux importants. Lors de ces synthèses, un haut degré d'organisation du matériau (structure hexagonale bidimensionnelle) a été observé. Concernant l'environnement chimique des atomes de silicium formant le réseau, nous avons pu mettre en évidence par RMN ^{29}Si la présence de nombreux groupements silanols à la surface, lesquels permettront de modifier (fonctionnaliser) la surface du matériau soit pour créer un lien covalent entre la matrice et le fluoroionophore soit pour favoriser les interactions matrice/fluoroionophore.

5.5. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-16

Finalement, le dernier type de matériau silicé mésoporeux sondé portait sur les matériaux SBA-16 lesquels pourraient peut-être se révéler être également adéquat pour le type d'application visée. En effet, contrairement aux matrices CMI-1 et SBA-15 qui sont caractérisées toutes deux par une structure hexagonale bidimensionnelle, les SBA-16 dévoilent une structure cubique tridimensionnelle. Cette mésophase à trois dimensions pourrait avoir pour effet bénéfique de faciliter encore un peu plus la diffusion des molécules et autres substances dans le support poreux, ce qui permettrait notamment de minimiser le temps de réponse des nanosenseurs.²⁵⁴

À dater d'aujourd'hui, deux synthèses de SBA-16 ont été menées avec succès suivant deux protocoles assez similaires décrits au chapitre 3. Toutefois, dans le cadre de ce travail, notre attention s'est portée essentiellement sur le matériau SBA-16 synthétisé suivant le protocole décrit par Kleitz dans la littérature.¹⁶⁶

5.5.1. Caractérisation morphologique

Les micrographies de particules de silice du matériau SBA-16 prises par MEB (Figure 5.17) affichent une morphologie de type sphérique²⁵⁵ dont la taille est de l'ordre de quelques microns et qui semblent s'agglomérer. Le mécanisme de formation également suggéré par Mesa et al.^{243,256} menant à l'obtention de ces sphères est similaire à celui des

²⁵⁴ R. M. Grudzien, B. E. Grabicka, M. Jarionec, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 5660-5665.

²⁵⁵ H. Sun, Q. Tang, Y. Du, X. Liu, Y. Chen, Y. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 333, 317-323.

²⁵⁶ M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J.-L. Guth, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 990-997.

SBA-15 excepté que les micelles de surfactants restent tout au long du processus sous une forme sphérique, ce qui explique la morphologie observée.

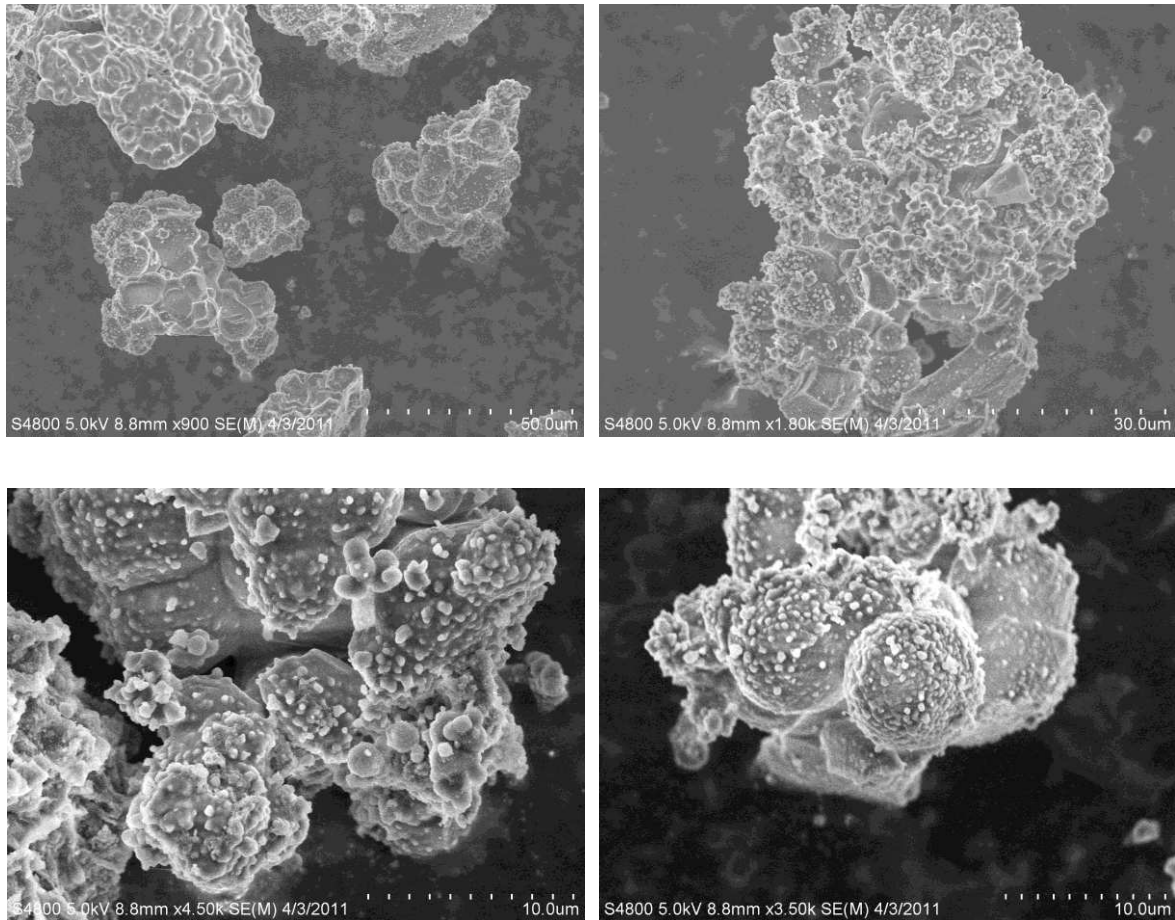


Figure 5.17 : Micrographies MEB du matériau SBA-16.

5.5.2. Caractérisation structurale

5.5.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles

Le diffractogramme DRX recueilli atteste de la présence de 3 pics de diffraction indexés d_{111} , d_{200} , d_{220} qui sont caractéristiques d'une phase de type cubique $Fm3m$ (Figure 5.18).

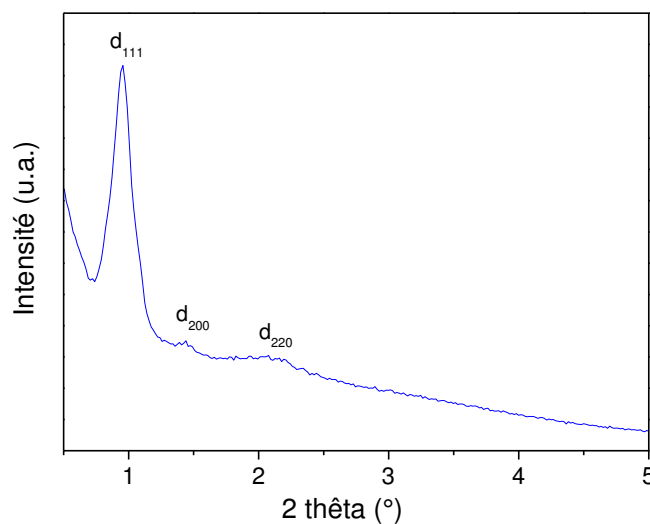


Figure 5.18 : Diffractogramme DRX à bas angles du matériau SBA-16.

Afin de confirmer la phase cubique du matériau SBA-16 observée par DRX, la microscopie électronique à transmission a été considérée.

5.5.2.2. Microscopie électronique à transmission

Comme attendu, les micrographies prises par MET indiquent que le matériau SBA-16 analysé dévoile effectivement une phase cubique (Figure 5.19).

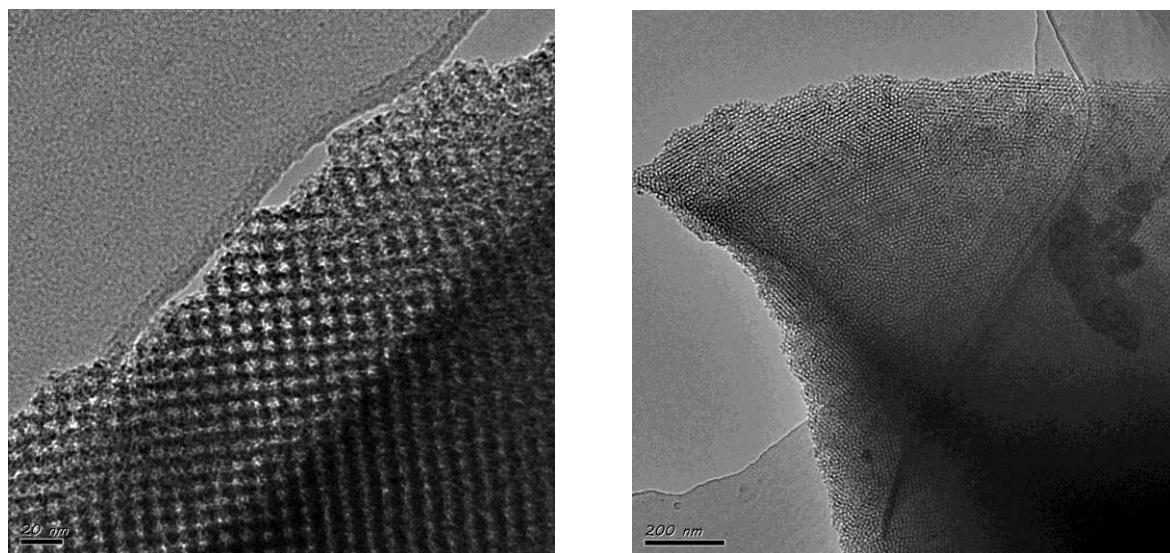


Figure 5.19 : Micrographies MET du matériau SBA-16.

5.5.3. Caractérisation texturale

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est typique d'un matériau mésoporeux et, de surcroît, présente une hystérésis de type 2 (H2) lequel est propre aux matériaux SBA-16 à mésophase cubique (Figure 5.20).^{221,257} De plus, le matériau SBA-16 synthétisé possède toutes les propriétés requises (surface spécifique (751 m²/g) et volume poreux importants (0.51 cm³/g) et une taille de pores adéquate (5.2 nm) pour une future encapsulation) en tant que matrice hôte pour l'encapsulation des senseurs fluorescents.

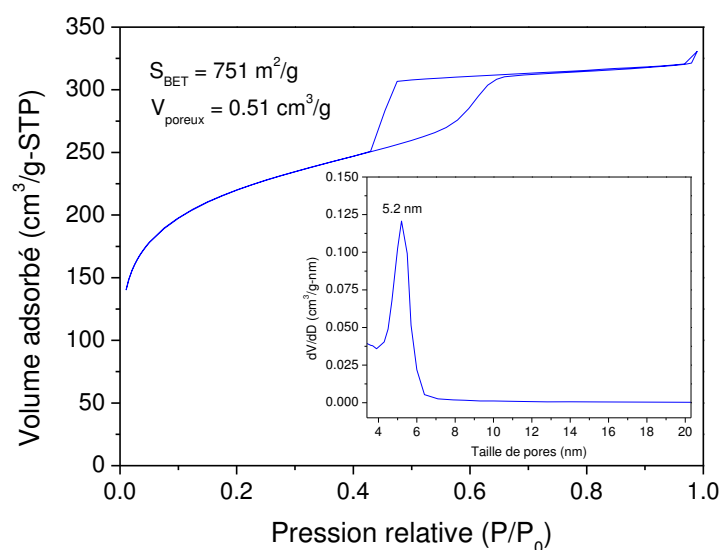


Figure 5.20 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau SBA-16.

5.5.4. Caractérisation de l'environnement chimique des atomes de silicium formant le réseau par la RMN ²⁹Si

Le spectre RMN ²⁹Si du matériau SBA-16 est repris ci-dessous (Figure 5.21). Comme pour les matériaux CMI-1 et SBA-15, la matrice silicée mésoporeuse SBA-16 présente trois signaux de résonance, à savoir Q₄, Q₃ et Q₂ dont l'environnement chimique a déjà été décrit auparavant au point 5.4.4.

²⁵⁷ W. J. J. Stevens, M. Mertens, S. Mullens, I. Thijs, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 93, 119-124.

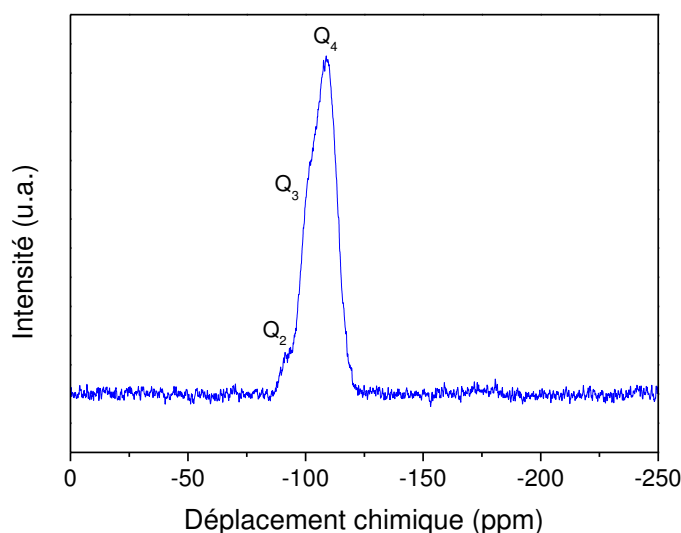


Figure 5.21 : Spectre RMN ^{29}Si du matériau SBA-16 et attribution des différents pics.

Sur base des résultats, nous pouvons affirmer qu'un matériau SBA-16 à structure cubique tridimensionnelle a bien été synthétisé. Ce matériau présente aussi les propriétés nécessaires pour jouer le rôle de matrice hôte.

5.6. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-15 fonctionnalisés

Une fois la synthèse et caractérisation des matériaux SBA-15 finalisées, il était important de procéder à la fonctionnalisation de la surface de ces supports (jouant le rôle de matrices hôtes idéales)²⁵⁸⁻²⁶³ afin de favoriser les interactions entre le matériau faisant office de support et la molécule sonde à l'ion Hg^{2+} ou encore mieux de former un lien covalent entre le support et cette dite molécule. De fait, ces matrices silicées, en particulier SBA-15E et SBA-15I qui ont retenu toute notre attention, seront fonctionnalisées et ainsi utilisées pour l'immobilisation du senseur fluorescent en leur sein par la méthode d'impregnation directe et par greffage covalent. Notre choix pour cette étude porté sur les matrices SBA-15E et SBA-15I se justifie par le fait qu'elles possèdent deux tailles de pores

²⁵⁸ U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 131-149.

²⁵⁹ J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56-77.

²⁶⁰ C. Tourné-Péteilh, D. A. Lerner, C. Charnay, L. Nicole, S. Bégu, J.-M. Devoisselle, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 281-286.

²⁶¹ A. S. M. Chong, X. S. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 237, 398-404.

²⁶² J. W. Gilliland, K. Yokoyama, W. T. Yip, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6702-6712.

²⁶³ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3216-3251.

distinctes, respectivement 6.7 nm et 8.9 nm mais aussi qu'elles affichent des propriétés texturales et structurales relativement similaires. Notons également que la fonctionnalisation a été réalisée dans un premier temps sur de petites quantités en matériaux.

5.6.1. Procédé de fonctionnalisation

Pour rappel, le protocole expérimental pour procéder à la modification de la surface des matériaux SBA-15 est décrit au chapitre 3 au point 3.5.3.^{168,169} Lors de cette étape de modification de la surface via l'introduction d'une fonction organique, l'influence de la quantité d'agent fonctionnalisant, en l'occurrence le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS), a été examinée. Les quantités en greffons considérées sont les suivantes : 0.1 mmole, 0.2 mmols, 0.4 mmols, 0.6 mmols, 0.8 mmols, 1 mmole, 2 mmols, 5 mmols, 10 mmols, 15 mmols, 20 mmols et 30 mmols. Ces valeurs en mmols d'APTMS ont été considérées pour 0.250 g de matériau. Pour éviter toute influence notamment des propriétés structurales et texturales sur l'influence de la quantité de l'agent fonctionnalisant introduite, cette étude a été opérée sur un même matériau, ce qui n'est pas un problème en soi puisqu'une synthèse typique d'un matériau SBA-15 fournit environ 6 g de poudre. De plus, un matériau dit « blanc » servant en quelque sorte de matériau contrôle a été synthétisé. Ce blanc est simplement le matériau de départ ayant subi le même traitement de fonctionnalisation si ce n'est qu'aucune mole d'agent fonctionnalisant (APTMS) n'a été ajoutée. Ce matériau blanc est nécessaire afin d'éviter toute influence des conditions envisagées (solvant, température, temps de réaction) lors du procédé de fonctionnalisation sur les propriétés morphologiques, structurales et texturales des matériaux fonctionnalisés.

Afin de faciliter la lecture, un terme général sera utilisé pour désigner les matériaux fonctionnalisés, à savoir SBA-15X-Ymmols APTMS où X représente le matériau SBA-15 considéré et où Y correspond au nombre de mmols d'APTMS ajoutées. Les matériaux dénommés SBA-15X-0mmole APTMS (blanc) sont, en réalité, des matériaux ayant subi exactement le même traitement que les matrices fonctionnalisées excepté qu'aucune mole d'APTMS n'a été ajoutée d'où le terme « blanc » (contrôle).

Il existe deux méthodes principales permettant la fonctionnalisation de la surface des matériaux mésoporeux, la manière *in situ* et la manière post synthèse. Cependant, nous exposerons une troisième technique tout à fait novatrice et avisée basée sur la synthèse

d'OrMoSil (Organic Modified Silica)²⁶⁴⁻²⁶⁸ qui nous permettrait de greffer la sonde de manière covalente au support poreux.

- *Fonctionnalisation in situ*

Modification qui consiste à faire co-condenser deux sources de silice: l'une étant responsable de la formation de l'ossature de la matrice mésoporeuse, un tétraalkoxysilane et, l'autre, un organo trialkoxysilane pourvu du groupement fonctionnel non hydrolysable désiré (Figure 5.22).²⁶⁹⁻²⁷² Cette méthode a, pour avantage, de posséder un rendement de fonctionnalisation élevé mais, malheureusement, l'organisation du matériau est difficilement contrôlable pour de hauts taux de fonctionnalisation. Dans le cas présent, à savoir que l'agent fonctionnel est le (3-aminopropyl)triméthoxysilane, R correspondrait à CH₃ et R' à NH₂.

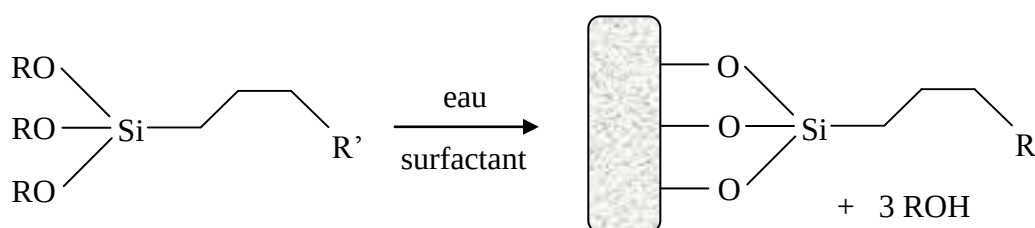


Figure 5.22 : Schéma descriptif de la fonctionnalisation de surfaces de manière in situ.

- *Fonctionnalisation post-synthèse*

Cette méthode implique, une fois le matériau synthétisé, la réaction des silanols présents en surface du matériau avec une source de silice contenant le groupement fonctionnel que l'on souhaite greffer (Figure 5.23).^{168,169,273-279} Malgré son faible

²⁶⁴ J. D. Mackenzie, E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 13, 371-377.

²⁶⁵ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 701-718.

²⁶⁶ X. Wu, Y. Cong, Y. Liu, J. Ying, B. Li, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 49, 355-363.

²⁶⁷ M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, T. Rivas, *Langmuir*, **2010**, 26, 6737-6745.

²⁶⁸ Y. Xiong, D. Zhu, S. Chen, H. Peng, Y. Guan, *J. Fluoresc.*, **2010**, 20, 269-274.

²⁶⁹ B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 50, 77-90.

²⁷⁰ X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *Chem. Commun.*, **2004**, 23, 2762-2763.

²⁷¹ A. S. M. Chong, X. S. Zhao, A. T. Kustedjo, S. Z. Qiao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 72, 33-42.

²⁷² J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 3665-3671.

²⁷³ M. Park, S. Komarnemi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 25, 75-80.

²⁷⁴ A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2000**, 13, 1145-1146.

²⁷⁵ Y.-H. Liu, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Langmuir*, **2004**, 20, 3231-3239.

rendement de fonctionnalisation, conséquence d'une diffusion rendue plus laborieuse de l'agent fonctionnalisant dans le système poreux, cette méthode semble être plus judicieuse, du fait de la conservation aisée de l'organisation de la matrice. Tout comme avant, R correspondrait à CH_3 et R' à NH_2 .

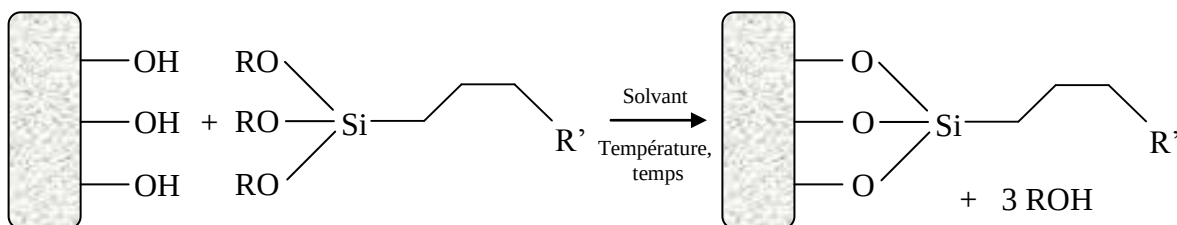


Figure 5.23 : Schéma descriptif de la fonctionnalisation de surfaces de manière post-synthèse.

Fondé sur cette expertise, nous nous sommes focalisés sur le procédé de fonctionnalisation post-synthèse.

5.6.2. Caractérisation des matériaux SBA-15E et SBA-15I fonctionnalisés

5.6.2.1. Caractérisation morphologique

La morphologie reste inchangée après modification de la surface des matériaux SBA-15E et SBA-15I (Figure 5.24). Comme pour les matériaux non-modifiés, des longs vers enchevêtrés de plusieurs microns sont observés par MEB.

²⁷⁶ H. Yang, G. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 119-125.

²⁷⁷ J. Horniakova, T. Raja, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 217, 73-80.

²⁷⁸ D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 89, 58-68.

²⁷⁹ H. Yoshitake, E. Koiso, H. Horie, H. Yoshimura, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 82, 183-194.

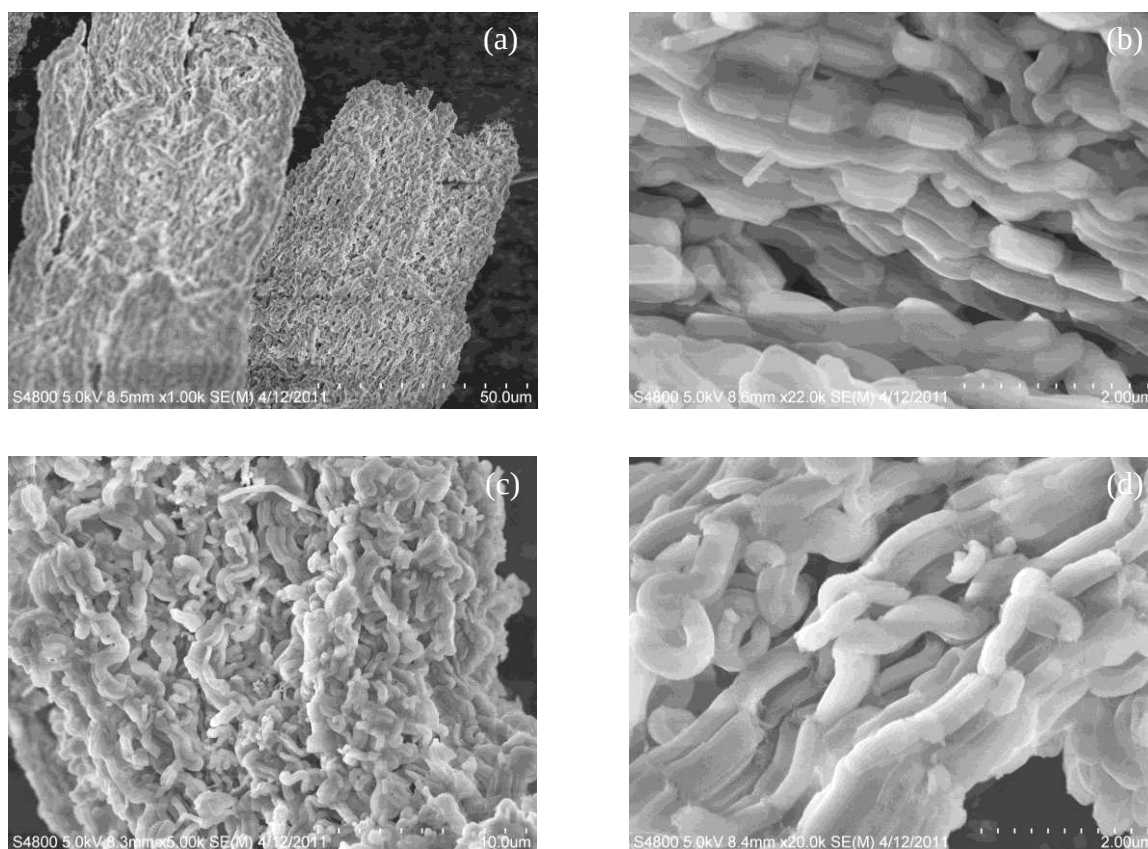


Figure 5.24 : Micrographies MEB d'un matériau fonctionnalisé issu du matériau SBA-15E (a,b) et d'un matériau fonctionnalisé issu du matériau SBA-15I (c,d).

5.6.2.2. Caractérisation structurale

5.6.2.2.1. Diffraction de rayons X à bas angles

Les diffractogrammes DRX des matériaux fonctionnalisés affichent tous la présence de trois pics de diffraction (d_{100} , d_{110} et d_{200}) caractéristiques d'un réseau à symétrie hexagonale, ce qui nous amène à dire que le fait de modifier la surface des matériaux SBA-15 n'altère pas la structure du réseau silicé (Figure 5.25).

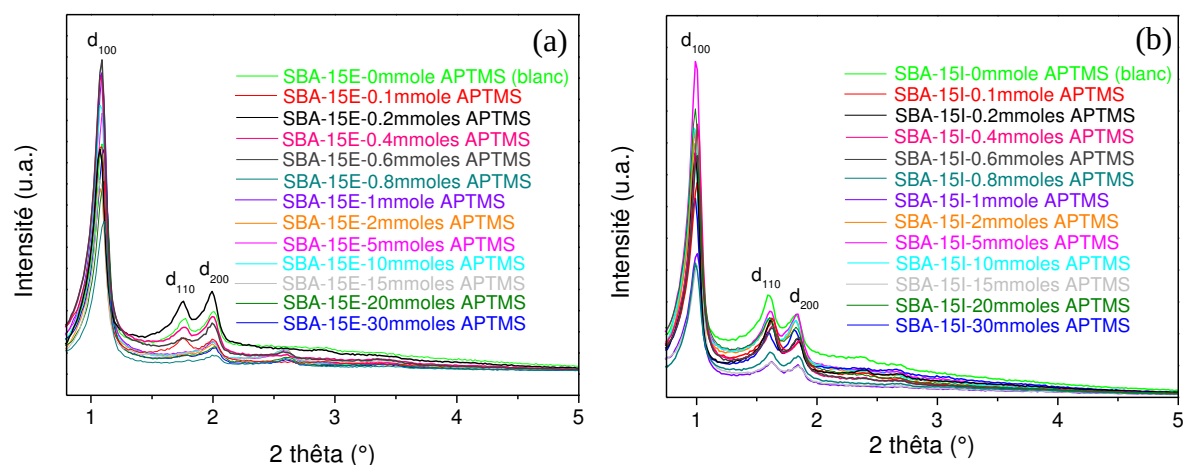


Figure 5.25 : Diffractogrammes DRX à bas angles des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E (a) et des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15I (b).

5.6.2.2.2. Microscopie électronique à transmission

Le maintien du haut degré d'organisation de la structure a été confirmé par MET et est présenté à la Figure 5.26. Sur ces clichés, on peut noter l'arrangement hexagonal des canaux unidirectionnels via l'observation de coupes transversales et longitudinales de l'échantillon analysé.

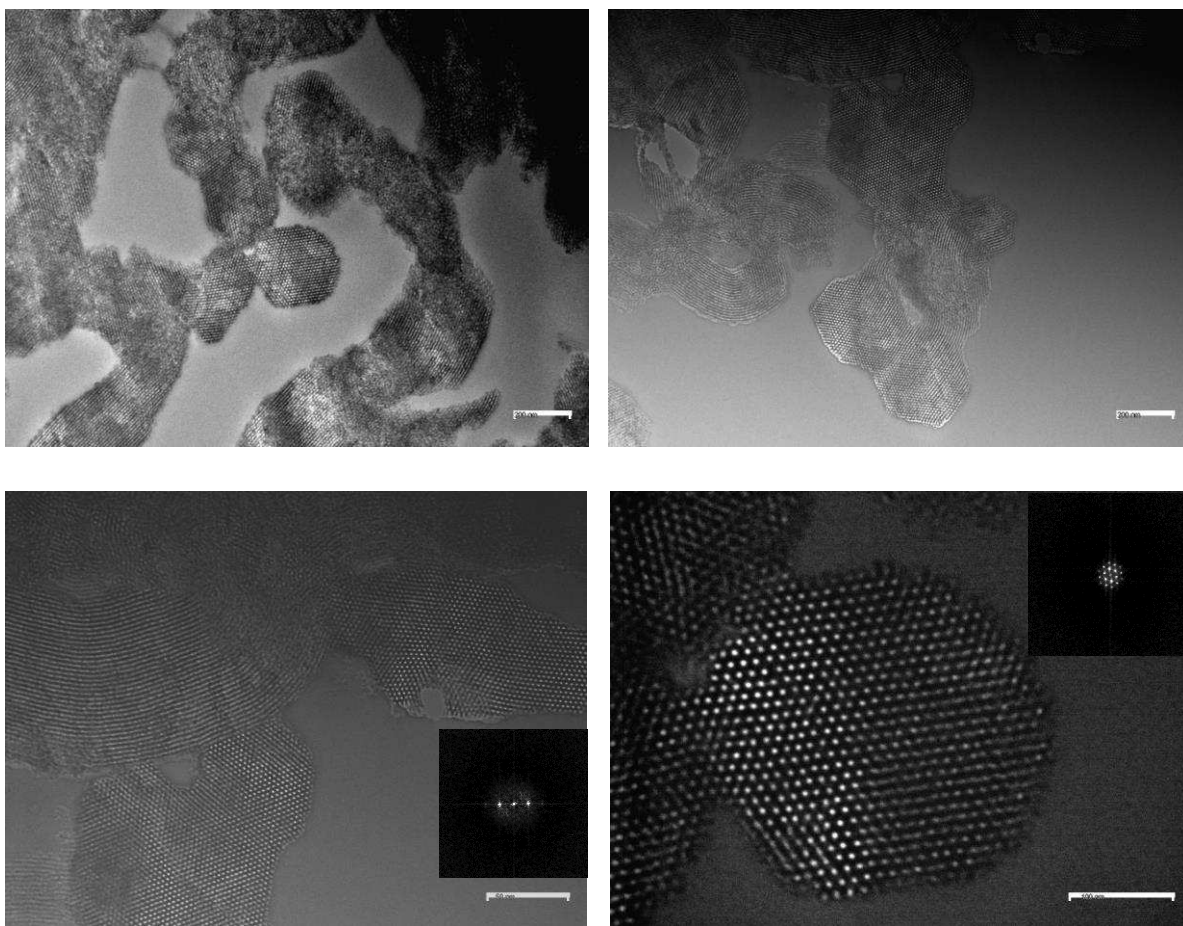


Figure 5.26 : Micrographies MET d'un matériau fonctionnalisé.

5.6.2.3. Caractérisation texturale

Via la technique d'adsorption-désorption d'azote, il est possible de montrer la présence de groupements aminopropyles au sein des matériaux SBA-15 fonctionnalisés. De fait, l'introduction de tels groupements dans ces matrices fonctionnalisées devrait engendrer une diminution de la surface spécifique, du volume poreux mais encore du diamètre poreux. Si on s'intéresse aux Figures 5.27 et 5.28 ainsi qu'aux Tableaux 5.5 et 5.6 on remarque effectivement une diminution très significative des propriétés texturales des

matériaux fonctionnalisés attestant de la réussite du greffage de groupements aminopropyles sur les matériaux SBA-15E et SBA-15I.

De l'analyse des propriétés texturales des matériaux dits « blancs », nous pouvons en conclure que la mise en suspension de ces matériaux dans du toluène chauffé à reflux durant 3 heures n'altère que faiblement les propriétés des matériaux SBA-15E et SBA-15I. La faible diminution de la surface spécifique et du volume poreux observée entre les matériaux SBA-15E, SBA-15I et leurs matériaux « blanc » respectifs est due à des températures de dégazage différentes et cumulée à des traces de toluène, solvant utilisé lors du protocole de fonctionnalisation, encore présentes dans le système poreux malgré un dégazage des échantillons sous vide à 60°C.

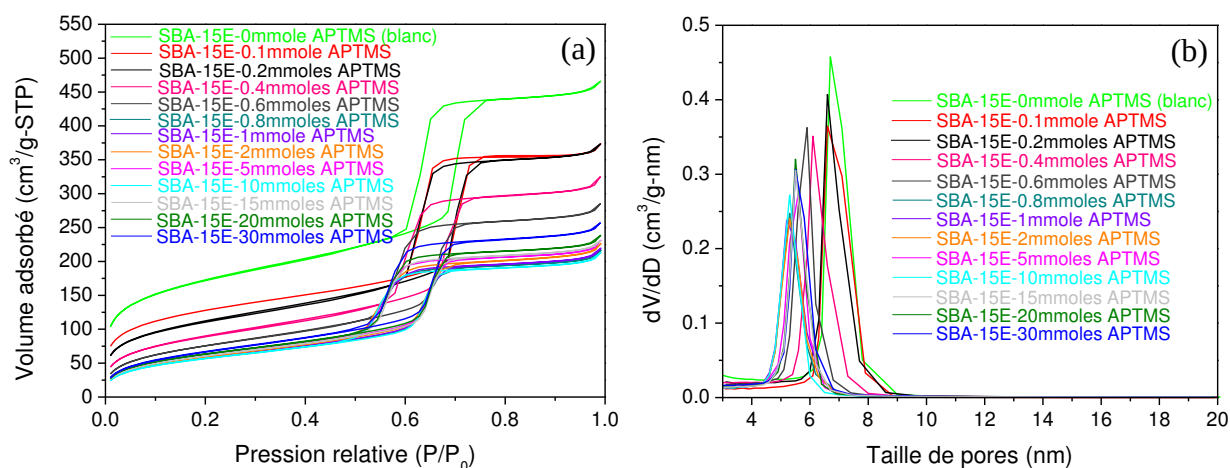


Figure 5.27 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E (a) et distribution de taille de pores des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E (b).

Matériau	Surface spécifique (m²/g)	Volume poreux (cm³/g)	Diamètre poreux (nm)
SBA-15E	784	0.89	6.7
SBA-15E-0mmole APTMS (blanc)	603	0.72	6.7
SBA-15E-0.1mmole APTMS	447	0.58	6.6
SBA-15E-0.2mmoles APTMS	401	0.58	6.6
SBA-15E-0.4mmoles APTMS	329	0.50	6.1
SBA-15E-0.6mmoles APTMS	280	0.44	5.9
SBA-15E-0.8mmoles APTMS	214	0.33	5.3

SBA-15E-1mmole APTMS	217	0.34	5.2
SBA-15E-2mmoles APTMS	220	0.35	5.3
SBA-15E-5mmoles APTMS	230	0.36	5.6
SBA-15E-10mmoles APTMS	210	0.33	5.3
SBA-15E-15mmoles APTMS	225	0.36	5.5
SBA-15E-20mmoles APTMS	235	0.37	5.5
SBA-15E-30mmoles APTMS	247	0.40	5.5

Tableau 5.5 : Propriétés texturales des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E.

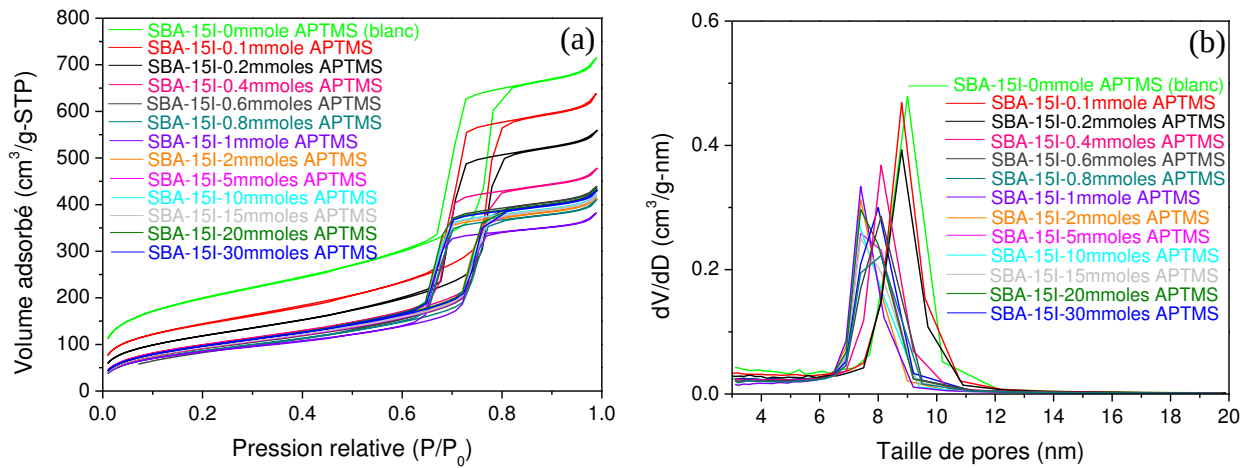


Figure 5.28 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15I (a) et distribution de taille de pores des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E (b).

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre poreux (nm)
SBA-15I	881	1.35	8.9
SBA-15I-0mmole APTMS (blanc)	710	1.11	8.9
SBA-15I-0.1mmole APTMS	521	0.99	8.8
SBA-15I-0.2mmoles APTMS	433	0.86	8.8
SBA-15I-0.4mmoles APTMS	369	0.74	8.1
SBA-15I-0.6mmoles APTMS	336	0.68	8.1
SBA-15I-0.8mmoles APTMS	322	0.64	8.1

SBA-15I-1mmole APTMS	310	0.59	7.4
SBA-15I-2mmoles APTMS	346	0.64	7.4
SBA-15I-5mmoles APTMS	344	0.65	7.4
SBA-15I-10mmoles APTMS	354	0.65	7.3
SBA-15I-15mmoles APTMS	348	0.65	7.4
SBA-15I-20mmoles APTMS	359	0.65	7.4
SBA-15I-30mmoles APTMS	357	0.67	8.0

Tableau 5.6 : Propriétés texturales des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15I.

En analysant de plus près les valeurs des propriétés texturales reprises aux Tableaux 5.5 et 5.6, un « rendement » de fonctionnalisation optimal est noté à partir d'une quantité de 1 mmole ajoutée d'agent fonctionnalisant lors de la fonctionnalisation des matrices SBA-15E et SBA-15I. À partir de cette quantité considérée, les valeurs de surfaces spécifiques, des volumes poreux et des diamètres poreux sont plus faibles indiquant ainsi la présence d'une plus grande quantité de groupements aminopropyles greffés tant sur la surface interne (groupements encrés dans le système poreux) que externe des matériaux. La Figure 5.29, reprise ci-dessous, présente l'évolution des propriétés texturales des matériaux fonctionnalisés en fonction de la quantité d'APTMS ajoutée lors du procédé de fonctionnalisation. Sur cette figure, on peut remarquer une diminution importante de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre poreux jusqu'à 1 mmole d'APTMS ajoutée (valeur optimale) avant d'atteindre un plateau de saturation pour des quantités d'APTMS supérieures à 1 mmole. Ces résultats bien entendu obtenus de manière qualitative devront être confirmés via l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation comme la résonance magnétique nucléaire du silicium mais surtout la thermogravimétrie.

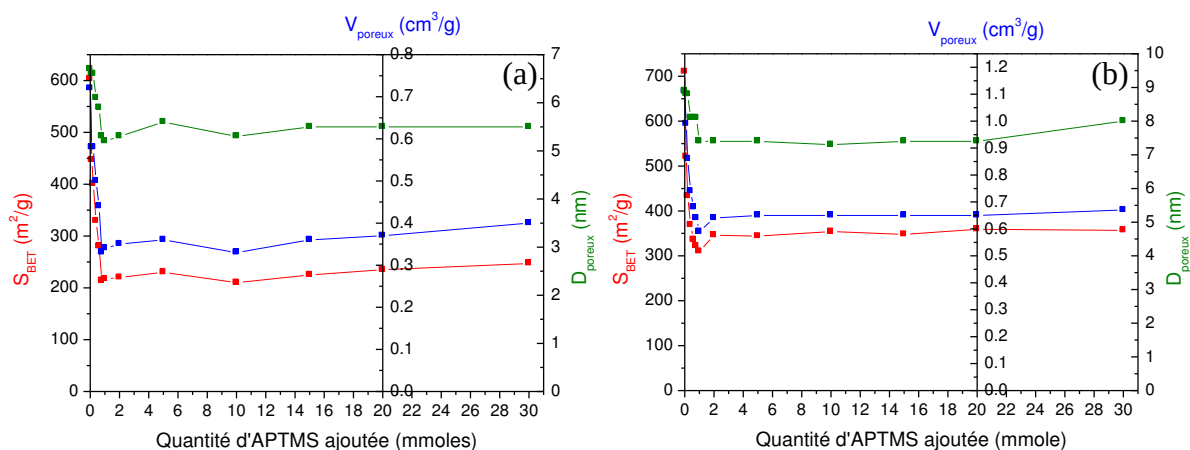


Figure 5.29 : Evolution des propriétés texturales des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E (a) et du matériau SBA-15I (b) en fonction de la quantité d'APTMS ajoutée.

Ainsi, l'évolution des propriétés texturales d'un matériau ayant subi une modification de sa surface (liée à la réaction des silanols avec l'APTMS) dépendra donc de la quantité d'agent fonctionnalisant introduite. La valeur optimale déterminée est de 1 mmole tant pour les matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E que SBA-15I. À ce stade-ci, il est encore trop tôt pour dire si seules des propriétés comme la surface spécifique et le volume poreux mais encore la quantité de silanols disponibles sur les surfaces soient des facteurs déterminants pour le greffage de groupements aminopropyles ou si le diamètre poreux joue aussi un rôle essentiel. De fait, les tailles de pores de ces deux matériaux (SBA-15E et SBA-15I) sont suffisamment grandes que pour permettre toutes deux une bonne diffusion de l'agent fonctionnalisant dans le système poreux.

5.6.2.4. *Caractérisation de l'environnement chimique des atomes de silicium formant le réseau et mise en évidence des groupements aminopropyles greffés sur la surface du réseau silicé par la RMN ^{29}Si*

Afin d'appuyer les premiers résultats recueillis sur la fonctionnalisation des matériaux SBA-15E et SBA-15I par la technique d'adsorption-désorption d'azote, la résonance magnétique nucléaire du silicium a été envisagée. Par RMN ^{29}Si , il est effectivement possible de déterminer la quantité de silanols présents sur les matériaux, en particulier, sur les matériaux non-fonctionnalisés dits blancs comme SBA-15E et SBA-15I mais surtout de prouver et de quantifier la présence de groupements aminopropyles au sein des matériaux fonctionnalisés.²⁸⁰⁻²⁸¹ Les spectres RMN ^{29}Si des matrices fonctionnalisées sont dévoilés un peu plus loin à la Figure 5.30.

Différents signaux de résonance sont identifiables sur ces spectres tels que Q_4 , Q_3 et Q_2 caractéristiques d'un matériau silicé non-fonctionnalisé, typiquement SBA-15E-0mmole APTMS (blanc) et SBA-15I-0mmole APTMS (blanc) qui satisfont aux matériaux dits « blancs », c'est-à-dire que ces matrices n'ont pas été mises en présence d'agent fonctionnalisant. Deux signaux de résonance supplémentaires peuvent également être mentionnés et, non des moindres, puisqu'ils correspondent aux signaux T_3 et T_2 lesquels sont représentatifs d'un atome de silicium lié à un atome de carbone de la chaîne du groupement aminopropyle prouvant ainsi la réussite du greffage de ces groupements sur les matériaux SBA-15E et SBA-15I. La raison pour laquelle on distingue T_3 et T_2 provient du fait que l'atome de carbone de la chaîne organique lié à un atome de silicium peut se retrouver dans des environnements chimiques légèrement différents. L'indexation des signaux de résonance détectés est présentée au Tableau 5.7. Le pic T_2 provient de la fonctionnalisation de silanols géminés (Q_2) et est, généralement, moins intense que le pic T_3 .

²⁸⁰ H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics*, **1997**, 101, 271-277.

²⁸¹ X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1763-1769.

Déplacement chimique (ppm)	Indexation	Attribution
- 110	Q ₄	$ \begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OSi} \end{array} $
- 100	Q ₃	$ \begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
- 90	Q ₂	$ \begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OSi} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
- 68	T ₃	$ \begin{array}{c} \text{OSi} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OSi} \end{array} $
- 60	T ₂	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{SiO}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OSi} \end{array} $

Tableau 5.7 : Attribution des différents pics en RMN ²⁹Si d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle.

Si on analyse plus en profondeur les spectres RMN ²⁹Si présentés à la Figure 5.30, on peut remarquer une diminution voire même une disparition du pic Q₂ ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic Q₃ au fur et à mesure que la quantité d'APTMS ajoutée augmente. En parallèle, une augmentation progressive de l'intensité des signaux T₃ et T₂ est à souligner. Toutes ces informations nous indiquent bel et bien la présence de groupements aminopropyles à la surface du matériau silicé et, dès lors, qu'une réaction s'est produite entre les silanols disponibles à la surface et l'agent fonctionnalisant introduit dans le système poreux.²⁸⁰

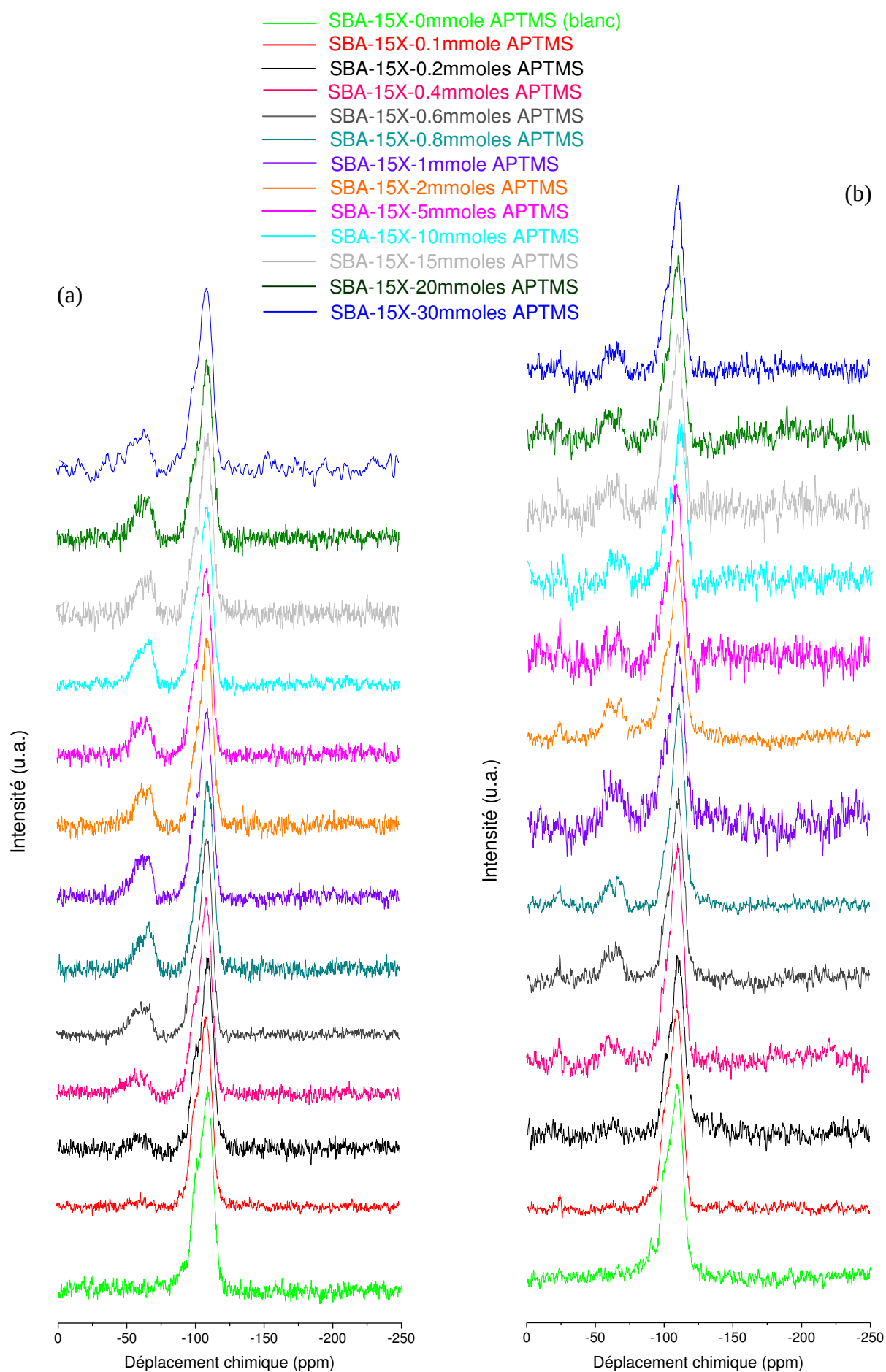


Figure 5.30 : Spectres RMN ^{29}Si des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E (a) et SBA-15I (b).

Par ailleurs, l'intensité de ces pics T_3 et T_2 ne semble plus augmenter au-delà de 1 mmole d'APTMS ajoutée, ce qui concorde avec les résultats recueillis par la technique d'adsorption-désorption d'azote. Cela nous amène à dire qu'un « rendement » de fonctionnalisation maximal semble être atteint à partir d'une valeur de 1 mmole d'APTMS, en d'autres termes, que la majorité des silanols libres et accessibles (Q_3 et Q_2) auraient réagi. Dans le but de conforter ces suppositions, une déconvolution des spectres a été entreprise. De cette manière, le pourcentage relatif de chaque signal de résonance détecté pourra être connu et il nous permettra de quantifier le « rendement » de fonctionnalisation via cette déconvolution notamment T_3 et T_2 . Autrement dit, de déterminer lequel des matériaux fonctionnalisés possèdent le plus grand nombre de groupements aminopropyles greffés à la surface. Les résultats de cette étude sont affichés à la Figure 5.31.

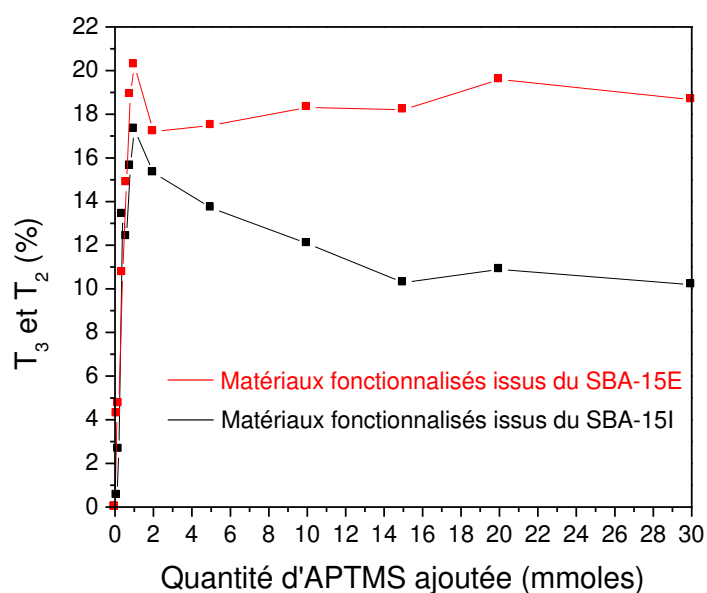


Figure 5.31 : Etude de la variation des signaux T_3 et T_2 des matériaux fonctionnalisés issus des matériaux SBA-15E et SBA-15I en fonction de la quantité d'APTMS ajoutée.

Il apparaît clairement sur la Figure 5.31 qu'une quantité maximale de groupements aminopropyles peuvent être greffés sur la surface des matériaux silicés SBA-15E et SBA-15I. Ce maximum se produit à partir d'une quantité de 1 mmole d'APTMS ajoutée, ce qui coïncide, pour rappel, avec les résultats recueillis par BET et ceux basés sur la simple observation de la variation de l'intensité des signaux T_3 et T_2 sur les spectres RMN ^{29}Si des matériaux fonctionnalisés. Entre 0 et 1 mmole ajoutée, la quantité de chaînes aminopropyle greffées augmente fortement, ce qui est logique vu que le nombre de silanols disponibles et prêts à réagir avec l'agent fonctionnalisant est encore conséquent et que la quantité d'APTMS ajoutée est de plus en plus importante. Au-delà de 1 mmole, le pourcentage

relatif correspondant aux signaux T_3 et T_2 ne varie plus et semble même diminuer pour finalement atteindre une saturation. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ceci : soit tous les silanols disponibles et accessibles ont réagi avec l'agent fonctionnalisant introduit ou/et soit qu'en présence d'une quantité trop importante d'APTMS ajoutée, cet agent fonctionnalisant pourrait subir une réaction de polymérisation due à des traces d'eau présentes dans le milieu réactionnel, limitant ainsi le nombre de groupements aminopropyles greffés sur la surface de la matrice silicée. De ces deux hypothèses, la première semble être la plus plausible, à savoir que tous les silanols disponibles et accessibles auraient réagi avec l'agent fonctionnalisant. En effet, si on examine plus attentivement les spectres RMN ^{29}Si des matériaux fonctionnalisés à la Figure 5.30 on remarquera que l'intensité des pics Q_3 et Q_2 (attribués à des silanols) et des pics T_3 et T_2 (assignés à la présence du groupement aminopropyle) semble être « plus ou moins » identique pour tous les spectres allant de 1 mmole à 30 mmoles. Par contre, si l'agent fonctionnalisant venait à polymériser, cela aurait pour conséquence de diminuer l'intensité des pics T_3 et T_2 et d'augmenter, en parallèle, l'intensité des pics Q_3 et Q_2 . De plus, bien qu'on ne soit pas à l'abri d'une trace d'eau malgré toutes les précautions qui peuvent être prises, la réaction de fonctionnalisation a été réalisée sous atmosphère inerte afin justement d'éviter cette réaction parasite qu'est polymérisation de l'APTMS.

Cette réaction de polymérisation de l'APTMS en présence d'eau est décrite à la Figure 5.32 et a déjà été reportée à maintes reprises dans la littérature.²⁸²⁻²⁸⁴ Les oligomères ainsi formés au cours de cette réaction peuvent être de tailles différentes et pourraient notamment afficher des tailles supérieures à celles des pores des matériaux silicés SBA-15E et SBA-15I. Dans ce cas, il serait difficile pour ces oligomères de diffuser dans la structure poreuse.

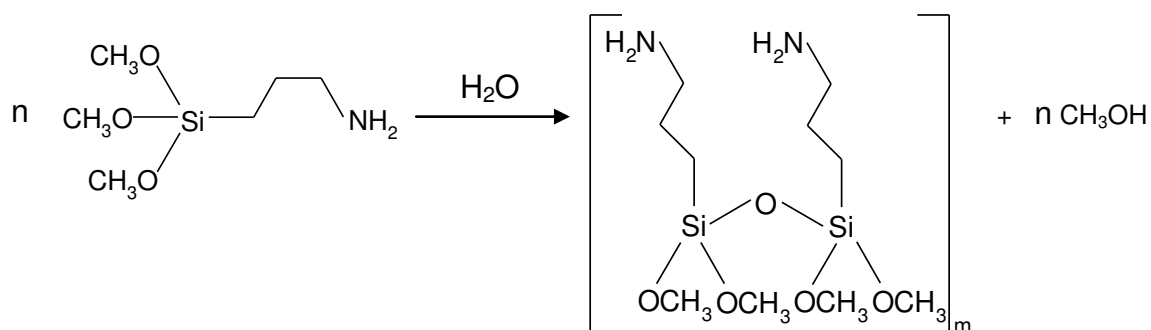


Figure 5.32 : Illustration de la réaction de polymérisation de l'APTMS en présence d'eau.

²⁸² S. M. Kanan, W. T. Y. Tze, C. P. Tripp, *Langmuir*, **2002**, 18, 6623-6627.

²⁸³ D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir*, **1991**, 7, 2236-2242.

²⁸⁴ P. Silberzan, L. Léger, D. Ausseré, J. J. Benattar, *Langmuir*, **1991**, 7, 1647-1651.

Le pourcentage combiné en T_3 et T_2 pour une valeur optimale déterminée d'APTMS (1 mmole) ajoutée est de $\sim 20\%$ pour le matériau SBA-15E contre $\sim 17\%$ pour SBA-15I, ce qui signifierait donc que le matériau SBA-15E fonctionnalisé posséderait plus de groupements aminopropyles à sa surface que le matériau SBA-15I. Cette différence pourrait provenir du fait que le diamètre poreux de ces deux matériaux soit différent, 6.7 nm pour SBA-15E et 8.9 nm pour SBA-15I. Une taille de pores plus importante devrait entraîner une meilleure diffusion de l'agent fonctionnalisant dans le système poreux, *a contrario* une plus petite taille de pores pourrait favoriser les interactions et donc la réactivité entre l'agent fonctionnalisant et les silanols. Il se pourrait encore que la différence de taille de pores entre ces deux matrices ne soit pas suffisamment importante que pour voir un quelconque effet du diamètre poreux sur le « rendement » de fonctionnalisation. Toutefois, cette observation devra être confirmée via une analyse thermogravimétrique des échantillons, technique plus poussée qui nous permettra de quantifier avec précision la quantité exacte de chaînes greffées.

Bien que la déconvolution des signaux T_3 et T_2 à la valeur optimale de 1 mmole d'APTMS ajoutée a montré que la matrice SBA-15E possédait plus de chaînes aminopropyles à sa surface que SBA-15I, il n'apparaît pas encore clairement si oui ou non le diamètre poreux influence significativement le « rendement » de fonctionnalisation. Ce dernier pourrait également dépendre de la disponibilité, du nombre et de l'accessibilité des silanols présents sur toute la surface des matériaux poreux SBA-15E et SBA-15I. De fait, la déconvolution des signaux Q_4 , Q_3 et Q_2 a montré que le matériau SBA-15E possédait plus de silanols du type Q_3 que le matériau SBA-15I, 23 % contre 17 %. Pour ce qui est des silanols du type géminés, Q_2 , les pourcentages sont de 8 % pour SBA-15E et 13 % pour SBA-15I.

De cette étude, il en ressort que tant le diamètre poreux que le nombre de silanols disponibles et accessibles sur les surfaces pourraient s'avérer être des facteurs influençant et limitant l'efficacité du procédé de fonctionnalisation.

5.6.2.5. Mise en évidence des groupements aminopropyles greffés sur le matériau silicé par RMN ^{13}C et spectroscopie infrarouge

5.6.2.5.1. Résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C)

Par RMN ^{13}C en phase solide, il est possible de mettre en avant la présence de chaînes aminopropyles au sein de matrices silicées mésoporeuses SBA-15 fonctionnalisées.²⁴² Un spectre RMN ^{13}C d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle est affiché à la Figure 5.33.

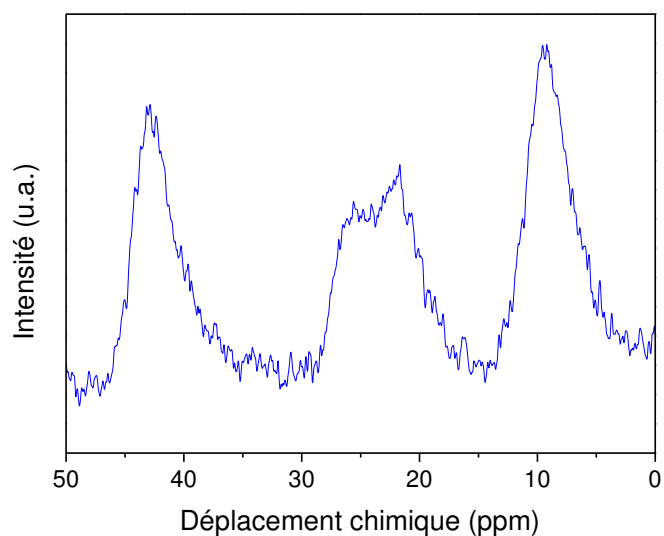


Figure 5.33 : Spectre RMN ^{13}C d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle.

Ce spectre arbore trois pics de résonance qui correspondent aux trois carbones formant la chaîne aminopropyle greffée sur le matériau. L'attribution de ces pics ainsi que leur déplacement chimique respectif sont repris au Tableau 5.8.

Déplacement chimique (ppm)	Attribution
9.3	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
24.1	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
42.9	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂

Tableau 5.8 : Attribution des pics en RMN ¹³C d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle.

5.6.2.5.2. Spectroscopie infrarouge

L'identification des liaisons présentes dans le matériau fonctionnalisé, lui-même comparé au matériau dit blanc (non-fonctionnalisé) a été rendue possible par une analyse en spectroscopie infrarouge. Les spectres d'un matériau SBA-15 blanc ainsi que celui d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle sont présentés à la Figure 5.34.²⁸¹

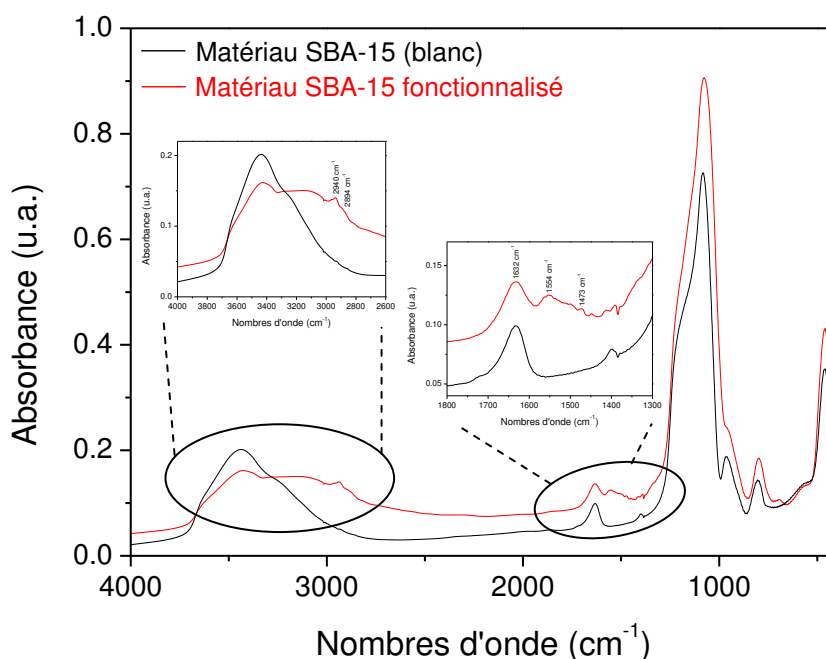


Figure 5.34 : Spectres infrarouge d'un matériau SBA-15 blanc et d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle.

Manifestement par comparaison des deux spectres infrarouge, on peut très clairement noter la présence de chaînes aminopropyles sur la surface du matériau

fonctionnalisé analysé. De fait, les fréquences de vibrations à 2894 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H des groupements CH_2 constituant la chaîne aminopropyle. On notera également la déformation angulaire de la liaison C-H des CH_2 à 1473 cm^{-1} . Bien que la bande située dans la gamme de fréquences allant de 3000 à 3750 cm^{-1} soit large, on peut y distinguer les fréquences de vibrations de la liaison N-H, à savoir l'élongation symétrique à 3379 cm^{-1} et l'élongation asymétrique à 3431 cm^{-1} . La déformation angulaire de cette liaison N-H est, quant à elle, signalée à 1554 cm^{-1} . Une autre bande très importante détectable sur le spectre IR du matériau fonctionnalisé et non sur le blanc est la bande située à 691 cm^{-1} laquelle est attribuée à la vibration d'une liaison Si-C. Pour ce qui du reste, ces deux spectres IR ont en commun les bandes de vibrations suivantes qui sont caractéristiques d'un matériau silicé : l'élongation symétrique Si-O-Si (797 cm^{-1}), l'élongation symétrique Si-OH (971 cm^{-1}), l'élongation asymétrique et la déformation angulaire Si-O-Si ($1000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$), la déformation angulaire H-O-H (1632 cm^{-1}) et l'élongation symétrique et asymétrique SiO-H des groupements silanols en interaction par ponts H avec d'autres silanols et/ou molécules d'eau ($3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$). Sur cette large bande, il va de soi qu'on y retrouve aussi l'élongation de la liaison H-OH des molécules d'eau physisorbées à la surface du matériau. Sur ces deux spectres, l'absorption de la bande à $1000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux élongations asymétriques et déformations angulaires des liaisons Si-O-Si est beaucoup plus intense que les autres compte tenu du nombre important de liaisons Si-O-Si qui forment le réseau silicé. Pour terminer, la bande à 971 cm^{-1} (élongation symétrique Si-OH) affiche une plus faible absorbance dans le cas du matériau fonctionnalisé, ce qui nous pousse à dire qu'il y a bien eu réaction entre les silanols disponibles à la surface du matériau blanc et l'agent fonctionnalisant introduit, soit le (3-aminopropyl)triméthoxysilane.

Pour plus de clarté, les fréquences de vibrations des liaisons et leur attribution respective d'un matériau SBA-15 blanc et d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle sont regroupées au Tableau 5.9.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3000-3750	Elongation symétrique et asymétrique SiO-H des groupements silanols en interaction par ponts H avec d'autres silanols et/ou molécules d'eau
3431	Elongation symétrique et asymétrique N-H
3379	Elongation symétrique H-OH de H ₂ O
2894 et 2940	Elongation symétrique et asymétrique des CH ₂
1632	Déformation angulaire H-O-H
1554	Déformation angulaire N-H
1473	Déformation angulaire des CH ₂
1000-1350	Elongation asymétrique et déformation angulaire Si-O-Si
971	Elongation symétrique Si-OH
797	Elongation symétrique Si-O-Si
691	Elongation Si-C

Tableau 5.9 : Attribution des fréquences de vibrations.

5.6.2.6. Analyse thermogravimétrique des matériaux SBA-15 fonctionnalisés

Bien que les résultats obtenus par BET et RMN ²⁹Si sur l'étude de la quantité d'agent fonctionnalisant ajouté soient probants, il s'avérerait essentiel et primordial de réaliser une analyse thermogravimétrique des matériaux fonctionnalisés afin de prouver et surtout de déterminer la quantité exacte de chaînes aminopropyles greffées sur la surface des matériaux SBA-15. Les thermogrammes d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par un

groupement aminopropyle ainsi que celui d'un matériau blanc sont dévoilés à la Figure 5.35 et ont été collectés par élévation de la température de 2°C/min de l'échantillon et ce jusqu'à une température de 650°C.

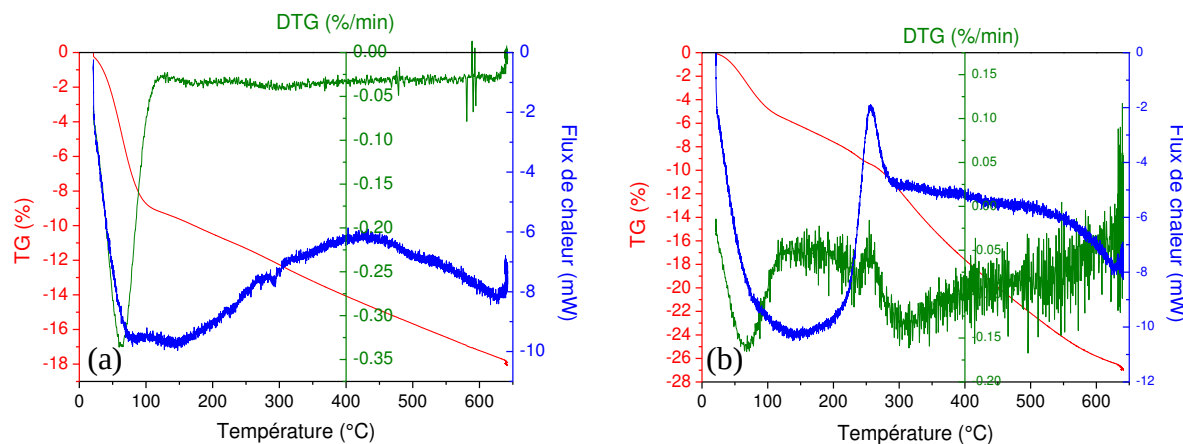


Figure 5.35 : Thermogrammes TG-DSC d'un matériau SBA-15 non-fonctionnalisé (blanc) (a) et d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle (b).

Le thermogramme du blanc présente une perte de masse importante (pic endothermique) de 65°C à 150°C, attribuée respectivement à la perte d'éthanol (solvant utilisé lors de la synthèse de la matrice SBA-15 mésoporeuse au cours du procédé d'extraction du surfactant), de traces d'eau mais encore de toluène (solvants utilisés respectivement lors de la synthèse du matériau et du procédé de fonctionnalisation) qui sont physisorbées à la surface du matériau mésoporeux. Une autre perte de masse sur le thermogramme du blanc, bien plus faible, peut être observée dès 100°C jusqu'à 650°C (fin de la mesure). Cette perte de masse est attribuée pour les plus faibles températures à l'évacuation de l'eau physisorbée à la surface du matériau en interaction de type ponts H avec les groupements silanols et pour les plus hautes températures à la déhydroxylation (condensation) des silanols pour former des liaisons siloxanes.

Le thermogramme du matériau fonctionnalisé, quant à lui, présente tout comme le blanc une première perte de masse qui correspond à la perte de masse des solvants cités précédemment. Contrairement au thermogramme du blanc, on remarque cette fois-ci la présence d'une perte de masse supplémentaire (pic exothermique), centrée sur une échelle de température allant de ~ 250 à ~ 300°C, qui provient de la combustion de la chaîne aminopropyle greffée. Par intégration sur la courbe de perte de masse du matériau fonctionnalisé sur un intervalle de température allant de 150 à 600°C, et par comparaison avec cette même intégration sur le blanc, la quantité de chaînes aminopropyles greffées sur

la surface de chacun des matériaux fonctionnalisés analysés a pu être calculée. Les valeurs exprimées en nombre de mmoles d'aminopropyles greffées pour les matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E et SBA-15I sont reprises respectivement aux tableaux 5.10 et 5.11.

Matériau (x mmoles/0.250 g)	Nombre de moles d'aminopropyles greffées mmoles/0.250 g / (mmoles/g)
SBA-15E-0mmole APTMS (blanc)	0
SBA-15E-0.1mmole APTMS	0.0925 / (0.370)
SBA-15E-0.2mmoles APTMS	0.197 / (0.787)
SBA-15E-0.4mmoles APTMS	0.290 / (1.16)
SBA-15E-0.6mmoles APTMS	0.370 / (1.48)
SBA-15E-0.8mmoles APTMS	0.477 / (1.91)
SBA-15E-1mmole APTMS	0.515 / (2.06)
SBA-15E-2mmoles APTMS	0.495 / (1.98)
SBA-15E-5mmoles APTMS	0.505 / (2.02)
SBA-15E-10mmoles APTMS	0.477 / (1.91)
SBA-15E-15mmoles APTMS	0.485 / (1.94)
SBA-15E-20mmoles APTMS	0.492 / (1.97)
SBA-15E-30mmoles APTMS	0.412 / (1.65)

Tableau 5.10 : Détermination du nombre de mmoles d'aminopropyles greffées sur la surface des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E.

Matériau (x mmoles/0.250 g)	Nombre de moles d'aminopropyles greffées mmoles/0.250 g / (mmoles/g)
SBA-15I-0mmole APTMS (blanc)	0
SBA-15I-0.1mmole APTMS	0.0152 / (0.0610)
SBA-15I-0.2mmoles APTMS	0.0430 / (0.172)
SBA-15I-0.4mmoles APTMS	0.175 / (0.702)
SBA-15I-0.6mmoles APTMS	0.275 / (1.10)
SBA-15I-0.8mmoles APTMS	0.355 / (1.42)
SBA-15I-1mmole APTMS	0.362 / (1.45)
SBA-15I-2mmoles APTMS	0.290 / (1.16)
SBA-15I-5mmoles APTMS	0.337 / (1.35)
SBA-15I-10mmoles APTMS	0.337 / (1.35)
SBA-15I-15mmoles APTMS	0.312 / (1.25)
SBA-15I-20mmoles APTMS	0.290 / (1.16)
SBA-15I-30mmoles APTMS	0.267 / (1.07)

Tableau 5.11 : Détermination du nombre de mmoles d'aminopropyles greffées sur la surface des matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15I.

Comme déjà remarqué via les mesures d'adsorption-désorption d'azote et la RMN ^{29}Si et confirmé ici-même par des analyses thermogravimétriques, la quantité de chaînes aminopropyles greffées sur les surfaces du matériau atteint un maximum à partir d'une quantité ajoutée d'APTMS de l'ordre de 1 mmole tant pour les matériaux fonctionnalisés issus du matériau SBA-15E que du matériau SBA-15I (Figure 5.36).

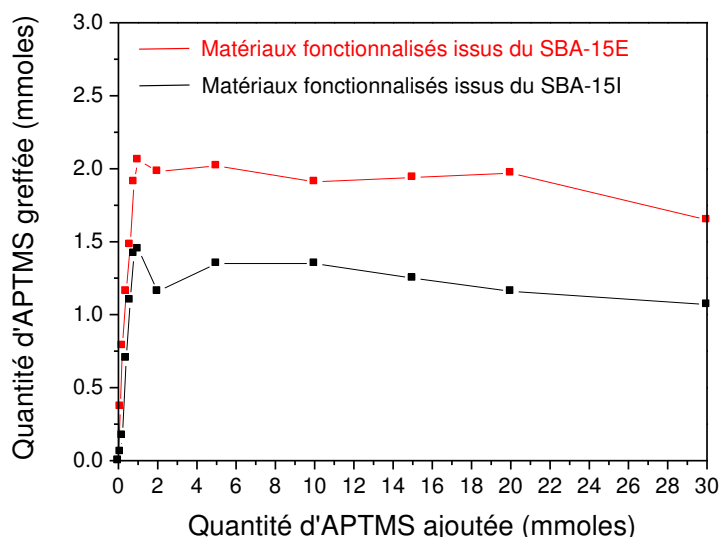


Figure 5.36 : *Graph illustrant la quantité d'APTMS greffée sur les surfaces des matériaux fonctionnalisés issus des matériaux SBA-15E et SBA-15I en fonction de la quantité d'APTMS ajoutée.*

Les « courbes » des matériaux fonctionnalisés issus de SBA-15E et SBA-15I reprises à la Figure 5.36 exhibent le même profil, à savoir que la quantité de chaînes aminopropyles greffées sur les surfaces de ces matériaux augmente fortement pour de faibles quantités d'APTMS ajoutées pour, ensuite, atteindre un maximum à 1 mmole. À partir de ce maximum (1 mmole), un semblant de palier de saturation semble se dessiner. Les allures de ces courbes sont, par ailleurs, semblables à celles déjà observées à la Figure 5.31 au point 5.6.2.4 via une étude par RMN ^{29}Si . L'augmentation de la quantité de groupements aminopropyles greffés pour des valeurs d'APTMS ajouté allant de 0 à 1 mmole est due au simple fait que le nombre de sites réactionnels libres et accessibles, en l'occurrence les silanols, est encore très important et qu'en parallèle de ceci la quantité d'APTMS introduite dans le milieu réactionnel est accrue. À partir de 1 mmole, la saturation observée pour des valeurs d'APTMS beaucoup plus élevées pourrait être liée à deux phénomènes : soit tous les silanols disponibles ont réagi avec l'agent fonctionnalisant ou/et soit à plus haute concentration l'APTMS subirait une réaction d'auto-polymérisation en présence d'infimes traces d'eau dans le milieu menant ainsi à la formation d'oligomères dont la taille pourrait dépasser la taille de pores des matériaux limitant ainsi leur diffusion dans le réseau poreux.

Tenant compte de tout ce qui a déjà été dit plus tôt dans ce chapitre au point 5.6.2.4, la quantité de groupements aminopropyles greffés sur le matériau pourrait dépendre principalement du nombre de silanols présents et accessibles sur les surfaces. Pour rappel, le matériau SBA-15E possède plus de silanols du type Q_3 que le matériau SBA-15I, ce qui

expliquerait pourquoi la quantité de chaînes aminopropyles liées à la matrice SBA-15E soit supérieure à celle pour SBA-15I, 2.06 mmoles contre 1.45 mmoles pour une valeur optimale de 1 mmole d'APTMS ajoutée (Figure 5.36). Quoiqu'il en soit, le diamètre poreux ne paraît, dès lors, pas être l'unique facteur influençant drastiquement le rendement de fonctionnalisation.

5.6.2.7. Analyse de la surface des matériaux SBA-15 fonctionnalisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Via la technique de spectroscopie de photoélectrons (XPS), une analyse de la composition chimique de la surface d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé a été réalisée et dont les résultats sont repris à la Figure 5.38. De ce fait, il est envisageable d'une part, de montrer l'existence de groupements aminopropyles en surface du matériau et, d'autre part, de connaître les types d'interactions présentes entre ce groupement et la surface du matériau et ce par simple étude de l'état de l'azote de l'amine primaire en fonction de son énergie de liaison.

Dans la littérature, nombreux sont les travaux qui décrivent le greffage de groupements fonctionnels du type amine primaire telle que l'APTMS sur la surface de matériaux silicés via le procédé post-synthèse.^{168,169,275,277,278,281,285-287} La réaction de greffage de l'APTMS peut mener à trois types d'interactions avec les silanols présents sur les surfaces du matériau (Figure 5.37), à savoir (a) une liaison du type pont Hydrogène entre l'amine et un silanol (groupement hydroxyle de surface), (b) une liaison ionique (interaction électrostatique) formée via une réaction acide-base, l'amine primaire (base) arrachant un proton à un silanol (acide) et (c) une liaison covalente (liaison siloxane) laquelle est, en réalité, auto-catalysée par les molécules d'APTMS interagissant par ponts Hydrogènes avec un silanol.²⁸⁴

²⁸⁵ M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4760-4766.

²⁸⁶ A. Sakthivel, A. K. Hijazi, A. I. Al Hmaideen, F. E. Kühn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 96, 293-300.

²⁸⁷ K. Kledzik, M. Orłowska, D. Patralska, M. Gwiazda, J. Jezierska, S. Pikus, R. Ostaszewski, A. M. Klonkowski, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 254, 441-451.

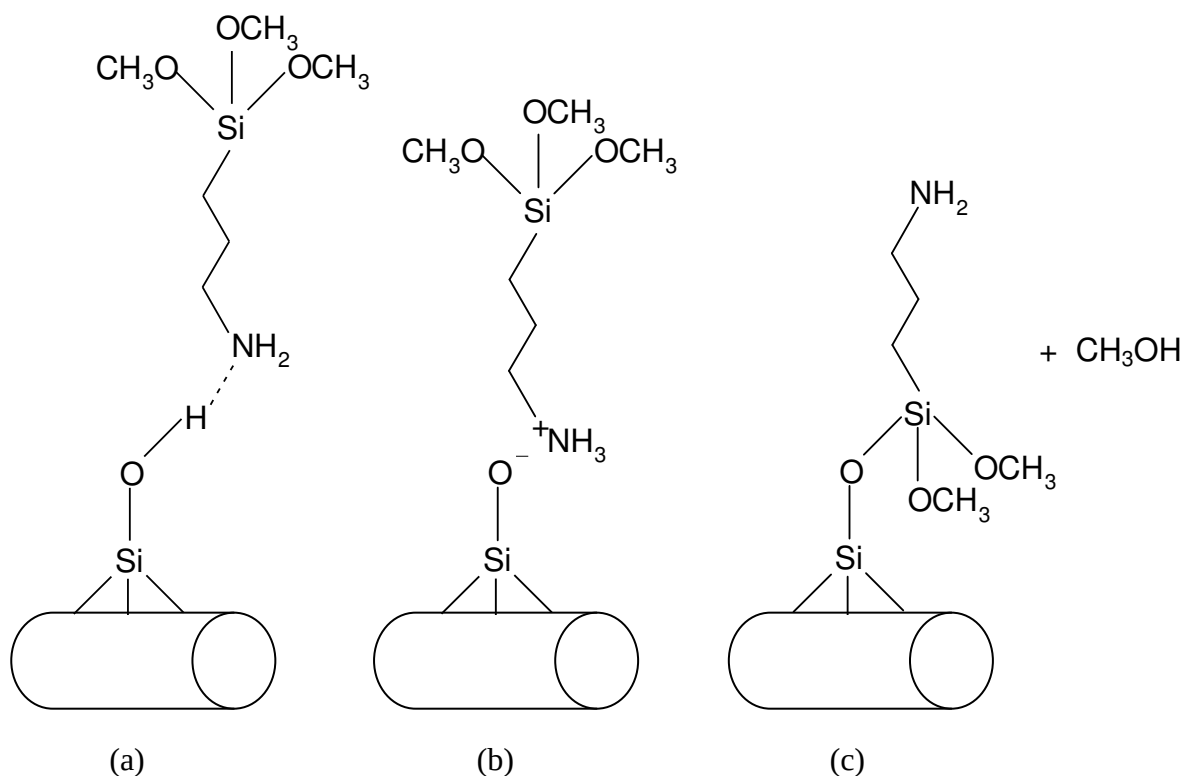


Figure 5.37 : Interactions envisagées de l'APTMS avec les silanols présents sur la surface d'un matériau silicé SBA-15. Ponts Hydrogènes (a), interaction électrostatique (liaison ionique) (b) et liaison covalente (liaison siloxane) (c).

Au vu du spectre XPS obtenu et sur base des déconvolutions des pics d'émission de rayons X qui peuvent y être réalisées, on retrouve toutes les énergies de liaison censées être présentes au sein d'un matériau silicé fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle. On peut notamment mentionner les énergies de liaisons suivantes : C-C, C-H, C-N et O-C (~ 284.5 eV à ~ 288.5 eV), O-Si (~ 532 et ~ 103 eV), C-O-Si (~ 102 eV), C-Si, ... Plus spécifiquement, la déconvolution du pic N1s a permis de mettre en évidence deux contributions qui correspondent à l'azote présent sous une forme neutre, soit NH_2 (~ 399 eV) et sous une forme protonée, c'est-à-dire NH_3^+ (~ 401 eV), ce qui confirme les faits déjà observés dans la littérature, à savoir que lors du greffage d'un groupement aminopropyle sur un matériau silicé différents types d'interactions peuvent être présentes (Figure 5.37).^{288,289}

²⁸⁸ E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C.G. Pantano, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2006**, 298, 825-831.

²⁸⁹ A. Calvo, P. C. Angelomé, V. M. Sánchez, D. A. Scherlis, F. J. Williams, and G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4661-4668.

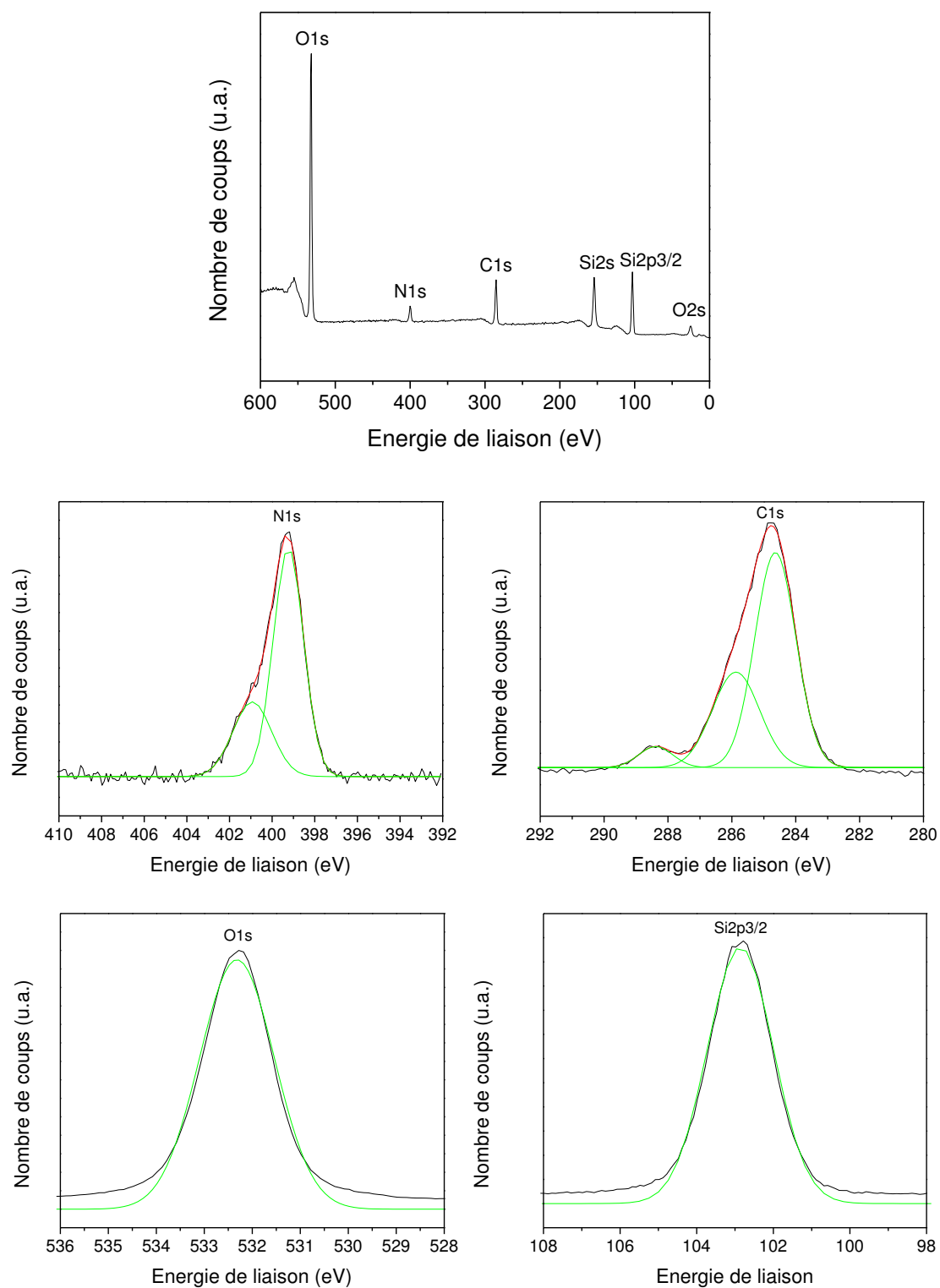


Figure 5.38 : Spectre XPS accompagné de sa déconvolution d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle.

En conclusions générales sur la section de résultats consacrée à la synthèse et caractérisation des matériaux SBA-15E et SBA-15I fonctionnalisés à petite échelle, il a pu être montré que la fonctionnalisation n'induisait, d'une part, aucune modification de la morphologie des particules de silice et, d'autre part, que la structure hexagonale formée par l'agencement des mésopores était bel et bien préservée. Qui plus est l'étude réalisée sur l'influence de la quantité d'agent fonctionnalisant ajoutée a fait ressortir l'existence d'une quantité maximale de chaînes aminopropyles pouvant être greffées à la surface. La fonctionnalisation sur une quantité importante de matériau pouvait, dès lors, être menée.

5.7. Synthèse et caractérisation de matériaux SBA-15 fonctionnalisés à grande échelle

Tout comme pour le procédé de fonctionnalisation appliqué sur de faibles quantités de matériau et pour des raisons évidentes, la modification de la surface à plus grande échelle a été exécutée sur les matériaux SBA-15E et SBA-15I. Pour rappel, la synthèse de matériaux SBA-15 fournit une quantité suffisante pour entreprendre différentes études en parallèle. Qui plus est, il sera très important de réaliser toute l'étude consacrée à l'immobilisation de la sonde fluorescente au sein du support soit via une méthode d'imprégnation directe ou soit via un greffage covalent sur un même matériau fonctionnalisé dans le but d'éviter toute différence notamment au niveau des propriétés texturales entre matériaux dérivés de deux ou plusieurs synthèses différentes. Le protocole suivi pour la fonctionnalisation à grande échelle est similaire à celui appliqué précédemment si ce n'est que les quantités de réactifs ont été multipliées par un facteur proportionnel. Les matériaux fonctionnalisés à plus grande échelle seront nommés SBA-15E-1mmole APTMS-GE et SBA-15I-1mmole APTMS-GE où l'abréviation GE signifie grande échelle.

5.7.1. Caractérisation morphologique

Comme attendu, la fonctionnalisation à plus grande échelle des matériaux SBA-15E et SBA-15I n'influence en rien la morphologie des particules. Effectivement, la morphologie observée reste de type vermiculaire (Figure 5.39).

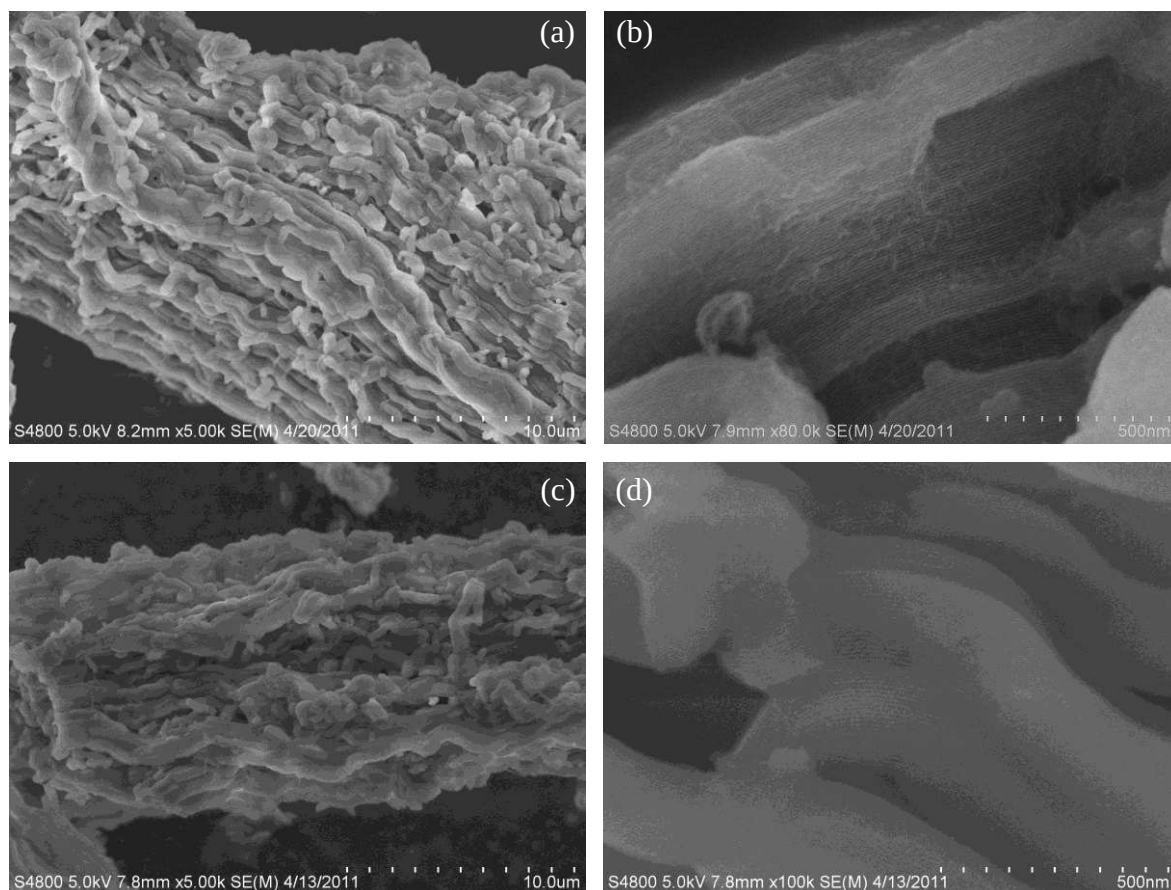


Figure 5.39 : Micrographies MEB des matériaux fonctionnalisés à grande échelle SBA-15E-1mmole APTMS-GE (a,b) et SBA-15I-1mmole APTMS-GE (c,d) résultant respectivement de la fonctionnalisation à grande échelle des matériaux SBA-15E et SBA-15I.

5.7.2. Caractérisation structurale

Une analyse par diffraction de rayons X combinée à de la microscopie électronique à transmission a montré que la structure hautement ordonnée affichée par les matériaux SBA-15E et SBA-15I était préservée après le processus de fonctionnalisation (Figure 5.40).

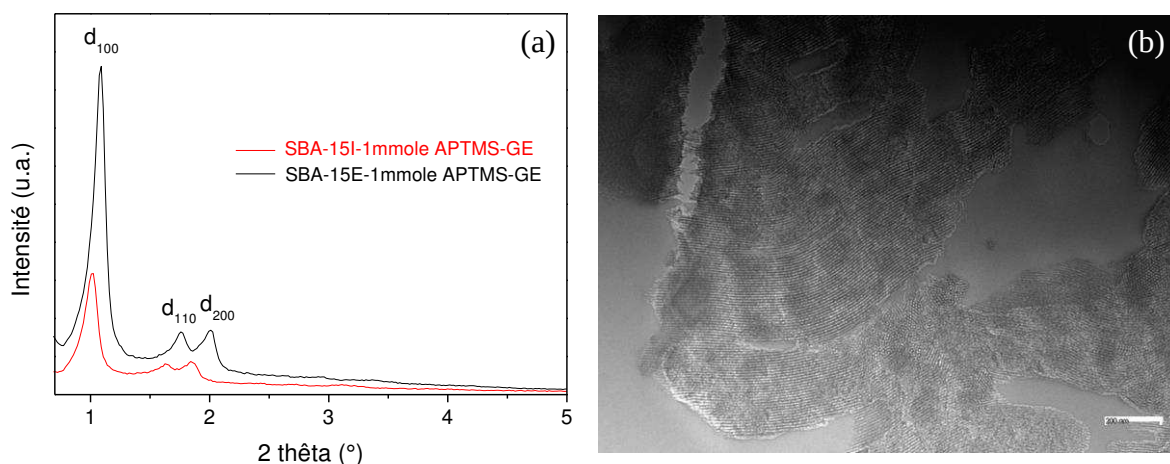


Figure 5.40 : Diffractogrammes de rayons X à bas angles des matériaux fonctionnalisés à grande échelle SBA-15E-1mmole APTMS-GE et SBA-15I-1mmole APTMS-GE (a) et micrographie MET d'un de ces deux matériaux fonctionnalisés à grande échelle (b).

5.7.3. Caractérisation texturale et mise en évidence des groupements aminopropyles greffés sur la surface du réseau silicé par RMN ^{29}Si et thermogravimétrie

Les propriétés texturales des matériaux fonctionnalisés à grande échelle dont les valeurs obtenues sont rapportées au Tableau 5.12 ont été évaluées par la méthode BET.

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre poreux (nm)
SBA-15E-0mmole APTMS (blanc)	603	0.72	6.7
SBA-15E-1mmole APTMS-GE	305	0.36	5.2
SBA-15I-0mmoles APTMS (blanc)	710	1.11	8.9
SBA-15I-1mmole APTMS-GE	382	0.69	7.5

Tableau 5.12 : Propriétés texturales des matériaux fonctionnalisés à grande échelle SBA-15E-1mmole APTMS-GE et SBA-15I-1mmole APTMS-GE.

On enregistre par rapport aux matériaux dits blancs une diminution significative des propriétés texturales telles que de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre poreux dans le cas des matériaux fonctionnalisés, ce qui confirme la présence de chaînes aminopropyles greffées sur le support poreux.

Les résultats recueillis par RMN ^{29}Si , par spectroscopie infrarouge ou encore par thermogravimétrie corroborent ceux obtenus par la méthode BET et sont présentés aux Figures 5.41 et 5.42.

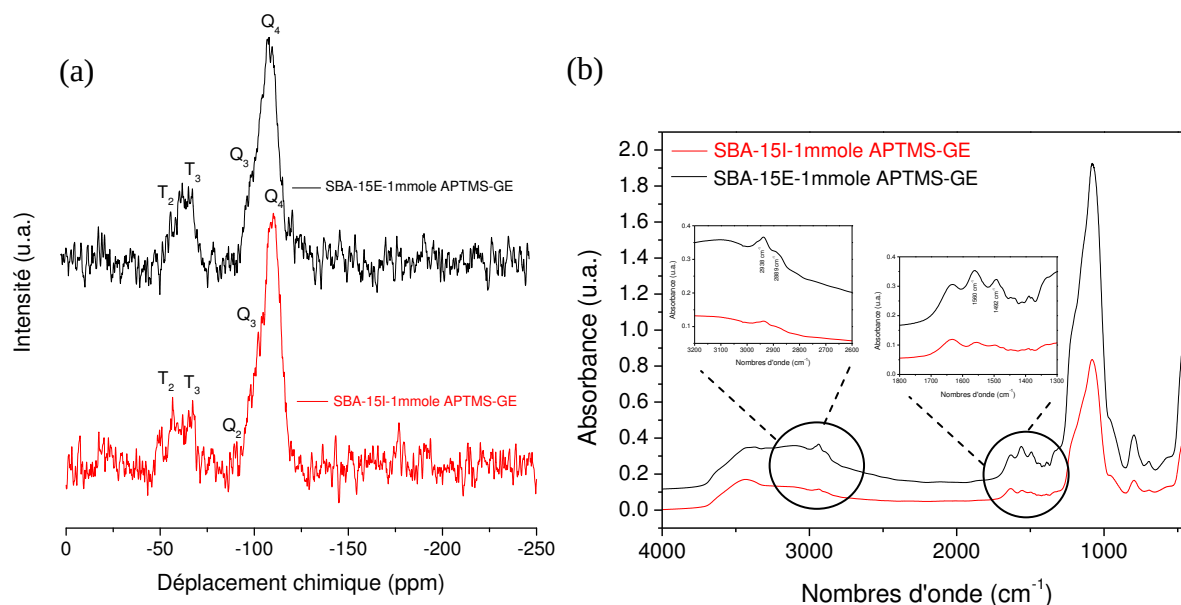


Figure 5.41 : Spectres RMN ^{29}Si (a) et spectres infrarouge (b) des matériaux fonctionnalisés à grande échelle SBA-15E-1mmole APTMS-GE et SBA-15I-1mmole APTMS-GE.

Via une déconvolution des spectres RMN ^{29}Si (Figure 5.41a), les pourcentages relatifs en T_3 et T_2 , confirmant ainsi la réussite du greffage de groupements aminopropyles sur la surface du matériau, ont pu être calculés et valent respectivement 25 % pour le matériau SBA-15E-1mmole APTMS-GE et 19 % pour SBA-15I-1mmole APTMS-GE.

Les spectres infrarouge des matériaux fonctionnalisés (Figure 5.41b) manifestent la présence de deux bandes très importantes à 2938 et 2889 cm^{-1} lesquelles sont assignées respectivement aux elongations asymétriques et symétriques des groupements CH_2 présents dans la chaîne aminopropyle greffée sur la surface du matériau. À plus faible nombre d'onde, on retrouve encore une bande à 1560 cm^{-1} qui correspond à la déformation angulaire de la liaison N-H et à 1492 cm^{-1} pour l'elongation symétrique des CH_2 .

Pour finir, une analyse thermogravimétrique réalisée sur les deux matériaux fonctionnalisés à grande échelle et comparée à celle d'un blanc a permis d'évaluer

précisément la quantité de chaînes aminopropyles greffées sur la surface des matériaux (Figure 5.42 et Tableau 5.13).

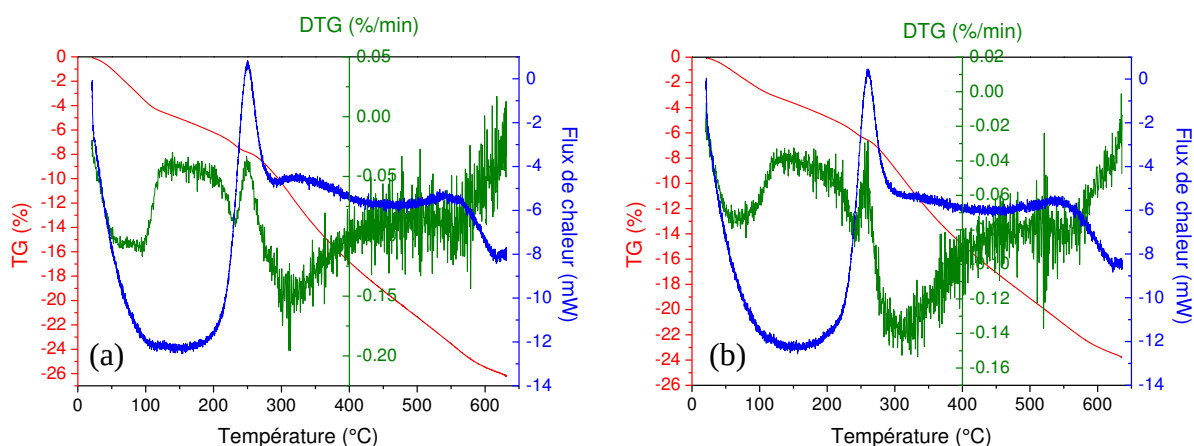


Figure 5.42 : Thermogrammes TG-DSC des matériaux fonctionnalisés par une chaîne aminopropyle à grande échelle SBA-15E-1mmole APTMS-GE (a) et SBA-15I-1mmole APTMS-GE (b).

Matériau (x mmoles/0.100 g)	Nombre de moles d'aminopropyles greffées mmoles/0.100 g / (mmoles/g)
SBA-15E-0mmole APTMS (blanc)	0
SBA-15E-1mmole APTMS-GE	0.220 / (2.20)
SBA-15I-0mmole APTMS (blanc)	0
SBA-15I-1mmole APTMS-GE	0.140 / (1.40)

Tableau 5.13 : Détermination du nombre de mmoles d'aminopropyles greffées sur la surface des matériaux fonctionnalisés à grande échelle SBA-15E-1mmole APTMS-GE et SBA-15I-1mmole APTMS-GE.

Comme c'était déjà le cas à plus petite échelle et pour les mêmes raisons, la quantité de chaînes aminopropyles greffées est plus importante pour le matériau SBA-15E que SBA-15I. Les valeurs obtenues par analyse thermogravimétrique sont quasiment identiques à celles déterminées à petite échelle, ce qui prouve que le processus de fonctionnalisation est reproductible et préserve toute son efficacité même à plus grande échelle.

En guise de conclusion, la fonctionnalisation à plus grande échelle des matériaux SBA-15E et SBA-15I fut un franc succès comme l'indiquent les résultats obtenus et présentés.

5.8. Conclusions

Au cours de cette seconde partie de travail, différents types de matériaux silicés mésoporeux ont été synthétisés et caractérisés avec succès. Les propriétés remarquables que présentent ces matériaux mésoporeux à savoir CMI-1, SBA-15 et SBA-16 ont été mises en évidence grâce aux multiples techniques de caractérisation utilisées. De par leur haut degré d'organisation et la facilité d'obtenir des résultats reproductibles, notre choix s'est dirigé sur les matrices SBA-15 pour la suite des manipulations, en particulier, des études du diamètre poreux du matériau et des conditions lors du procédé de fonctionnalisation ont été exécutées.

De ce fait, des matériaux SBA-15 possédant des tailles de pores différentes ont été synthétisés par modification de la température et de la durée du traitement hydrothermal. Ces matrices ainsi préparées ont été caractérisées et dévoilent des propriétés texturales différentes notamment au niveau du diamètre poreux. Quoiqu'il en soit, tous ces matériaux affichent un haut degré d'organisation de leur structure mésoporeuse ainsi que des surfaces spécifiques et volume poreux importants et une taille de pores idéale pour procéder à la fonctionnalisation de la surface pour un(e) futur(e) greffage ou immobilisation du senseur à l'ion Hg^{2+} au sein du support poreux. De fait, la présence de groupements silanols à la surface du matériau, lesquels vont permettre le greffage d'une chaîne organique du type aminopropyle dans notre cas, a pu être mise en avant à travers une analyse en RMN ^{29}Si en phase solide.

En conséquence et sur base de leurs propriétés, les matériaux SBA-15E et SBA-15I ont été sélectionnés en vue d'être fonctionnalisés. Dans un premier temps, une étude de l'influence de la quantité d'agent fonctionnalisant introduite a été accomplie et a montré qu'il existait un maximum de groupements aminopropyles pouvant être greffés. Ce maximum se produit à partir d'une quantité de 1 mmole ajoutée d'APTMS que ce soit pour le matériau SBA-15E à plus petit diamètre poreux (6.7 nm) ou le SBA-15I à plus importante taille de pores (8.9 nm). Après optimisation du procédé de fonctionnalisation à petite échelle, une fonctionnalisation à plus grande échelle des matériaux SBA-15E et SBA-15I a été entreprise et menée avec succès.

Au terme de cette section de travaux consacrés à la fonctionnalisation de matrices silicées mésoporeuses, il a été établi qu'à la fois la taille de pores et la quantité de silanols libres et accessibles étaient des facteurs pouvant influencer le procédé de fonctionnalisation. Même si la quantité de chaînes aminopropyles greffées est plus élevée

sur le matériau à plus petite taille de pores (SBA-15E), à ce niveau-ci il est extrêmement difficile d'affirmer si cette différence peut être reliée au diamètre poreux puisqu'il a été découvert en parallèle que ce matériau possédait également plus de silanols sur sa surface que le matériau à plus grand taille de pores (SBA-15I), et donc plus de possibilité d'y greffer de groupements.

La présence de cette chaîne aminopropyle sur la surface devrait permettre la création d'un lien covalent ou tout au moins renforcer l'interaction entre la molécule sonde et le support poreux. Dès lors, les matrices silicées mésoporeuses SBA-15 fonctionnalisées vont pouvoir être utilisées en tant que matrices hôtes pour l'immobilisation ou encore le greffage covalent du senseur (fluoroionophore Hg^{2+}), menant ainsi à la conception de nanosenseurs fluorescents sensibles et sélectifs pour le dosage des ions Hg^{2+} .

Par ailleurs, une matrice du type SBA-16 caractérisée par une mésophase cubique a été aussi synthétisée et caractérisée avec fruit.

Chapitre 6

Conception et tests des nanosenseurs

6. IMMOBILISATION DE LA MOLECULE SONDE FLUORESCENTE 18

La troisième et dernière étape de ce travail (si on omet les tests des nanosenseurs) mais non des moindre consistait à immobiliser la molécule sonde fluorescente sensible voire sélective à l'ion Hg^{2+} , en l'occurrence le fluoroionophore **18** (pour les raisons invoquées au chapitre 4 au point 4.3.3), pour aboutir *in fine* à l'obtention du nanosenseur fluorescent optimal pour le dosage des ions Hg^{2+} .

Ce dernier chapitre traitera donc de l'immobilisation de la molécule sonde fluorescente (fluoroionophore) au sein des supports SBA-15E et SBA-15I (matériaux non-fonctionnalisés) mais également au sein des matériaux fonctionnalisés SBA-15E-1mmole APTMS-GE et SBA-15I-1mmole APTMS-GE. Des matériaux non-fonctionnalisés et fonctionnalisés ont été sélectionnés afin de tenter de montrer l'avantage de modifier la surface du matériau silicé mésoporeux SBA-15. Cette modification de la surface via l'introduction (greffage) de groupements aminopropyles à la surface devrait mener à un renforcement des interactions voire même à la création d'un lien covalent entre le fluoroionophore et le support poreux.^{290,291}

Par ailleurs, une matrice du type SBA-16 caractérisée par une mésophase cubique a, également, été considérée avec l'intention d'étudier l'influence de la structure sur les performances du nanosenseur.

Les protocoles d'immobilisation étant décrits au chapitre 3, dans cette partie seront présentées uniquement les caractéristiques finales des matériaux imprégnés de molécules sondes fluorescentes. L'idée au final est de concevoir le nanosenseur fluorescent le plus performant possible en termes de sensibilité, sélectivité, taux de fuite et temps de réponse.

Différentes techniques d'immobilisation potentiellement envisageables pour l'immobilisation de la molécule fluorescente ont été décrites dans la littérature et vont faire l'objet d'une analyse critique au point suivant où chacune d'entre elles offrent ses avantages et ses inconvénients.

²⁹⁰ N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 28, 217-232.

²⁹¹ B. D. MacCraith, C. McDonagh, *J. Fluoresc.*, **2002**, 12, 333-342.

6.1. Techniques d'immobilisation

L'immobilisation de molécules sondes au sein de matrices mésoporeuses silicées peut être réalisée de manière distincte. Quatre méthodes principales ressortent de la littérature²⁹⁰ :

- Procédé sol-gel
- Méthode d'imprégnation directe
- Encapsulation dans le surfactant
- Encapsulation dans des matériaux mésoporeux fonctionnalisés (lien covalent)

6.1.1. Immobilisation par procédé sol-gel

Le procédé sol-gel (Figure 6.1) est basé sur la polymérisation d'un sol, dispersion colloïdale de précurseurs inorganiques, pour former un gel qui par séchage donnera un matériau mésoporeux.

L'immobilisation de molécules par le procédé sol-gel consiste à mélanger le précurseur de silice partiellement ou complètement hydrolysé et très faiblement condensé avec une solution aqueuse tamponnée contenant la molécule.²⁹²⁻²⁹⁶ Le changement de pH dû à l'ajout de la solution tamponnée va entraîner une gélification du sol autour de la molécule dû à un phénomène de polycondensation du sol de silice. Le gel obtenu est composé de 50 à 80 % d'eau et présente une large distribution de taille de pores (2-200 nm). Vient alors une étape de vieillissement au cours de laquelle les propriétés du gel évoluent fortement par un phénomène de cross-linking. Cette étape est accompagnée d'une perte d'alcool et d'eau provoquant une contraction de la matrice de 10 à 30 % ainsi qu'une diminution de la taille de pores de 25 %.

²⁹² A.-X. Yan, X.-W. Li, Y.-H. Ye, *Appl. Biochem. Biotech.*, **2002**, 101, 113-129.

²⁹³ J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1997**, 2, 132-138.

²⁹⁴ M. Gerritsen, A. Kros, V. Sprakel, J. A. Lutterman, R. J. M. Nolte, J. A. Jansen, *Biomater.*, **2000**, 21, 71-78.

²⁹⁵ Y. Wei, J. Xu, Q. Feng, H. Dong, M. Lin, *Mater. Lett.*, **2000**, 44, 6-11.

²⁹⁶ W. Jin, J. D. Brennan, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 461, 1-36.

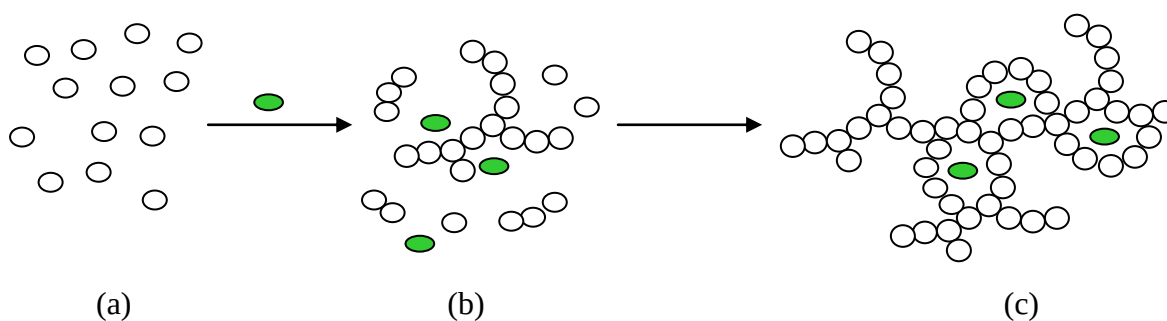


Figure 6.1 : Immobilisation d'une molécule au sein d'une matrice silicée par le procédé sol-gel. Formation du sol au cours de l'étape d'hydrolyse (a), addition et immobilisation de la molécule dans le sol se transformant en gel (b), immobilisation de la molécule dans le matériau silicé poreux (c).

Bien que très courante pour l'immobilisation de biomolécules ou de cellules entières, cette méthode présente des inconvénients majeurs pour la conception du nanosenseur. De fait, le rétrécissement de la matrice encouru lors de l'étape de vieillissement peut entraîner une inaccessibilité de la molécule sonde à l'analyte ou l'empêcher de tout mouvement lors de la complexation de l'ion à détecter et ainsi causer son inactivité (Figure 6.2). De plus, cette technique demeure peu reproductible car le rétrécissement encouru, au cours de l'étape de vieillissement, n'est que très peu contrôlé.

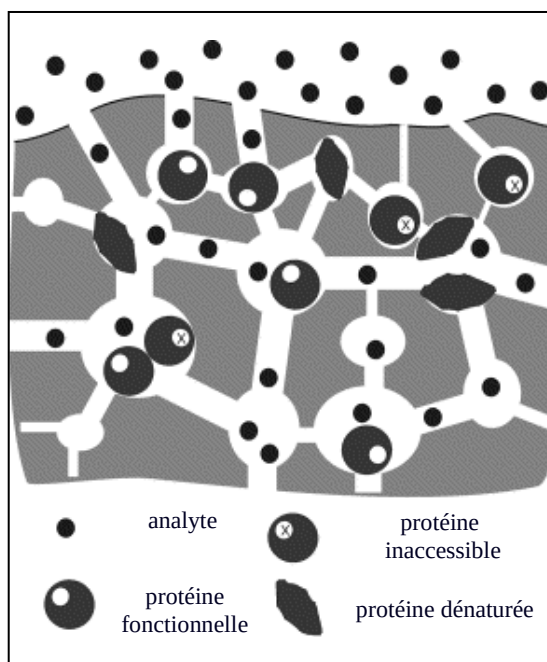


Figure 6.2 : Environnements possibles de protéines encapsulées par procédé sol-gel.

6.1.2. Immobilisation par imprégnation directe

Cette technique implique la mise en suspension du matériau silicé dans une solution contenant la molécule sonde à immobiliser (Figure 6.3).²⁹⁷⁻²⁹⁹ L'efficacité de l'immobilisation peut être déterminée selon des paramètres importants tels que le temps d'imprégnation, la nature du solvant, la taille de pores du support, la concentration en molécules introduites dans le milieu réactionnel, la température, la vitesse d'agitation et le pH. La concentration en molécules immobilisées dans le matériau mésoporeux peut être déduite en calculant la différence entre la concentration initiale mise en solution et la concentration résiduelle présente dans le surnageant par diverses méthodes spectroscopiques ou peut encore être calculée avec précision via une analyse thermogravimétrique, laquelle permet de mesurer la perte de masse associée à la combustion de la molécule. Cette technique d'imprégnation directe très simple à mettre en œuvre présente, cependant, un désavantage non négligeable qui est l'apparition d'un taux de fuite important des molécules hors du support lors de sa remise en solution.

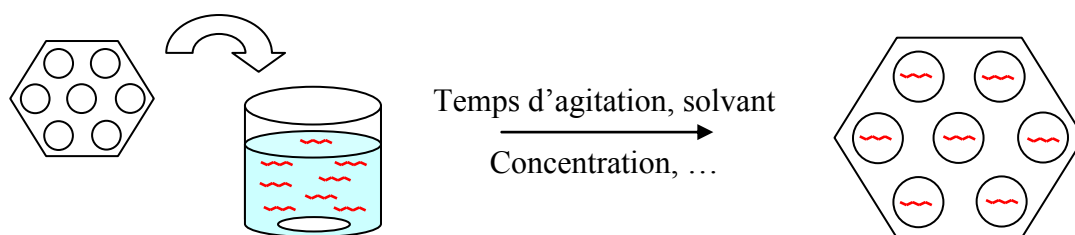


Figure 6.3 : Schéma descriptif de la méthode d'imprégnation directe.

6.1.3. Immobilisation dans le surfactant

Méthode relativement simple pour l'immobilisation de molécules qui consiste à séquestrer par une mise simultanée en solution les molécules dans les micelles de surfactants (Figure 6.4).³⁰⁰ De ce fait, par polymérisation de la source de silice autour des micelles de surfactants, les molécules à immobiliser restent piégées dans le matériau. Ensuite, ces micelles sont éliminées par extraction au solvant, ce qui permet de libérer les pores avec les molécules en leur sein. Cependant, un gros désavantage survient lors de

²⁹⁷ J. F. Diaz, K. J. Balkus Jr., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **1996**, 2, 115-126.

²⁹⁸ H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44, 763-768.

²⁹⁹ M.-S. Zhang, W. Yin, Q. Su, H.-J. Zhang, *Mater. Lett.*, **2002**, 57, 940-945.

³⁰⁰ M. H. Ropers, R. Bilewicz, M. J. Stebe, A. Hamidi, A. Miclo, E. Rogalska, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 240-245.

l'extraction du surfactant, à savoir qu'une majorité des molécules piégées dans la structure sont relarguées en solution.

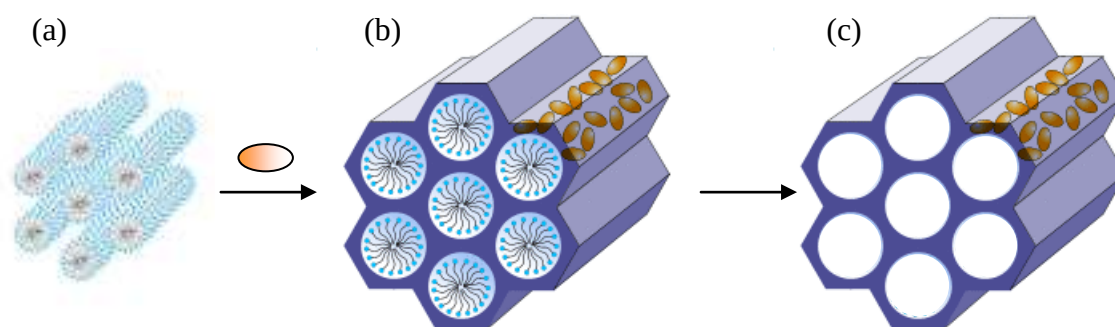


Figure 6.4 : Schéma descriptif de la méthode d'encapsulation de molécules dans le surfactant. Addition de la molécule à la solution micellaire (a), polymérisation de la source de silice autour des micelles de surfactants séquestrant les molécules (b), extraction des micelles de surfactants (c).

6.1.4. Immobilisation dans des matrices silicées mésoporeuses fonctionnalisées par formation d'un lien covalent

La méthode de fonctionnalisation des surfaces est la plus avantageuse pour notre application puisqu'elle permet, en effet, d'éviter d'une part, les problèmes inhérents au procédé sol-gel et, d'autre part, les problèmes de fuite de molécules hors du support, lors de leur réimmersion, caractéristiques des deux autres techniques.^{301,302} Brièvement, cette méthode consiste à greffer de manière covalente, de préférence de manière irréversible, la molécule sonde au support via auparavant une étape de modification chimique des groupements silanols présents à la surface du matériau mésoporeux. Il existe deux méthodes principales permettant la fonctionnalisation de la surface des matériaux mésoporeux, la manière *in situ* et la manière post-synthèse.^{168,169,269-279} Cette technique ne fera plus l'objet d'une description approfondie puisqu'elle a déjà été suffisamment abordée au chapitre 5. Pour rappel, dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur la fonctionnalisation de manière post-synthèse dont les raisons ont également été soulignées au chapitre 5. Le schéma descriptif de la réaction de greffage par lien covalent de la molécule sonde dans les matrices fonctionnalisées sera présenté plus tard dans ce chapitre (point 6.5).

³⁰¹ H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *J. Mol. Catal. B Enzym.*, **2001**, 15, 81-92.

³⁰² P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028.

Une troisième technique tout à fait novatrice et avisée basée sur la synthèse d'un OrMoSil (Organic Modified Silica)²⁶⁴⁻²⁶⁸ qui permettrait de greffer la sonde de manière covalente de manière plus efficace au support poreux peut être citée. Cette dernière méthode consisterait à venir greffer via un groupement fonctionnel adéquat la molécule fluorescente sur un précurseur de silice (Figure 6.5). Une fois l'OrMoSil synthétisé, celui-ci pourra ensuite réagir avec les silanols comme un procédé classique de fonctionnalisation post-synthèse et, ainsi, mener à la formation d'un lien covalent. Faute de temps, cette méthode plutôt prometteuse qui devrait permettre une meilleure dispersion des molécules sur les surfaces du support poreux (meilleure régiosélectivité) n'a pu être envisagée. Une répartition homogène des molécules sur les surfaces du support permettrait d'éviter toute formation d'agrégats, lesquels peuvent mener soit à un quenching ou à une augmentation de fluorescence.

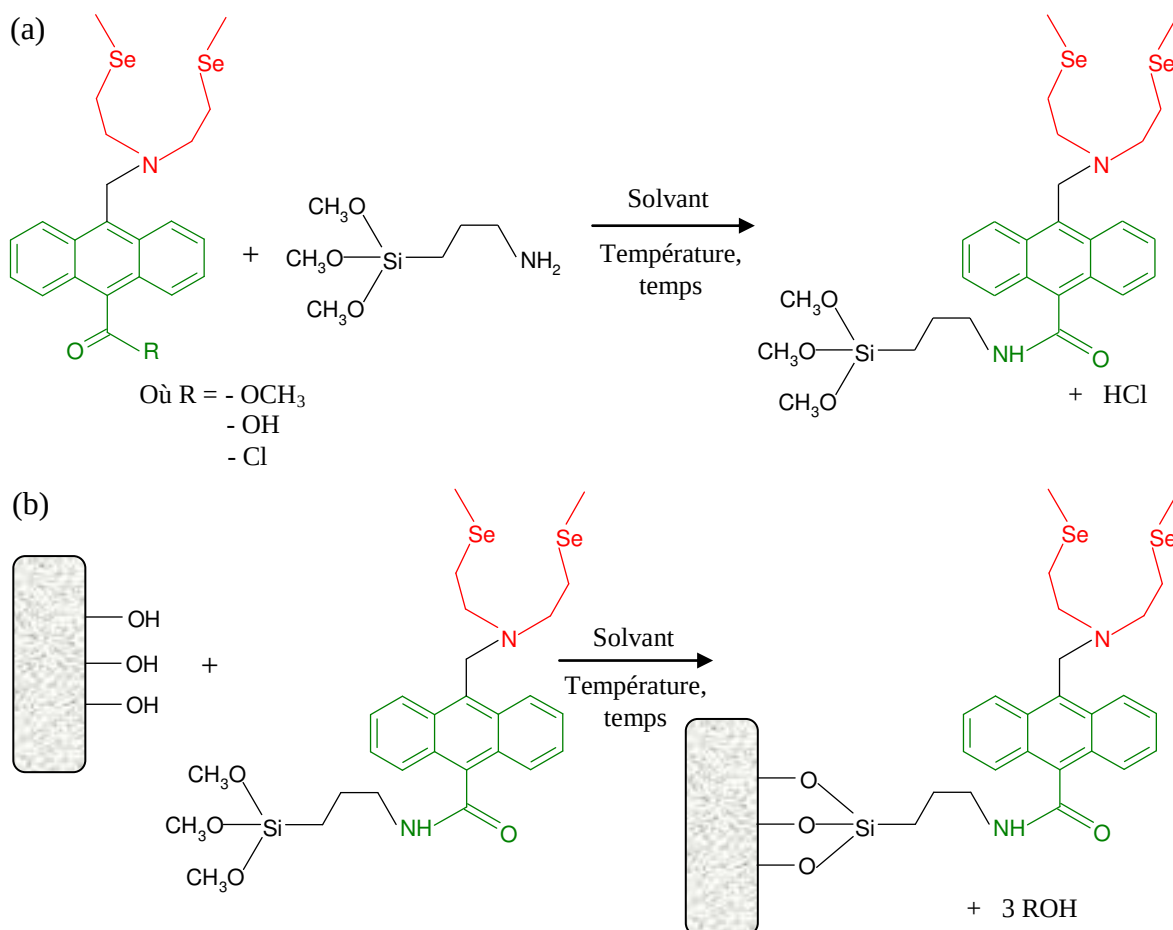


Figure 6.5 : Schéma descriptif de la synthèse de l'OrMoSil (a), greffage covalent de l'OrMoSil synthétisé sur la surface du matériau silicé mésoporeux (b).

6.1.5. Immobilisation par sédimentation

La dernière méthode d'immobilisation, peu connue dans la littérature mais qui paraît très simple à développer puisqu'elle n'est en réalité qu'une variante de l'imprégnation directe, consisterait à imprégner la molécule sonde fluorescente dans la matrice mésoporeuse par sédimentation. À cette fin, le matériau est mis en suspension dans une solution contenant la molécule à imprégner, le tout étant placé dans un falcon. Le protocole opératoire est similaire à celui de l'imprégnation directe si ce n'est que la solution finale molécule-matériau est centrifugée durant x minutes à x rpm. Après centrifugation, le surnageant contenant les molécules non-incorporées dans le support est isolé du culot, ce dernier fait office de nanosenseur puisqu'il contient le matériau avec une certaine quantité de molécules immobilisées en son sein.

Afin d'être complet, on pourrait également envisager d'immobiliser la molécule dans le support poreux tout simplement par infiltration. Succinctement, il suffirait de faire passer une solution de molécules à piéger sur la matrice mésoporeuse.

Etant conscient des avantages et désavantages qu'affichent chacune des méthodes d'immobilisation précitées, trois d'entre elles ont retenu particulièrement notre attention, soit l'imprégnation directe (dans des matériaux non-fonctionnalisés et fonctionnalisés), la sédimentation (dans des matériaux non-fonctionnalisés), l'immobilisation dans des matrices fonctionnalisées afin de créer un lien covalent irréversible entre la molécule et le support.

6.2. Conception de nanosenseurs par la méthode d'imprégnation directe

De par sa simplicité d'un point de vue pratique, la méthode d'imprégnation directe a été retenue tout en sachant que l'inconvénient majeur est le taux de fuite de molécules hors du support lors de la remise en suspension du nanosenseur. Afin d'étudier l'influence de la taille de pores et de la mésophase cristalline sur le taux de chargement en molécules sondes et sur le temps de réponse (diffusion des ions Hg^{2+} dans le réseau poreux), la molécule sonde fluorescente **18** (établi comme étant le fluoroionophore le plus performant pour la détection des ions Hg^{2+}) a été immobilisée au sein des matériaux silicés SBA-15 conventionnels, SBA-15E et SBA-15I, et au sein d'un matériau SBA-16 conventionnel.³⁰³⁻

³⁰³ L. Washmon-Kriel, V. L. Jimenez, K. J. Balkus Jr., *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **2000**, 10, 453-469.

³⁰⁷ Par conventionnel, entendons un matériau non-fonctionnalisé. En vue de renforcer les interactions entre la molécule sonde et la matrice et, de cette façon, réduire le taux de fuite, la molécule **18** a aussi été immobilisée dans les supports SBA-15E et SBA-15I tous deux fonctionnalisés à grande échelle avec 1 mmole d'APTMS.²⁹⁰ Les protocoles d'immobilisation de la molécule fluorescente **18** au sein de ces différents supports via la méthode d'imprégnation directe sont décrits au chapitre 3 au point 3.5.4.

Les supports mésoporeux ont été dégazés à 150°C durant 15h pour évacuer les molécules d'eau ou impuretés physisorbées sur les surfaces du matériau, ou plus simplement, en interaction via des ponts Hydrogènes avec les groupements silanols. De cette manière, les silanols seront plus libres et plus facilement accessibles pour interagir avec la molécule fluorescente. Les matériaux imprégnés ou nanosenseurs fluorescents obtenus après filtration et séchage ont été caractérisés essentiellement par adsorption-désorption d'azote (méthode BET) afin de déterminer leurs propriétés texturales et ont été également soumis à une analyse thermogravimétrique dans le but de quantifier la quantité de molécules sondes présentes dans les différents matériaux. Avant de réaliser les mesures par adsorption-désorption d'azote, tous les matériaux imprégnés ont été dégazés durant 15h sous vide à 60°C et non plus à 250°C pour prévenir toute dégradation du matériau final obtenu. Pour éviter tout autre effet notamment comme la vitesse d'agitation, l'agitation de la solution d'imprégnation contenant le matériau poreux à imprégner a été maintenue constante à 450 rpm. De surcroît, la préparation de blancs d'imprégnation s'avérait nécessaire afin de vérifier l'efficacité de l'imprégnation de la molécule sonde dans les canaux des matériaux. Un blanc est simplement le matériau de départ ayant subi le même traitement que l'échantillon imprégné mais en absence de molécules sondes. La réalisation de ce blanc permet de se débarrasser de tout effet de solvant sur les propriétés texturales, structurales et morphologiques des matériaux imprégnés. Les caractéristiques des matériaux imprégnés de molécules sondes seront comparées à celles des blancs d'immobilisation.

Comme déjà mentionné, des paramètres comme la nature du solvant, le temps d'imprégnation, la concentration en molécules, la taille de pores du matériau, la vitesse d'agitation, la température, le nombre d'imprégnations sont autant de facteurs qui peuvent

³⁰⁴ B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 50, 77-90.

³⁰⁵ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessière, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2757-2766.

³⁰⁶ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2161-2173.

³⁰⁷ H. Yang, G. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 119-125.

influencer les performances des nanosenseurs fluorescents préparés via la méthode d'imprégnation directe. Parmi tous ces paramètres très simples à mettre en œuvre, nous avons ciblé le temps d'imprégnation, la nature du solvant, le diamètre poreux du support et la concentration en molécules sondes. Bien entendu, cette étude d'optimisation des paramètres de synthèse pour la mise en forme des nanosenseurs a été réalisée de façon à mettre au point le nanosenseur fluorescent le plus performant possible à l'ion Hg^{2+} en termes de sensibilité, sélectivité, temps de réponse, faculté à être réutilisé, stabilité, procédé de synthèse du nanosenseur, ...

6.2.1. Immobilisation au sein de matériaux SBA-15 conventionnels

La quantité de matériau recueillie après synthèse à grande échelle étant insuffisante que pour réaliser toute une batterie de tests, l'optimisation des conditions pour effectuer l'imprégnation de la molécule sonde au sein du support a été réalisée d'abord sur un matériau SBA-15 non-fonctionnalisé dont les propriétés morphologiques, structurales et surtout texturales étaient semblables à celles affichées par le matériau SBA-15I (non-fonctionnalisé). Ensuite, une fois le temps d'imprégnation optimal et le solvant adéquat établis, ces paramètres ont été transposés au matériau SBA-15E (non-fonctionnalisé) afin d'étudier l'effet de la taille de pores.

6.2.1.1. Influence du temps d'imprégnation et du solvant

Comme mentionné ci-dessus, les influences du temps d'imprégnation et du solvant ont été testées sur un matériau SBA-15 non-fonctionnalisé identique au matériau SBA-15I. En réalité, le temps d'imprégnation et la nature du solvant font figure de paramètres presque indissociables, c'est pourquoi ils ont été étudiés en parallèle. Les solvants qui ont été sélectionnés étaient les suivants : le méthanol, le dichlorométhane et l'acétonitrile. Ces trois solvants ont été retenus car ils permettaient d'une part, une bonne solubilité de la molécule sonde **18**, et d'autre part, leur température d'évaporation reste suffisamment faible pour s'assurer que toutes traces de solvant soient chassées après traitement dans un four dont la température est adaptée au solvant mis en présence dans le support.

6.2.1.1.1. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente **18** en présence de méthanol

Lors de cette première étude, la concentration en molécules à imprégner a été fixée à $1 \cdot 10^{-3}$ M. L'objectif étant ici de déterminer le solvant et le temps d'imprégnation idéaux.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les caractéristiques texturales du blanc et des matériaux imprégnés ont été déterminées par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET) et sont reprises au Tableau 6.1. Le matériau SBA-15 ayant servi pour l'optimisation de l'étude portant sur l'effet du temps d'imprégnation et du solvant affichait des propriétés texturales identiques au matériau SBA-15I, c'est-à-dire une surface spécifique de $876 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $1.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre poreux de 8.9 nm . Rappelons-nous que le matériau SBA-15I présentait une surface de $881 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une taille de pores de 8.9 nm . Ces valeurs ont été obtenues via la technique BET après que le matériau ait été dégazé sous vide durant 12h à 250°C . Or, comme souligné précédemment, pour éviter toute dégradation des matériaux imprégnés (nanosenseurs fluorescents) face au traitement thermique, ces derniers ont été dégazés durant 15h à 60°C . De ce fait là, les valeurs des propriétés texturales mesurées sont différentes pour un dégazage effectué à plus basse température (60°C) et valent $643 \text{ m}^2/\text{g}$, $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ et 8.9 nm . Du fait que la température soit plus basse, il se peut qu'il reste encore des traces de solvant comme l'eau et l'éthanol (solvant utilisés lors de la synthèse du support silicé mésoporeux) ou encore le solvant utilisé pour l'imprégnation dans les pores et sur les surfaces de la matrice, ce qui a donc pour conséquence de diminuer les valeurs de surface, volume poreux et taille de pores.

Echantillons	Temps (h)	<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
		S_{BET} (m^2/g)	V_{poreux} (cm^3/g)	Taille de pores (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_{poreux} (cm^3/g)	Taille de pores (nm)
A	1	621	1.06	8.9	567	1.04	8.9
B	3	598	1.07	9.0	541	0.98	9.0
C	6	587	0.98	8.9	570	1.02	8.9
D	15	631	1.06	9.0	584	0.98	9.0

Tableau 6.1 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés dans du méthanol pour différents temps d'imprégnation.

Les valeurs texturales mesurées sur les matériaux blancs ont montré que le méthanol ne modifiait pas les propriétés du matériau SBA-15 lorsque celui-ci y est mis en

suspension et sous agitation à température ambiante. À présent, si on compare les valeurs obtenues pour les matériaux imprégnés par rapport aux matériaux dits blancs, on peut remarquer, de manière générale, une légère diminution de la surface spécifique et du volume poreux, ce qui indiquerait la présence de la molécule fluorescente **18** sur la surface externe et interne voire dans le système poreux du matériau. Les tailles de pores tant des matériaux blancs que imprégnés demeurent inchangées. Il se pourrait que les molécules soient essentiellement localisées sur la surface externe du matériau et en plus faible quantité sur les surfaces internes des canaux formant les pores, ce qui aurait pour conséquence de ne varier que très peu le diamètre poreux. En outre, les caractéristiques texturales des matériaux imprégnés évoluent de manière un peu irrégulière au cours du temps.

Pour mieux se rendre compte de l'effet de l'imprégnation sur les propriétés texturales, comme une diminution des valeurs de la surface spécifique, du volume poreux voire de la taille de pores qui se traduit par un « shift » ou « décalage » vers des volumes adsorbés plus faibles de l'isotherme par rapport à l'axe des ordonnées, deux isothermes d'adsorption-désorption d'azote de type IV d'un matériau blanc et d'un matériau imprégné de molécules sondes sont reprises à la Figure 6.6.

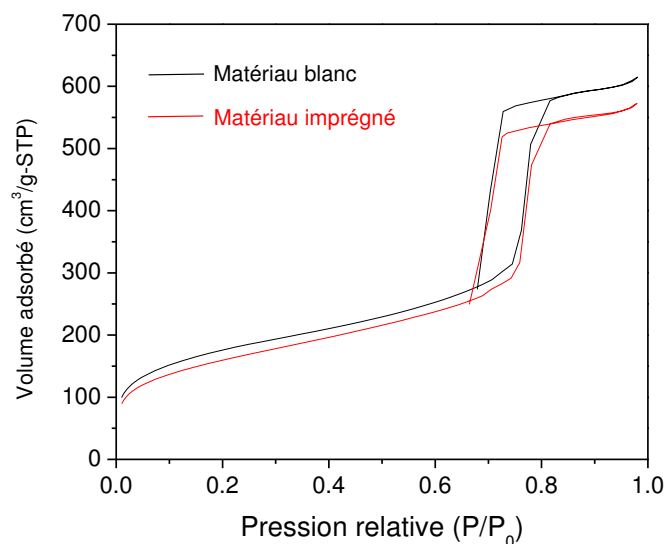


Figure 6.6 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote d'un matériau blanc et d'un matériau imprégné dans le méthanol.

Analyse thermogravimétrique

Bien que la technique d'adsorption-désorption d'azote indique de manière qualitative si oui ou non une diminution des paramètres texturaux liée à la présence de la molécule dans le support poreux est observée, une analyse thermogravimétrique s'avérerait nécessaire afin de quantifier avec précision la quantité de molécules immobilisées au sein de la matrice mésoporeuse. Les thermogrammes de la molécule sonde ainsi que celui d'un matériau imprégné sont affichés à la Figure 6.7. Comme on peut le remarquer, aucun thermogramme des matériaux blancs n'est présenté ici puisqu'ils sont similaires à ceux présentés au chapitre 5.

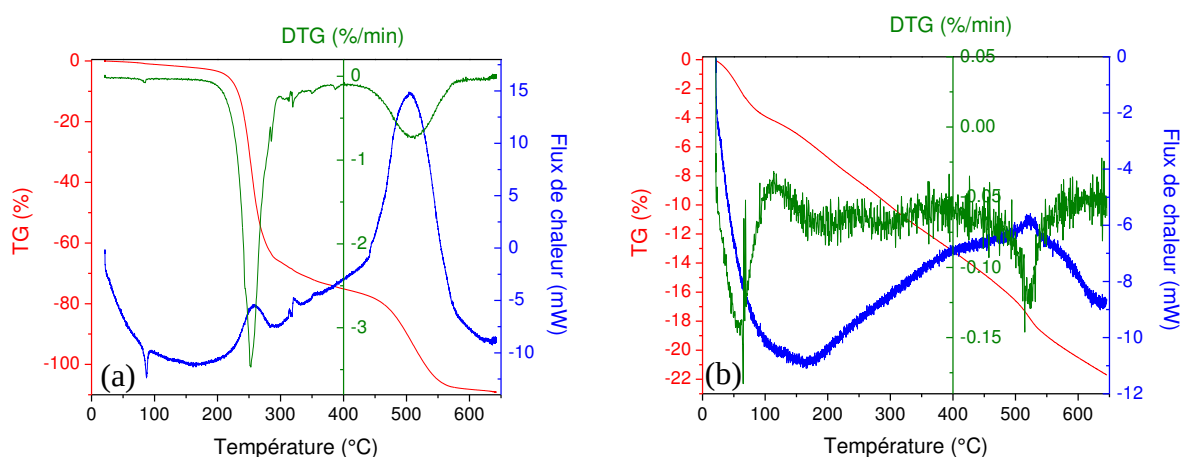


Figure 6.7 : Thermogrammes TG-DSC de la molécule sonde 18 (a) et d'un matériau imprégné de molécules 18 dans le méthanol (b).

Deux pertes de masse importantes (pics exothermiques) sont visibles sur le thermogramme de la molécule sonde **18**, une première centrée sur $\sim 250^{\circ}\text{C}$ et une seconde à plus haute température entre $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$. La première perte de masse correspond plus que vraisemblablement à la combustion (dégradation) de l'ionophore lequel souvenons-nous est composé d'une amine tertiaire sur laquelle sont greffés deux bras carbonés qui contiennent chacun dans leur chaîne un atome de sélénium. Pour rappel, le thermogramme d'un matériau fonctionnalisé par une chaîne aminopropyle affichait une perte de masse entre $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ (chapitre 5 point 5.6). La seconde perte de masse, quant à elle, provient de la combustion du fluorophore, en l'occurrence, l'anthracène autrement appelé noyau anthracényle.

Le thermogramme du matériau imprégné de molécules sondes **18** présente une première perte de masse (pic endothermique) dès 60°C jusque 150°C liée à l'évaporation du méthanol (solvant d'imprégnation), d'éthanol (solvant d'extraction lors de la synthèse

du matériau SBA-15) et de l'eau (traces d'eau présentes dans le méthanol et encore présentes dans le matériau SBA-15 après synthèse de ce dernier). Sur ce même thermogramme, on remarque la présence de deux pertes de masses supplémentaires (pics exothermiques), l'une centrée sur 250–300°C et l'autre centrée sur 500–550°C. Ces deux pertes de masse ô combien importantes sont révélatrices puisqu'elles proviennent de la combustion de la molécule immobilisée dans le matériau comme l'indique le thermogramme de la molécule **18** seule. À côté de ces pertes de masse, une autre perte de masse plus faible et continue pour une gamme de température allant de 100 à 650°C est détectée à la fois sur le thermogramme du matériau imprégné et sur le blanc (pas présenté ici, il faut se référer au chapitre 5). Comme souligné au chapitre 5, cette perte de masse est attribuée pour les plus faibles températures à l'évacuation de l'eau physisorbée à la surface du matériau en interaction de type ponts H avec les groupements silanols et pour les plus hautes températures à la déhydroxylation (condensation) des silanols pour former des liaisons siloxanes.

Les quantités de molécules immobilisées ont été tout simplement calculées par intégration sur les thermogrammes des matériaux imprégnés sur une gamme de température allant de 150 à 650°C et en comparant ces intégrations à une même intégration sur les matériaux blancs respectifs à chacun des matériaux imprégnés.

Le Tableau 6.2 ci-dessous reprend la quantité de molécules sondes incorporées et déterminée par thermogravimétrie dans chacun des matériaux imprégnés, et ce pour différents temps d'imprégnation.

Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	1	8.51	$3.35 \cdot 10^{-4}$	33.5
B	3	7.07	$2.79 \cdot 10^{-4}$	27.9
C	6	3.01	$1.19 \cdot 10^{-4}$	11.9
D	15	5.01	$1.97 \cdot 10^{-4}$	19.7

* La concentration initiale en molécules sondes a été fixée à $1 \cdot 10^{-3}$ M, pour un volume de 5 mL de méthanol et une masse de 0.100 g de matériau SBA-15.

Tableau 6.2 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés dans du méthanol pour différents temps d'imprégnation.

Les quantités de molécules immobilisées demeurent faibles et varient aléatoirement avec le temps d'imprégnation. Une valeur maximale de molécules incorporées dans la matrice poreuse est atteinte après 1h d'imprégnation, puis ensuite, diminue au cours du temps ; excepté après un temps de 15h pour lequel la quantité réaugmente légèrement. Cette tendance du taux de chargement au cours du temps pourrait être liée à deux voire trois paramètres (tout dépend si on englobe ou pas les deux derniers paramètres) qui sont l'effet de la concentration en molécules sondes présentes dans la solution à imprégner, la « nature » des surfaces du matériau qui pourrait évoluer au cours du temps et, ainsi, favoriser ou dans le cas contraire réduire les interactions molécule-matériau ou encore un phénomène de relargage ou fuite de la molécule hors du support avec le temps (qui pourrait être aussi relié à la modification de la nature de la surface du matériau au cours du temps). De fait, pour un temps d'imprégnation très court de l'ordre de quelques minutes à 1h voire même 3h, on pourrait imaginer que la concentration en molécules de la solution est si importante que la diffusion des molécules dans le matériau est plus que favorisée. Pour des temps d'imprégnation plus élevés, une nette diminution de la quantité de molécules immobilisées est remarquée qui pourrait s'expliquer par le simple fait qu'au bout d'un certain temps, le matériau poreux essentiellement formé de liaisons siloxanes (Si-O-Si) de nature hydrophobe pourrait être sujet à un phénomène de réhydrolyse partiel en surface provoqué par des traces d'eau présentes dans le milieu réactionnel (solvant) donnant lieu ainsi à la formation de groupements silanols (Si-OH) lesquels présentent un caractère hydrophile. Or, la molécule fluorescente est relativement hydrophobe de par la présence du noyau aromatique anthracényle et de l'ionophore à chaîne carbonée. De ce fait, les interactions (vraisemblablement de types ponts H et interactions hydrophobes) existantes entre la molécule et le matériau après un temps restreint seraient réduites au fil du temps suite à ce phénomène de réhydrolyse qui a pour effet de modifier la nature de la surface du matériau. Des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire CMI avait déjà mis en avant ce potentiel phénomène de réhydrolyse du matériau avec le temps. La deuxième hypothèse éventuellement connectée à ce qui vient d'être dit et qui expliquerait subitement cette diminution de molécules piégées dans le support porterait sur un phénomène de relargage ou de fuite des molécules hors du matériau. On pourrait imaginer qu'après un certain temps, les molécules ressortiraient de la matrice pour revenir en partie en solution où elles auraient plus « d'affinité » pour le solvant que la surface du support, phénomène bien connu dans le cas de la méthode d'imprégnation directe.

6.2.1.1.2. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente **18** en présence de dichlorométhane

Comme précédemment, la concentration en molécules à imprégner a été fixée à 10^{-3} M pour les mêmes raisons que celles déjà avancées.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Au Tableau 6.3 sont reprises les caractéristiques texturales déterminées par BET des matériaux blancs et imprégnés dans du dichlorométhane pour différents temps d'imprégnation.

Echantillons	Temps (h)	<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
		S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	1	628	1.03	8.9	587	0.99	8.9
B	3	650	1.09	9.1	614	1.04	8.9
C	6	632	1.04	9.0	594	0.98	8.9
D	15	646	1.03	9.1	621	1.07	9.0

Tableau 6.3 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés dans du dichlorométhane pour différents temps d'imprégnation.

À nouveau, les propriétés texturales du blanc ne sont que peu affectées par le solvant utilisé lors de l'imprégnation, dans le cas présent le dichlorométhane. L'analyse par adsorption-désorption d'azote des matériaux imprégnés comparés à leur matériau blanc respectif a permis de mettre en évidence une diminution de la surface spécifique, du volume poreux voire même du diamètre poreux dans le cas des matériaux imprégnés pour différents temps d'imprégnation, prouvant de cette façon que la molécule sonde est bien présente dans chacun des matériaux imprégnés.

Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a permis de calculer avec précision via des intégrations sur les thermogrammes obtenus des matériaux imprégnés et par comparaison avec ceux des matériaux blancs la quantité de molécules immobilisées. Les résultats sont présentés au Tableau 6.4.

Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	1	11.09	$4.37 \cdot 10^{-4}$	43.7
B	3	19.12	$7.53 \cdot 10^{-4}$	75.3
C	6	16.45	$6.48 \cdot 10^{-4}$	64.8
D	15	17.35	$6.84 \cdot 10^{-4}$	68.4

* La concentration initiale en molécules sondes a été fixée à $1 \cdot 10^{-3}$ M, pour un volume de 5 mL de dichlorométhane et une masse de 0.100 g de matériau SBA-15.

Tableau 6.4 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés dans du dichlorométhane pour différents temps d'imprégnation.

De suite, on remarque que le taux de chargement en molécules sondes fluorescentes est plus important lorsque l'imprégnation est réalisée dans le dichlorométhane plutôt que dans le méthanol. À ce stade-ci, il est difficile d'en donner la raison exacte. Néanmoins, lorsque l'imprégnation est effectuée dans le dichlorométhane, une meilleure dispersion du support dans la solution d'imprégnation contenant la molécule est notée. De ce fait là, la diffusion de la molécule et les « contacts ou interactions » avec la surface des particules pourraient être améliorés et maximisés, entraînant ainsi un taux de chargement dans le support poreux plus important. La quantité maximale de molécules incorporées est obtenue pour un temps d'imprégnation de 3h. Au-delà de 3h, le pourcentage d'immobilisation diminue comme c'était déjà le cas pour les matériaux imprégnés dans le méthanol. Tout comme précédemment, les mêmes explications peuvent être réitérées pour tenter d'expliquer cette soudaine diminution et une quantité maximale de molécules présentes dans le support pour un temps d'imprégnation relativement court (3h).

6.2.1.1.3. Immobilisation de la molécule sonde fluorescente **18** en présence d'acétonitrile

Afin de pouvoir étudier uniquement l'effet du solvant et du temps d'imprégnation, la concentration en molécules à imprégner a été maintenue à $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les propriétés texturales des matériaux imprégnés dans l'acétonitrile sont reprises ci-dessous au Tableau 6.5.

Echantillons	Temps (h)	<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
		S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	1	681	1.05	8.9	657	0.98	9.0
B	3	661	1.09	9.0	653	0.99	8.9
C	6	672	0.98	9.0	658	0.95	9.0
D	15	646	0.99	9.1	652	0.97	9.0

Tableau 6.5 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés dans l'acétonitrile pour différents temps d'imprégnation.

La tendance générale observée va dans le même sens que pour les deux solvants précédents envisagés, à savoir notamment une diminution des valeurs texturales au niveau de la surface spécifique et du volume poreux. Les tailles de pores, quant à elles, ne semblent pas être modifiées après imprégnation.

Analyse thermogravimétrique

Les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique, laquelle permet de déterminer avec précision la quantité de molécules piégées dans les matériaux, sont affichés au Tableau 6.6.

Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	1	7.42	$2.92 \cdot 10^{-4}$	29.2
B	3	7.90	$3.11 \cdot 10^{-4}$	31.1
C	6	5.03	$1.98 \cdot 10^{-4}$	19.8
D	15	4.20	$1.65 \cdot 10^{-4}$	16.5

* La concentration initiale en molécules sondes a été fixée à $1 \cdot 10^{-3}$ M, pour un volume de 5 mL d'acétonitrile et une masse de 0.100 g de matériau SBA-15.

Tableau 6.6 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés dans l'acétonitrile pour différents temps d'imprégnation.

Les quantités de molécules immobilisées varient de manière peu régulière avec le temps comme c'était déjà le cas pour les deux solvants précédents testés. Pour des temps relativement faibles, de 1h à 3h, la quantité de molécules au sein des matériaux est plus importante que pour des temps de l'ordre de 6h et 15h. Cette évolution du taux de chargement en molécules en fonction du temps d'imprégnation peut être interprétée par les mêmes suppositions établies pour les solvants comme le méthanol et le dichlorométhane.

Les pourcentages d'immobilisation sont assez proches de ceux obtenus pour les matériaux imprégnés dans le méthanol et sont, dès lors, plus faibles que ceux déterminés pour les matériaux imprégnés dans le dichlorométhane. Une moins bonne dispersion du matériau poreux dans la solution d'imprégnation contenant la molécule et de l'acétonitrile pourrait justifier le fait que les quantités de molécules sondes imprégnées soient plus faibles que dans le cas de supports poreux mis en suspension dans le dichlorométhane.

En conclusions, l'étude conjointe de l'effet du solvant et du temps d'imprégnation sur la quantité de molécules piégées dans le matériau a permis d'établir que le dichlorométhane apparaissait comme étant le solvant le plus adéquat pour l'immobilisation de la molécule fluorescente **18** puisqu'il favorisait le chargement de molécules dans le support mésoporeux. Concernant le temps d'imprégnation, nous avons vu que pour des temps d'imprégnation assez courts, entre 1h et 3h, les pourcentages d'immobilisation étaient généralement plus importants que pour des temps beaucoup plus longs, 6h et 15h. Au cours de cette première étude, des hypothèses ont été évoquées afin d'expliquer ces tendances. En conséquence, la suite de l'optimisation des paramètres sera réalisée sur des

matériaux imprégnés dans le dichlorométhane avec des temps d'imprégnation de 1h, 3h et 6h. Bien que ce ne soit pas le cas pour les matériaux imprégnés dans le méthanol et l'acétonitrile, le matériau imprégné durant 6h dans le dichlorométhane affichait un pourcentage d'immobilisation assez élevé. Pour cette raison, un temps d'imprégnation de 6h a aussi été considéré pour la suite.

6.2.1.2. Influence de la concentration en molécules sondes

Le second paramètre étudié dans l'optique de préparer le nanosenseur fluorescent le plus performant à la détection des ions Hg^{2+} portait sur l'effet de la concentration en molécules sondes au sein de la solution d'imprégnation. Une des raisons qui nous a poussée à étudier ce second facteur provient du fait que plus il y a de molécules au sein du support poreux, plus la probabilité de rencontre (interaction-complexation) ions Hg^{2+} -molécule devrait augmentée, ce qui se traduirait par une meilleure sensibilité notamment au niveau de la détection en termes de gamme de concentration détectable et du temps de réponse, lequel devrait être d'autant plus court si la probabilité de rencontre ion métallique-molécule est grande. Pour ce faire, deux valeurs de concentration supplémentaires ont été étudiées, $5 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M pour des matériaux imprégnés dans du dichlorométhane durant 3h sur des portions de 0.100 g de matériau de départ mis en suspension. En effet, les quantités de molécules incorporées dans les nanosenseurs restent relativement faibles pour une concentration initiale de $1 \cdot 10^{-3}$ M dans la solution d'imprégnation.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les caractéristiques texturales des matériaux imprégnés en présence d'une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M dans la solution d'imprégnation sont présentées au Tableau 6.7. Pour plus de clarté, ce tableau reprend également les valeurs texturales des matériaux imprégnés dans le dichlorométhane durant 1h, 3h et 6h pour une concentration initiale en molécules de $1 \cdot 10^{-3}$ M.

		[1 10 ⁻³ M]					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	1	628	1.03	8.9	587	0.99	8.9
B	3	650	1.09	9.1	614	1.04	8.9
C	6	632	1.04	9.0	594	0.98	8.9
		[5 10 ⁻³ M]					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
D	1	632	0.99	9.0	545	0.95	8.9
E	3	629	0.99	8.9	526	1.01	9.0
F	6	643	1.04	8.9	535	1.04	8.8
		[1 10 ⁻² M]					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
H	3	631	1.00	9.0	499	0.86	8.8
I	6	634	1.02	8.9	484	0.89	8.8

Tableau 6.7 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés dans le dichlorométhane pour différents temps d'imprégnation et différentes concentrations initiales en molécules sondes.

Pour chaque concentration, une diminution des valeurs de surface spécifique et volume poreux est remarquée pour les matériaux imprégnés comparativement à leur blanc respectif, ce qui prouve une nouvelle fois la présence de la molécule sonde fluorescente

dans le support. Peu voire aucune modification de la taille de pores n'est observée. De fait, on pourrait tout à fait admettre que les molécules soient localisées principalement sur la surface externe du matériau et dans une moindre mesure sur les surfaces internes des canaux formant les pores, ce qui résulte en une très faible variation du diamètre poreux. Si on pousse l'analyse encore un peu plus loin des résultats recueillis en fonction de la concentration en molécules, on remarque que plus la concentration initiale en molécules est élevée, plus les propriétés texturales sont altérées, soit une plus forte diminution des valeurs surtout de surface et volume poreux. Afin d'appuyer ces observations, des analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées.

Analyse thermogravimétrique

Les quantités de molécules immobilisées en fonction de la concentration initiale en molécules sondes pour différents temps d'imprégnation sont présentées au Tableau 6.8. De ce tableau de données, on constate que la quantité immobilisée dans les supports est d'autant plus importante que la concentration initiale en molécules est élevée. Le pourcentage d'immobilisation, quant à lui, diminue avec l'augmentation de la concentration, il reflète en quelque sorte le « rendement » du procédé d'immobilisation. Les quantités immobilisées pour des concentrations de $5 \cdot 10^{-3}$ M et $1 \cdot 10^{-2}$ M sont presque identiques, ce qui nous amènerait à dire que la quantité maximale à immobiliser se situe dans cette gamme de concentration. Ceci explique pourquoi le pourcentage d'immobilisation diminue lorsque la concentration augmente puisque le matériau est saturé à son maximum en molécules, l'excès de molécules restant en solution. Afin d'éviter tout « gaspillage », il serait même préférable de travailler à une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Peu importe la concentration, les taux de chargement maximum sont obtenus pour des temps d'imprégnation de 3h mais surtout de 6h.

		[1 10 ⁻³ M]		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	1	11.09	4.37 10 ⁻⁴	43.7
B	3	19.12	7.53 10 ⁻⁴	75.3
C	6	16.45	6.48 10 ⁻⁴	64.8
		[5 10 ⁻³ M]		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
D	1	32.32	1.27 10 ⁻³	25.4
E	3	44.12	1.74 10 ⁻³	34.8
F	6	53.56	2.11 10 ⁻³	42.2
		[1 10 ⁻² M]		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
H	3	47.92	1.89 10 ⁻³	18.9
I	6	60.26	2.37 10 ⁻³	23.7

Tableau 6.8 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés dans le dichlorométhane pour différents temps d'imprégnation et différentes concentrations initiales en molécules sondes.

L'effet de la concentration en molécules se révèle donc être un facteur clé lorsque l'on souhaite introduire une quantité maximale de molécules immobilisées. De fait, comme ce qui a déjà été proposé auparavant dans le point consacré à l'étude du solvant et du temps d'imprégnation, une concentration initiale en molécules importante semble favoriser la diffusion des molécules dans le matériau et donc la quantité incorporée s'en retrouve accrue.

6.2.1.3. Influence de la taille de pores du matériau poreux

Signalons dès à présent que les caractéristiques texturales des matériaux blancs SBA-15E sont différentes de celles obtenues et présentées au chapitre 5. En effet, à titre de rappel, les matériaux blancs et imprégnés ont été dégazés à 60°C et non plus à 250°C comme c'était le cas pour le matériau SBA-15E caractérisé après synthèse. Etant donné que la température de dégazage est plus faible, des traces de solvant doivent encore être présentes dans le matériau, modifiant ainsi les valeurs de surface spécifique, volume poreux voire même de la taille de pores. Les caractéristiques texturales du matériau SBA-15E conventionnel dégazé à 250°C étaient les suivantes : 784 m²/g de surface spécifique, 0.89 cm³/g pour le volume poreux et 6.7 nm de diamètre poreux. Pour un dégazage effectué à 60°C, les valeurs sont 651 m²/g, 0.70 cm³/g et 6.7 nm. Les matériaux SBA-15 sélectionnés pour étudier l'influence de la taille de pores sur la quantité de molécules immobilisées sont donc le matériau SBA-15E et le matériau SBA-15I caractérisé respectivement par une taille de pores de 6.7 nm et 8.9 nm. Sur base de l'optimisation des paramètres précédents, les matériaux imprégnés pour étudier l'impact de la taille de pores du support sur la quantité de molécules incorporées dans ce dernier ont été préparés dans une solution contenant comme solvant le dichlorométhane, une concentration en molécules sondes fluorescentes **18** de 5 10⁻³ M, 0.100 g de matériau de départ et, le tout placé sous agitation durant 3h et 6h.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les caractéristiques texturales déterminées par la technique d'adsorption-désorption d'azote sont présentées au Tableau 6.9. De manière générale, les valeurs texturales sont plus faibles tant au niveau de la surface, du volume poreux voire encore du diamètre poreux pour les matériaux imprégnés issus du SBA-15I et du SBA-15E que celles mesurées sur leur blanc respectif, ce qui prouve que la molécule est bien présente dans le support poreux.

		SBA-15I (8.9 nm)					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	3	629	0.99	8.9	526	1.01	9.0
B	6	643	1.04	8.9	535	1.00	8.8
		SBA-15E (6.7 nm)					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
C	3	617	0.69	6.7	519	0.66	6.7
D	6	622	0.73	6.7	519	0.63	6.6

Tableau 6.9 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3} M$ pour différents temps d'imprégnation et pour deux matériaux SBA-15 caractérisés par des tailles de pores différentes.

Analyse thermogravimétrique

À partir des thermogrammes, les quantités de molécules sondes présentes dans ces deux supports ont pu être calculées (Tableau 6.10). Les résultats obtenus montrent une quantité de molécules immobilisées plus importante dans le matériau à plus grande taille de pores, soit SBA-15I que pour le matériau à plus petit diamètre poreux, SBA-15E. Le fait que le matériau SBA-15I présente une plus grande taille de pores, le transfert de masse devrait y être amélioré, ce qui expliquerait pourquoi la quantité de molécules sondes est plus élevée que pour le matériau SBA-15E. Un peu comme le font les macropores dans les matériaux hiérarchisés synthétisés pour des fins catalytiques, leur préparation étant devenue un domaine d'expertise dans le laboratoire CMI. Le rôle de ces macropores étant de faciliter le transfert de masse au sein du matériau. Une autre raison pouvant justifier cette différence au niveau du taux de chargement en molécules pourrait provenir du fait que ces deux matériaux après synthèse sont caractérisés bien évidemment par un diamètre poreux différent mais également par des surfaces et des volumes poreux différents (cf.

chapitre 5). Il faut savoir qu'il est extrêmement compliqué de contrôler exactement les propriétés texturales d'un matériau lors de sa synthèse ; entendons par là qu'il est difficile de synthétiser deux matériaux SBA-15 affichant des valeurs identiques en termes de surface spécifique et de volume poreux et caractérisés par des diamètres poreux différents. En plus de présenter une taille de pores plus grande que la matrice SBA-15E, le support SBA-15I affiche également une surface spécifique accessible et un volume poreux plus grands. D'où plus la surface et le volume poreux sont élevés, plus il y a de « place » pour immobiliser des molécules.

		SBA-15I (8.9 nm)		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	3	44.12	$1.74 \cdot 10^{-3}$	34.8
B	6	53.56	$2.11 \cdot 10^{-3}$	42.2
		SBA-15E (6.7 nm)		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
C	3	21.34	$8.41 \cdot 10^{-4}$	16.8
D	6	23.95	$9.44 \cdot 10^{-4}$	18.9

Tableau 6.10 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M pour différents temps d'imprégnation et pour deux matériaux SBA-15 caractérisés par des tailles de pores différentes.

De cette étude, il en ressort que plus la taille de pores est grande, plus la quantité de molécules immobilisées est importante. A nouveau, le pourcentage d'immobilisation est légèrement supérieur pour un temps d'imprégnation de 6h.

6.2.2. Immobilisation à grande échelle au sein de matériaux SBA-15 conventionnels

Après optimisation de quelques paramètres pouvant affecter les performances du procédé d'immobilisation, les conditions optimales (solvant, temps, concentration en

molécules, diamètre poreux du matériau SBA-15) ainsi déterminées au terme de cette étude ont été transposées à un protocole d'immobilisation à plus grande échelle toujours via la méthode d'imprégnation directe. Bien qu'il ait été montré qu'une taille de pores plus élevée, de par le transfert de masse qui y est favorisé, permettait un taux de chargement en molécules plus conséquent, un protocole d'immobilisation à plus grande échelle a aussi été exécuté sur le matériau à plus faible diamètre poreux (SBA-15E), et ce dans l'unique but d'étudier l'influence de la taille de pores sur le temps de réponse du nanosenseur, lequel dépendra essentiellement de la diffusion des ions Hg^{2+} dans le support et de la probabilité de rencontre ion métallique-molécule. Pour rappel, les conditions idéales sont le dichlorométhane en tant que solvant, un temps d'imprégnation de 6h même si un temps de 3h permet un pourcentage d'immobilisation relativement important, et une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Le procédé à plus grande échelle, toute proportion gardée, impliquait la mise en solution de 1.5 g de matériau de départ à imprégner. Les nanosenseurs fluorescents issus de ce procédé d'imprégnation réalisé à grande échelle seront, ensuite, évalués au niveau de leur gamme de détection des ions Hg^{2+} , de leur taux de fuite si on entrevoit par exemple une potentielle réutilisation du nanosenseur et de leur temps de réponse.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Les propriétés texturales déterminées par la technique BET des matériaux imprégnés à grande échelle sont exposées au Tableau 6.11. Une diminution significative des paramètres texturaux des matériaux imprégnés issus du support SBA-15I et SBA-15E est observée, ce qui témoigne de l'efficacité du procédé d'immobilisation même effectué à grande échelle.

		SBA-15I (8.9 nm)					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	6	643	1.04	8.9	527	0.89	8.7
		SBA-15E (6.7 nm)					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
B	6	622	0.73	6.7	531	0.65	6.6

Tableau 6.11 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés SBA-15I et SBA-15E à grande échelle dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique des matériaux imprégnés à grande échelle a permis de mettre en évidence et de confirmer ce qui avait déjà été observé auparavant, à savoir que la quantité de molécules immobilisées est plus élevée dans le matériau imprégné affichant un plus grand diamètre poreux (SBA-15I) que dans le matériau à plus petit diamètre poreux (SBA-15E). Dès lors, ces résultats repris au Tableau 6.12 sont bien en accord avec ce qui avait été établi précédemment.

		SBA-15I (8.9 nm)		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	6	47.77	$1.88 \cdot 10^{-3}$	37.6
		SBA-15E (6.7 nm)		
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
B	6	13.45	$5.30 \cdot 10^{-4}$	10.6

Tableau 6.12 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés SBA-15I et SBA-15E à grande échelle dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Au terme de cette section, la méthode d'imprégnation apparaît comme étant un procédé efficace et très simple à mettre en place pour l'immobilisation de molécules sondes dans un support poreux tant à petite qu'à grande échelle. En outre, les mesures semblent assez reproductibles.

Caractérisation par spectroscopie de fluorescence

Les matériaux SBA-15 n'étant pas fluorescent, l'apparition d'un signal d'émission de fluorescence constituerait une preuve supplémentaire de la présence de la molécule sonde fluorescente dans le matériau imprégné. Le spectre de fluorescence collecté en phase solide ($\lambda_{\text{exc}} = 391 \text{ nm}$) d'un matériau imprégné montre la présence d'une bande d'émission de fluorescence à $\sim 460 \text{ nm}$ qui est caractéristique de la molécule sonde fluorescente **18** à incorporer dans le support mésoporeux SBA-15 (Figure 6.8).

Ce spectre de fluorescence constitue donc une preuve supplémentaire de la présence de la molécule sonde fluorescente **18** dans la matrice SBA-15. De plus, la bande d'émission de fluorescence présente une allure identique à celle observée lorsque la molécule est mise seule en solution, ce qui montre bien qu'il n'y a aucun effet du matériau silicé, supposé être inerte, sur les performances de la molécule sonde fluorescente une fois celle-ci immobilisée.

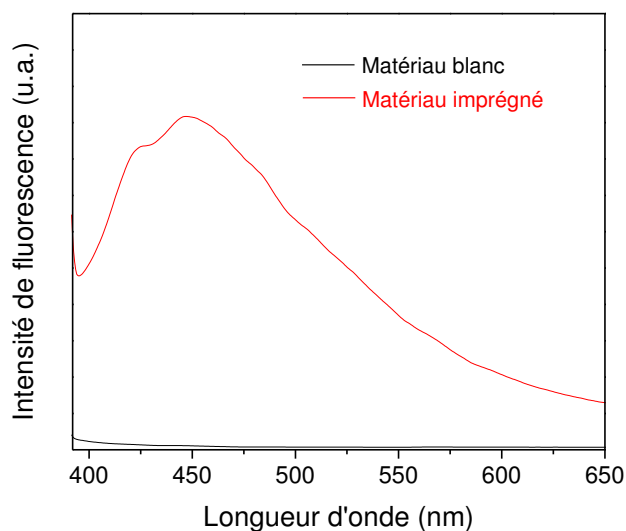


Figure 6.8 : Spectre d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 391 \text{ nm}$) en phase solide d'un matériau blanc et d'un matériau imprégné de molécules sondes 18 dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour un temps d'imprégnation de 6h.

Caractérisation morphologique

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (SEM) ne montre aucune altération de la morphologie du matériau imprégné de molécules sondes. (Figure 6.9). En effet, une morphologie du type vermiculaire est maintenue après imprégnation du matériau SBA-15 de départ.

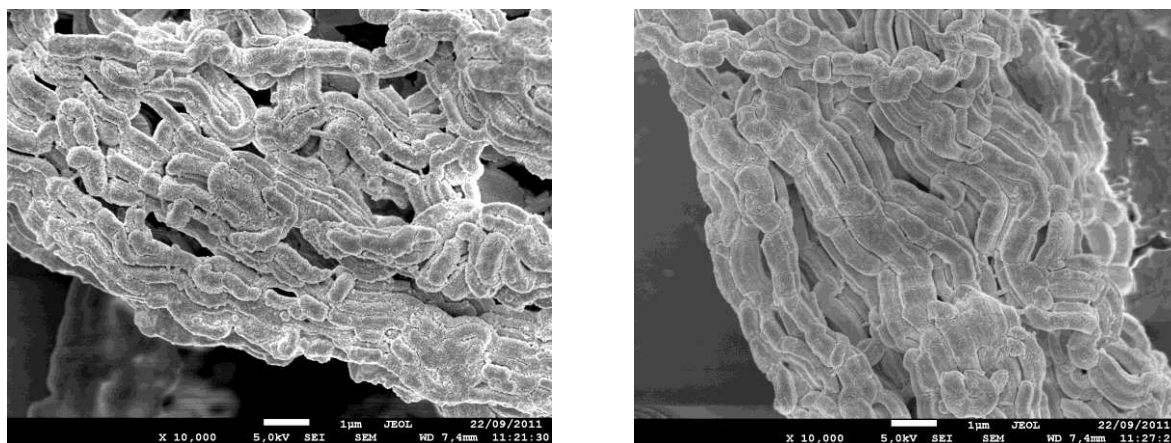


Figure 6.9 : Micrographies MEB d'un matériau imprégné de molécules sondes 18 dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour un temps d'imprégnation de 6h.

Caractérisation structurale

Aucune modification dans l'organisation hexagonale des canaux du matériau mésoporeux n'a été observée comme en témoignent ces micrographies MET (Figure 6.10).

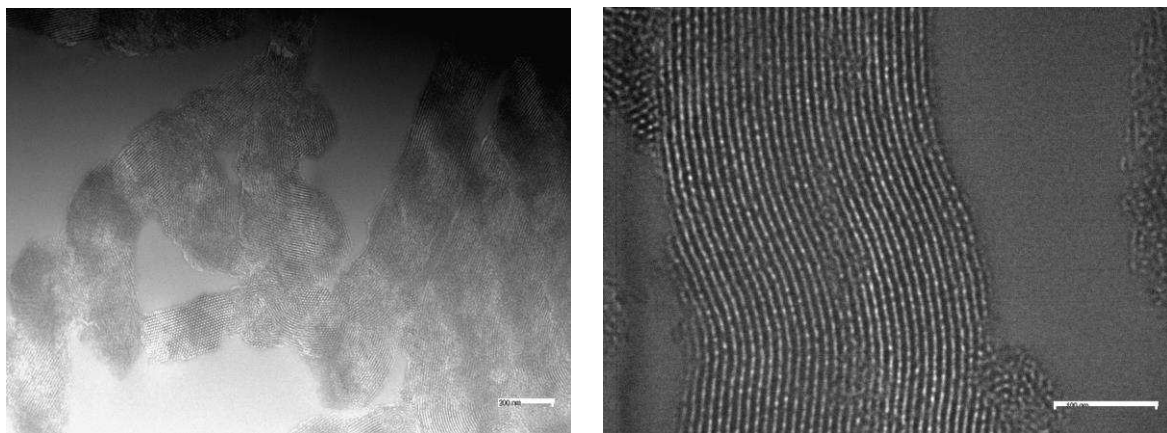


Figure 6.10 : Micrographies MET d'un matériau imprégné de molécules sondes **18** dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour un temps d'imprégnation de 6h.

6.2.3. Immobilisation à grande échelle au sein de matériaux SBA-15 fonctionnalisés

Avec l'idée de renforcer les interactions entre la molécule fluorescente et la matrice et, de ce fait, diminuer le taux de fuite des molécules hors du nanosenseur lors de sa remise en suspension, la molécule **18** a aussi été immobilisée dans les supports SBA-15E et SBA-15I tous deux fonctionnalisés à grande échelle avec 1 mmole d'APTMS.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Des résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote (Tableau 6.13), on note une diminution significative des valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille de pores pour les matériaux imprégnés par rapport à leur matériau blanc respectif.

		SBA-15I-APTMS					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	6	382	0.69	7.5	270	0.48	6.9
		SBA-15E-APTMS					
		<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
Echantillons	Temps (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V _{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
B	6	305	0.36	5.2	95	0.11	4.4

Tableau 6.13 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux fonctionnalisés imprégnés SBA-15I-APTMS et SBA-15E-APTMS à grande échelle dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Analyse thermogravimétrique

Contrairement à ce que laissent présager les modifications des propriétés texturales après immobilisation, les quantités de molécules sondes immobilisées qui ont été déterminées via une analyse thermogravimétrique sont assez faibles (Tableau 6.14). Si on compare le matériau SBA-15I non-fonctionnalisé imprégné à grande échelle avec son homologue fonctionnalisé, on remarque une quantité de molécules sondes immobilisées beaucoup plus grande dans le matériau SBA-15I non-fonctionnalisé vis-à-vis du matériau SBA-15I fonctionnalisé (Tableau 6.12 *versus* Tableau 6.14). Par contre, les supports SBA-15E non-fonctionnalisé imprégné et SBA-15E fonctionnalisé imprégné présentent des quantités de molécules immobilisées presque identiques (Tableau 6.12 *versus* Tableau 6.14).

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette différence en taux de chargement de molécules sondes entre les matériaux SBA-15I non-fonctionnalisé imprégné et le SBA-15I fonctionnalisé imprégné : (a) la quantité de chaînes aminopropyles greffées sur la matrice SBA-15I est importante et ces groupements sont répartis de manière inhomogène sur la surface ou au sein du réseau poreux, ce qui a conséquence, d'une part, d'obstruer l'entrée des pores pour la diffusion de la molécule dans le réseau poreux et,

d'autre part, de réduire fortement la surface restante accessible pour l'adsorption de molécules, (b) ou tout simplement le procédé d'imprégnation n'a pas été efficace dans ce cas-ci pour une raison quelconque et aurait nécessité un second cycle d'imprégnation.

Comme on l'a déjà souligné, la quantité de molécules présentes dans le matériau SBA-15E fonctionnalisé imprégné est, quant à elle, légèrement plus importante que pour le matériau SBA-15E non-fonctionnalisé imprégné. Cette différence en chargement de molécules provient du fait de la présence de chaînes aminopropyles sur les surfaces externes et internes des pores qui ont pour effet d'interagir de manière plus efficace avec la molécule sonde fluorescente que ne le font les silanols et donc de renforcer la quantité de molécules présentes dans le matériau fonctionnalisé SBA-15E. Les interactions mises en jeu entre la chaîne aminopropyle et la sonde fluorescente **18** sont du type : (a) ponts Hydrogène entre l'amine primaire de la chaîne et la fonction ester méthylique présente sur le fluorophore (l'anthracène) et (b) interactions hydrophobes entre la chaîne carbonée de l'agent fonctionnalisant et l'anthracène noyau riche en simple et double liaisons carbone-carbone ou encore la chaîne carbonée qui fait partie de l'entité chélatante. Dans le cas-présent, on voit tout l'intérêt de fonctionnaliser les surfaces du support poreux afin d'augmenter la quantité de molécules piégées mais surtout d'éviter ou tout du moins de diminuer, de ralentir le taux de fuite de molécules hors du support (nous y reviendrons plus loin dans ce chapitre).

Pour terminer, on notera également un taux en chargement de molécules plus élevé pour le matériau SBA-15E fonctionnalisé imprégné que pour le matériau SBA-15I fonctionnalisé imprégné, alors que c'était le cas inverse lorsque ces deux matériaux n'étaient pas fonctionnalisés et étaient imprégnés. Autrement dit, que le matériau SBA-15I non-fonctionnalisé imprégné affichait nettement une plus grande quantité de molécules sondes incorporées en son sein que la matrice SBA-15E non-fonctionnalisée imprégnée. La quantité de chaînes aminopropyles plus importante dans le matériau SBA-15E fonctionnalisé (2.20 mmoles/g) que dans SBA-15I fonctionnalisé (1.40 mmoles/g), une dispersion plus homogène des groupements aminopropyles greffés sur les surfaces externes et internes des pores dans le matériau SBA-15E fonctionnalisé, la différence au niveau de la taille de pores après fonctionnalisation entre ces deux supports (5.2 nm pour SBA-15E fonctionnalisé contre 7.5 nm pour SBA-15I fonctionnalisé) pour laquelle une plus petite taille de pores devrait favoriser les interactions et la probabilité de rencontre entre la chaîne

aminopropyle et la molécule sont autant d'arguments qui vont dans ce sens. Une réduction significative de la taille de pores est déjà observée après fonctionnalisation.

SBA-15I-APTMS				
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	6	10.17	$4.01 \cdot 10^{-4}$	8.02
SBA-15E-APTMS				
Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
B	6	15.96	$6.29 \cdot 10^{-4}$	12.6

Tableau 6.14 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux fonctionnalisés imprégnés SBA-15I-APTMS et SBA-15E-APTMS à grande échelle dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

À titre d'illustration, un thermogramme d'un matériau fonctionnalisé imprégné à grande échelle est repris à la Figure 6.10.

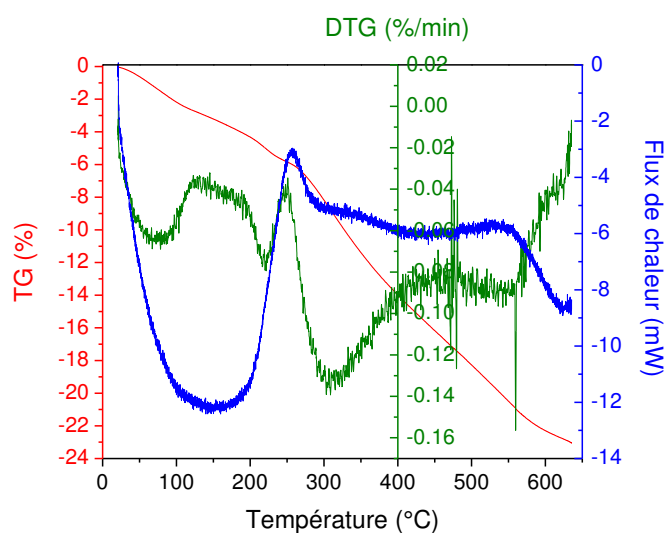


Figure 6.10 : Thermogramme TG-DSC d'un matériau fonctionnalisé imprégné à grande échelle de molécules sondes 18 dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M pour un temps d'imprégnation de 6h.

Sur ce thermogramme, on retrouve des pertes de masse liées (a) aux solvants requis pour la synthèse, la fonctionnalisation et l'imprégnation du matériau, (b) à la présence de chaînes aminopropyles sur les surfaces du support poreux et à leur combustion, et (c) à la réaction de combustion de la molécule sonde adsorbée dans le support. Les valeurs en quantité de molécules imprégnées dans les matériaux fonctionnalisés ont été obtenues par intégration sur le thermogramme du matériau fonctionnalisé imprégné dans une gamme de température appropriée (150°C à 650°C) et par comparaison avec cette même intégration sur le blanc du matériau fonctionnalisé non-imprégné.

Au terme de cette section de résultats, il aurait été intéressant d'étudier l'influence de la quantité de chaînes aminopropyles greffées dans le matériau sur le taux de chargement en molécules car il se pourrait qu'une quantité trop importante de groupements fonctionnels sur les surfaces limite l'accès à l'adsorption de molécules et l'inverse est vrai aussi.

6.2.4. Immobilisation à grande échelle au sein de matériaux SBA-16 conventionnels

Pour terminer, le procédé d'immobilisation de la sonde fluorescente par imprégnation directe a été appliqué à grande échelle dans un matériau SBA-16 non-fonctionnalisé. L'objectif était de voir si oui ou non la mésophase (cubique tridimensionnelle pour un matériau SBA-16 et hexagonale bidimensionnelle pour un matériau SBA-15) pouvait encore renforcer le taux de chargement en molécules et diminuer le temps de réponse du nanosenseur lors des mesures de détection des ions Hg^{2+} .

Les conditions idéales d'immobilisation de la sonde fluorescente établies dans un matériau SBA-15 conventionnel, autrement dit non-fonctionnalisé, ont été transposées à l'imprégnation de la molécule sonde fluorescente **18** au sein d'un matériau SBA-16 conventionnel. Le dichlorométhane en tant que solvant, un temps d'imprégnation de 3h ou 6h et une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Comme auparavant, le procédé d'imprégnation à plus grande échelle impliquait la mise en solution de 1.5 g de matériau SBA-16 de départ à imprégner qui affichait les propriétés texturales initiales suivantes pour un dégazage à 250°C : 751 m²/g de surface spécifique, 0.51 cm³/g pour le volume poreux et 5.2 nm de diamètre poreux. Pour un dégazage effectué à 60°C, les valeurs sont 603 m²/g, 0.36 cm³/g et 5.3 nm.

Analyse par adsorption-désorption d'azote

Cette brusque diminution des valeurs des propriétés texturales des matériaux blancs SBA-16 par rapport au matériau SBA-16 caractérisé après synthèse, s'explique par des températures de dégazage différentes des matériaux imprégnés (60°C) et du matériau de départ (250°C) si bien que les valeurs des caractéristiques texturales sont plus faibles pour une température de dégazage moins élevée (Tableau 6.15).

La comparaison des matériaux imprégnés avec leur blanc respectif montre une diminution de la surface et du volume poreux dans le cas des matériaux imprégnés indiquant la présence de la molécule dans ces deux matériaux imprégnés (Tableau 6.15).

Echantillons	Temps (h)	<u>Blancs</u>			<u>Matériaux imprégnés</u>		
		S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Taille de pores (nm)
A	3	576	0.35	5.3	541	0.34	5.2
B	6	574	0.39	5.3	533	0.37	5.2

Tableau 6.15 : Propriétés texturales des matériaux dits blancs et des matériaux imprégnés SBA-16 à grande échelle dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Analyse thermogravimétrique

Les quantités de molécules incorporées dans les matériaux SBA-16 imprégnés sont affichées au Tableau 6.12.

Echantillons	Temps (h)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-16)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	3	20.11	$7.93 \cdot 10^{-4}$	15.9
B	6	30.72	$1.21 \cdot 10^{-3}$	24.2

Tableau 6.16 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés SBA-16 à grande échelle dans le dichlorométhane avec une concentration initiale en molécules de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Les résultats issus de cette analyse thermogravimétrique ont montré des quantités de molécules immobilisées assez importantes. La quantité de molécules immobilisée tant pour les matériaux SBA-16 imprégnés durant 3h (20.11 mg/g) ou 6h (30.72 mg/g) est beaucoup plus importante que la quantité présente dans le matériau SBA-15E non-fonctionnalisé imprégné à grande échelle (13.45 mg/g). Contrairement à une structure hexagonale 2D (SBA-15), une structure cubique 3D (SBA-16) devrait favoriser la diffusion et, ainsi, l'adsorption des molécules sur les surfaces du réseau poreux silicé. Etant donné que les propriétés texturales des matériaux blancs SBA-16 (574 m²/g, 0.39 cm³/g et 5.3 nm) sont plus faibles et théoriquement moins bénéfique pour l'incorporation de quantités élevées de molécules que celles affichées par le matériau blanc SBA-15E (622 m²/g, 0.73 cm³/g et 6.7 nm), cette augmentation en taux de chargement de molécules à l'avantage du support SBA-16 pourrait être interprétée par cette différence de structure que présentent ces deux supports mésoporeux ou encore par la morphologie sphérique du matériau SBA-16 qui offre un meilleur rapport surface/volume que la morphologie du type vermiculaire caractéristique du matériau SBA-15.

Toutefois, la quantité immobilisée est plus faible que celle incorporée dans le matériau SBA-15I non-fonctionnalisé imprégné à grande échelle (47.77 mg/g). Cette observation pourrait provenir d'une différence marquée des caractéristiques texturales entre le matériau blanc SBA-16 (574 m²/g, 0.39 cm³/g et 5.3 nm) et le matériau blanc SBA-15I (643 m²/g, 1.04 cm³/g et 8.9 nm). De ce fait là, le transfert de masse qui est plus efficace lorsque la taille de pores est grande (ce qui a déjà été démontré dans le point dédié à l'influence de la taille de pores en comparant SBA-15I avec SBA-15E) compenserait en quelque sorte l'accessibilité ou la diffusion des molécules qui serait rendue plus aisée dans un système cubique tridimensionnel comme le SBA-16 par rapport à un système hexagonal bidimensionnel qu'est le SBA-15. De surcroît, la surface spécifique accessible pour l'adsorption de molécules sondes est initialement plus importante pour SBA-15I.

À l'heure actuelle, il est plutôt difficile de tirer des conclusions sur l'effet de la mésophase sur le taux de chargement en molécules immobilisées puisque dans un cas nous avons constaté un renforcement de la quantité de molécules immobilisées et, dans l'autre cas, les taux de chargement en molécules mesurés étaient presque identiques.

6.3. Conception de nanosenseurs par sédimentation

La deuxième méthode d'imprégnation qui a retenu notre attention pour la synthèse de nanosenseurs portait sur la sédimentation. Au cours de cette étude, la molécule sonde **18** a été immobilisée au sein du matériau SBA-15I non-fonctionnalisé mis en suspension dans du dichlorométhane dans différentes conditions. La concentration initiale en molécules à immobiliser a été fixée à $1 \cdot 10^{-3}$ M et à $5 \cdot 10^{-3}$ M, le temps d'imprégnation a également été varié de 10 à 60 minutes et la vitesse de rotation de la suspension à centrifuger a été fixée et maintenue pour toutes les manipulations à 4500 rpm. Les matériaux obtenus après extraction du surnageant et séchage au four du culot ont été soumis à une analyse thermogravimétrique afin de déterminer la quantité de molécules incorporées dans les matrices mésoporeuses dans différentes conditions opératoires.

Analyse thermogravimétrique

Les quantités de molécules incorporées dans les matériaux SBA-15I par centrifugation sont plutôt élevées, en particulier, si on tient compte du fait que les temps d'imprégnation étaient très courts. Pour en prendre conscience, il suffit de comparer ce Tableau 6.17 avec le Tableau 6.7. De surplus, on soulignera que le taux de chargement en molécules augmente lorsque le temps de centrifugation est allongé.

		[1 10⁻³ M]		
Echantillons	Temps (min)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
A	30	10.88	$4.28 \cdot 10^{-4}$	42.8
B	60	24.16	$9.52 \cdot 10^{-4}$	95.2
		[5 10⁻³ M]		
Echantillons	Temps (min)	Quantité immobilisée (mg/g SBA-15)	[Mol. immobilisées] (M)	Pourcentage d'immobilisation (%)
C	10	13.39	$5.27 \cdot 10^{-4}$	10.5
D	20	23.14	$9.12 \cdot 10^{-4}$	18.2

E	30	24.64	$9.71 \cdot 10^{-4}$	19.4
F	60	47.15	$1.86 \cdot 10^{-3}$	37.2

Tableau 6.17 : Quantité de molécules sondes immobilisées dans les matériaux imprégnés SBA-15I par centrifugation dans le dichlorométhane.

Bien que les quantités de molécules immobilisées soient relativement importantes pour des temps d'imprégnation relativement courts, cette technique d'immobilisation a été très rapidement mise de côté suite à une répartition très inhomogène des molécules sur les surfaces du matériau (observation macroscopique) qui pourrait mener à la préparation de nanosenseurs pas très efficaces en termes de sensibilité, de taux de fuite et de temps de réponse. En effet, la partie supérieure du culot semblait beaucoup plus chargée, imprégnée en molécules que la partie inférieure.

6.4. Tests des nanosenseurs

À présent, les différents types de nanosenseurs issus des procédés d'imprégnation directe à grande échelle, SBA-15I, SBA-15E, SBA-15I-APTMS, SBA-15E-APTMS et SBA-16 (6h d'imprégnation) ont été évalués sur leur capacité à détecter les ions mercuriques (gamme de concentration des ions Hg^{2+} exploitable), de leur temps de réponse et de leur taux de fuite en molécules hors du support poreux lors de leur réimmersion dans le solvant du milieu d'analyse.

6.4.1. Réponse des nanosenseurs à la présence d'ions Hg^{2+}

L'investigation de la réponse des nanosenseurs en présence d'ions Hg^{2+} a été réalisée en milieu aqueux via l'ajout de 25 μl de solutions d'ions mercuriques de concentrations différentes (typiquement, $1 \cdot 10^{-7}$ M, $1 \cdot 10^{-6}$ M, $2.5 \cdot 10^{-6}$ M, $5 \cdot 10^{-6}$ M, $1 \cdot 10^{-5}$ M, $2.5 \cdot 10^{-5}$ M, $5 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \cdot 10^{-4}$ M, $2.5 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ M) à diverses portions de 30 mg des nanosenseurs à étudier. L'addition de quelques microlitres de la solution en ions Hg^{2+} devrait permettre de ralentir voire même d'éviter, le cas échéant, tout relargage de molécules sondes en solution ou phénomène d'agrégation des molécules. Les réponses fluorescentes des différents nanosenseurs testés, enregistrées 5 minutes après l'ajout d'ions Hg^{2+} , sont représentées à la Figures 6.11. Les variations de fluorescence affichées par les

nanosenseurs mis en présence d'ions Hg^{2+} ont été comparées à l'émission de fluorescence de la même fraction mais avant l'ajout d'ions.

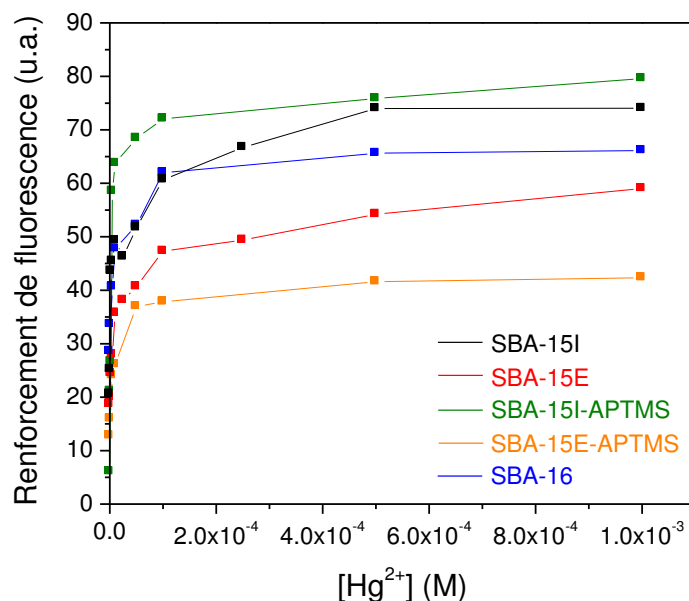


Figure 6.11 : Evolution du renforcement de fluorescence des nanosenseurs SBA-15I, SBA-15E, SBA-15I-APTMS, SBA-15E-APTMS et SBA-16 en fonction de la concentration en ions Hg^{2+} ajoutés.

Les courbes de titrage ont été obtenues en fixant la longueur d'onde d'excitation pour tous les nanosenseurs à 391 nm (longueur d'onde d'absorption maximale pour le senseur **18**) et en mesurant la variation de l'intensité de fluorescence lors d'ajout d'ions Hg^{2+} sur la bande d'émission de fluorescence à ~ 465 nm. Plus précisément, les renforcements de l'intensité de fluorescence ont été calculés en mesurant l'intensité après ajout soustraite de l'intensité initiale (nanosenseur sans ajout d'ions Hg^{2+}).

D'une manière générale, on remarque que ces nouveaux nanosenseurs sont capables de détecter et de doser les ions Hg^{2+} dans une gamme de concentration allant de 1×10^{-7} M (20 ppb) à 1×10^{-4} M (20059 ppb). Comparée à la molécule sonde fluorescente **18** en solution, la sensibilité de cette molécule sonde fluorescente une fois immobilisée au sein de ces nanosenseurs est plus importante et permet de balayer une large gamme de concentration en ions Hg^{2+} . À ce sujet, il devrait même être possible de doser ces ions pour des concentrations inférieures à 20 ppb et ainsi atteindre le seuil du ppb (Figure 6.11). Cette différence de sensibilité en faveur du système hétérogène s'expliquerait par le fait que les quantités de molécules sondes immobilisées dans les différents supports mésoporeux est suffisamment élevée par rapport au test en phase liquide et, de ce fait là, les nanosenseurs manifestent une excellente sensibilité envers l'ion Hg^{2+} . Cette

augmentation de la sensibilité pourrait également provenir du fait que la molécule **18** se retrouve à l'état solide dans le nanosenseur. Par conséquent, la probabilité de rencontre molécule sonde/ion Hg^{2+} est plus importante, ce qui explique sa meilleure sensibilité. Bien que certains nanosenseurs affichent une plus faible quantité de molécules immobilisées que d'autres, par exemple SBA-15I-APTMS vis-à-vis de SBA-15I, leur gammes de détection sont presque similaires, ce qui signifie que même un plus faible taux de chargement en molécules suffit pour détecter de manière très sensible les ions Hg^{2+} .

Issus de ces courbes de titrage, nous pouvons affirmer que notre méthode de conception du nanosenseur et de dosage des ions mercuriques est plutôt efficace puisqu'elle permet de doser les ions Hg^{2+} dans une large gamme de concentrations.

Néanmoins, l'efficacité de cette méthode d'immobilisation est à prendre avec des pincettes car lors de l'optimisation du procédé d'imprégnation directe, nous avons pu noter qu'il était difficile de contrôler la dispersion des molécules sondes sur le support poreux dans certaines conditions, comme lorsque la concentration initiale en molécules sondes à immobiliser est élevée ($1 \cdot 10^{-2}$ M). De fait, les nanosenseurs issus de ces tests préliminaires se sont montrés très peu sensibles suite à la formation d'agrégats des molécules, lesquels provoquaient un phénomène de quenching de la fluorescence. Le simple fait d'ajouter uniquement un certain microvolume de solvant (de l'eau ou une solution EtOH:H₂O) sans présence d'ions Hg^{2+} sur le nanosenseur avait pour effet de modifier son intensité de fluorescence qui se traduisait soit par une augmentation ou soit une diminution (quenching). Cette observation nous amène à dire que pour la préparation et l'obtention de nanosenseurs efficaces via le procédé d'imprégnation directe, il est essentiel de contrôler la concentration en molécules afin de prévenir la formation d'agrégats. De fait, plus la concentration initiale en molécules sondes à immobiliser augmente, plus le risque de former des agrégats est accru dû à une mauvaise dispersion des molécules au sein du support poreux. Dès lors, au travers de cette étude, nous avons pu montrer qu'effectivement la concentration en molécules sondes pouvait conditionner l'efficacité du nanosenseur obtenu par la méthode d'imprégnation directe.

6.4.2. Evaluation du temps de réponse des nanosenseurs à l'ion Hg^{2+}

Afin d'évaluer le temps requis par les molécules sondes pour complexer les ions Hg^{2+} additionnés sur les portions des différents nanosenseurs, une étude cinétique de

complexation a été menée. En pratique, un microvolume de 25 μl d'une concentration en ions Hg^{2+} fixée à partir des droites de calibration préétablies, soit $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (cf. point 6.4.1) a été ajouté sur les différents nanosenseurs. Après ajout, des spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés toutes les 2 minutes et ce durant 30 minutes. Les intensités de fluorescence mesurées en fonction du temps des nanosenseurs étudiés sont affichées à la Figure 6.12.

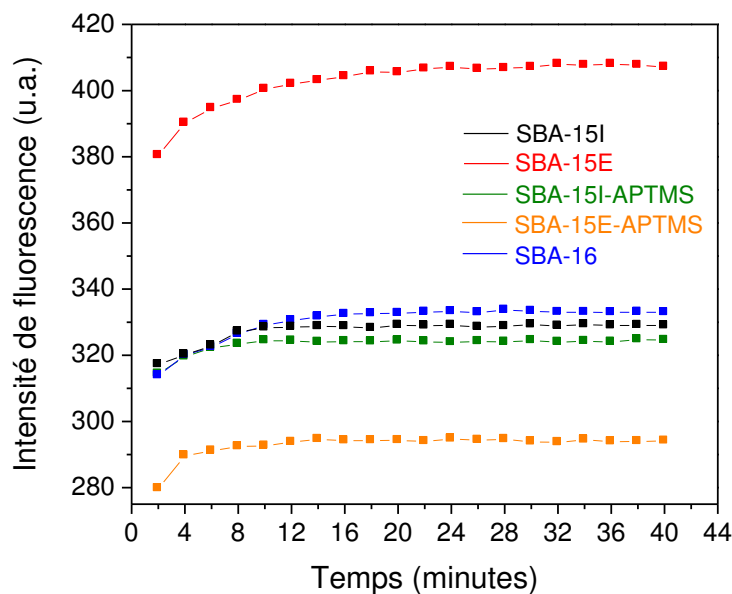


Figure 6.12 : Evolution de l'intensité de fluorescence au cours du temps des nanosenseurs SBA-15I, SBA-15E, SBA-15I-APTMS et SBA-15E-APTMS lors de l'ajout de 25 μl d'une solution aqueuse $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en ions Hg^{2+} .

Les graphes issus de l'étude de la cinétique de complexation de l'ion Hg^{2+} des nanosenseurs étudiés et présentés à la Figure 6.12 montrent qu'après seulement 2 minutes un signal de fluorescence est déjà noté pour tous les nanosenseurs sans exception. Ce court laps de temps témoigne d'un processus de complexation très sensible autrement dit très rapide voire même instantanée des nanosenseurs envers l'ion Hg^{2+} . Après un temps de 2 minutes, une augmentation de l'intensité de fluorescence, particulièrement au cours des 10 premières minutes, est encore soulignée. Après ~ 10 minutes, l'intensité de fluorescence ne varie plus du temps (plateau de saturation). En d'autres termes, bien que les nanosenseurs répondent par une augmentation de fluorescence après 2 minutes, il semblerait qu'il faille attendre ~ 10 à 20 minutes pour que tous les ions Hg^{2+} soient complexés, tout dépend du nanosenseur considéré, pour profiter d'un maximum de sensibilité, entendons par là que la valeur du signal de fluorescence est maximale après ce temps d'attente. Toutefois, si on

analyse de plus près l'évolution du signal de fluorescence au cours du temps après complexation pour chacun des nanosenseurs, quelques différences peuvent être observées.

Ainsi, le nanosenseur SBA-15E exige un temps de réponse de ~ 22 minutes pour profiter que tous les ions Hg^{2+} soient complexés et ainsi bénéficier d'un maximum de sensibilité tandis que le nanosenseur SBA-15I ne demande que ~ 12 minutes d'attente. Ces temps d'attente pour que la complexation des ions Hg^{2+} soit complète dépendent, en réalité, de la diffusion des ions dans le réseau poreux des nanosenseurs, de la probabilité de rencontre fluoroionophore **18**/ion Hg^{2+} et donc de la formation du complexe. Sur base de ces suppositions, en particulier de la diffusion de la solution aqueuse des ions métalliques dans les canaux mésoporeux du matériau hybride, le nanosenseur SBA-15E qui se caractérise par une plus petite taille de pores aurait dû afficher un temps de réponse plus court que le nanosenseur SBA-15I, qui lui présente un diamètre poreux plus élevé. De fait, il est bien connu que l'effet capillaire est plus marqué, plus efficace lorsque la section, le diamètre d'un tube est petit, en d'autres termes, cela signifie que la diffusion, le drainage d'une solution dans un capillaire est inversement proportionnel à son diamètre. Or, ce n'est pas le cas puisque nous avons vu que le nanosenseur SBA-15I drainait plus efficacement, plus rapidement la solution d'ions Hg^{2+} . Cette observation pourrait provenir du fait que le nanosenseur SBA-15I possède une quantité de molécules sondes immobilisées plus importante que le nanosenseur SBA-15E et, de ce fait là, la probabilité de rencontre fluorionophore **18**/ion Hg^{2+} est renforcée. De surplus, étant donné que le nanosenseur SBA-15I présente un taux de chargement en molécules plus élevé il se pourrait aussi que le nanosenseur SBA-15I possède un nombre conséquent de molécules sur la surface externe du matériau, ce qui a pour effet de favoriser un phénomène de complexation quasi instantané puisque les ions ne doivent pas diffuser dans le réseau poreux, une partie de ces ions se retrouvent instantanément complexés dès qu'ils sont en contact avec la surface externe. Rappelons-nous qu'au cours de la caractérisation des nanosenseurs via différentes techniques, nous avons pu mettre en évidence la présence de molécules sondes tant sur les surfaces internes des pores qu'externes du support mésoporeux.

Le nanosenseur développé à partir du matériau SBA-16, quant à lui, affiche un maximum d'intensité de fluorescence après ~ 14 minutes, temps d'attente presque identique à celui requis par le nanosenseur SBA-15I (~ 12 minutes) mais surtout beaucoup plus court que celui exigé par le nanosenseur SBA-15E qui lui nécessite un délai d'attente de ~ 22 minutes.

Une nouvelle fois, un taux de chargement en molécules ainsi qu'un nombre de molécules sur la surface externe plus importants en faveur du nanosenseur SBA-16 par rapport au nanosenseur SBA-15E pourraient justifier ces dissimilitudes au niveau du temps de réponse. Cependant, il se pourrait également que cette différence provienne de la structure cubique tridimensionnelle ou encore de la morphologie sphérique du matériau SBA-16 lesquelles favoriseraient la diffusion des ions dans le réseau poreux par rapport à une structure hexagonale bidimensionnelle et une morphologie de type vermiculaire qui définissent les matériaux SBA-15.

Par contre, il est difficile de dire d'où provient la très faible différence à propos du temps de réponse entre les nanosenseurs SBA-16 et SBA-15I puisque d'une part, SBA-15I possède une quantité plus importante de molécules immobilisées que SBA-16 et, d'autre part, SBA-16 se caractérise par une mésophase cubique. La différence n'est pas suffisamment marquée que pour dire si elle est liée soit à la dissemblance des structures de ces deux nanosenseurs ou soit au taux de chargement en molécules au sein de ces deux supports.

À présent, intéressons-nous aux nanosenseurs fonctionnalisés par une chaîne aminopropyle, soit SBA-15I-APTMS et SBA-15E-APTMS. Afin de bénéficier d'un maximum d'intensité de fluorescence, ces deux nanosenseurs requièrent un temps d'attente de ~ 10 minutes pour SBA-15I-APTMS et de ~ 12 minutes pour SBA-15E-APTMS. Comme on peut immédiatement s'en rendre compte, ces deux nanosenseurs affichent des temps de réponse plus courts que leur homologues non-fonctionnalisés (~ 10 minutes au lieu de ~ 12 minutes pour SBA-15I-(APTMS) et ~ 12 minutes au lieu de ~ 22 minutes pour SBA-15E-(APTMS)). Cette réduction du temps de réponse est fortement notée pour le nanosenseur SBA-15E-APTMS et ce pour une quantité de molécules immobilisées presque identique dans SBA-15E-APTMS et SBA-15E. Dès lors, le fait d'avoir fonctionnalisé dans ce cas-ci les surfaces du matériau a eu pour effet de diminuer le temps de réponse. Ce phénomène pourrait être reliée à une diminution de la taille de pores du fait de la présence de chaînes aminopropyles, ce qui a pour conséquence, d'une part, de drainer de manière plus efficace la solution d'ions Hg^{2+} dans le réseau poreux et, d'autre part, d'amplifier les probabilités de rencontre fluoroionophore/ion Hg^{2+} . Dans le cas des nanosenseurs SBA-15I fonctionnalisé et non-fonctionnalisé le même raisonnement peut être avancé puisque ces deux nanosenseurs affichent des temps de réponse presque similaires alors que le matériau SBA-15I-APTMS possède beaucoup moins de molécules que son homologue non-fonctionnalisé.

6.4.3. Evaluation du taux de fuite des nanosenseurs

Typiquement, différentes portions de 0.100 g des différents nanosenseurs ont été remises en suspension et sous agitation à 450 rpm dans 10 ml d'une solution aqueuse (milieu d'analyse) et ce durant divers laps de temps. Après filtration et séchage au four à 60°C, les nanosenseurs recueillis ont été analysés par thermogravimétrie afin de mesurer la quantité de molécules encore présentes dans le matériau après réimmersion de ces derniers dans le milieu d'analyse. De fait, par simple intégration sur les nanosenseurs récupérés après filtration et séchage et par comparaison avec la même intégration sur les matériaux de départ ou sur un « nanosenseur blanc » sur une même échelle de température, les taux de fuite des molécules sondes fluorescentes hors des supports ont pu être évalués (Figure 6.13). Le nanosenseur blanc correspond à un matériau ayant également été remis en suspension dans le milieu d'analyse durant une certaine durée mais qui ne contient pas de molécules s'avérant nécessaire.

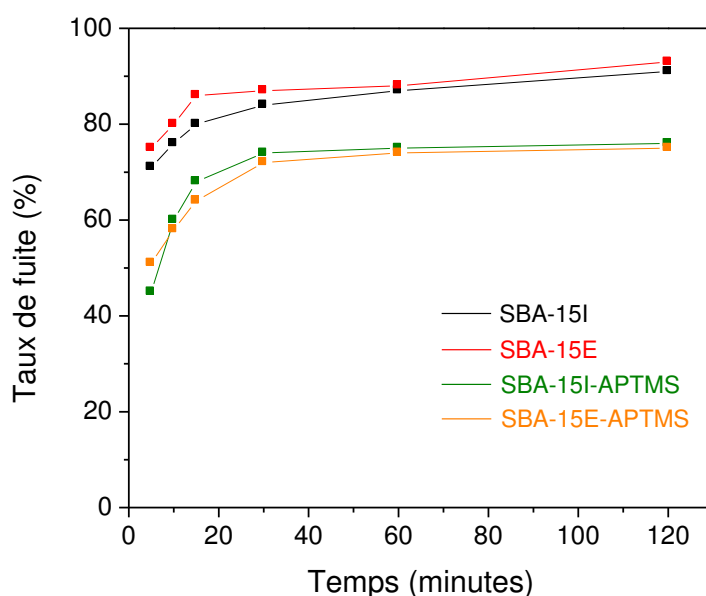


Figure 6.13 : Evolution du taux de fuite des molécules sondes hors des nanosenseurs SBA-15I, SBA-15E, SBA-15I-APTMS et SBA-15E-APTMS au cours du temps lors de leur remise en solution dans le milieu d'analyse.

Comme on pouvait s'y attendre, les différents nanosenseurs conçus manifestent un taux de fuite relativement conséquent (inhérent à la méthode d'imprégnation directe) puisqu'il est déjà fortement remarqué après seulement 5 minutes de réimmersion des nanosenseurs dans le milieu d'analyse. Plus généralement, le taux de fuite est important

durant les 10 à 15 premières minutes avant d'atteindre une valeur stable, laquelle ne semble plus vraiment évoluer au cours du temps même après un temps de 2 heures. Toutefois, on soulignera que les nanosenseurs fonctionnalisés SBA-15I-APTMS et SBA-15E-APTMS présentent des taux de fuite légèrement inférieurs à ceux de leurs homologues non-fonctionnalisés, ce qui prouve que le greffage de chaînes aminopropyles sur les surfaces du matériau SBA-15 a permis de renforcer quelque peu les interactions molécule sonde/support poreux. Les nanosenseurs non-fonctionnalisés se caractérisent par un taux de fuite variant de $\sim 70\%$ à $\sim 85\%$ au cours du temps tandis que les nanosenseurs fonctionnalisés se définissent eux par un taux de fuite allant de $\sim 45\%$ à $\sim 70\%$.

Bien évidemment, ces résultats nous poussent d'ores et déjà à entrevoir une autre méthode d'immobilisation telle que l'immobilisation de la molécule sonde fluorescente **18** au sein de matrices silicées fonctionnalisées à travers la formation d'un lien covalent entre le support mésoporeux et la molécule fluorescente, et ce en vue de diminuer ou mieux de réduire à néant le taux de fuite. En définitive, ces nanosenseurs issus du procédé d'imprégnation directe pourraient être utilisés en tant que système de détection des ions Hg^{2+} à usage unique mais ne seront pas réutilisables du fait d'un taux de fuite important des molécules hors du support.

6.5. Immobilisation dans des matrices mésoporeuses fonctionnalisées par formation d'un lien covalent

Grâce à la présence de nombreux silanols sur les surfaces internes et externes des matériaux silicés mésoporeux du type SBA-15 ou autres, il est possible de fonctionnaliser cette surface, c'est-à-dire d'y greffer un groupement fonctionnel judicieusement sélectionné lequel pourra, par la suite, se lier de manière covalente à la molécule sonde fluorescente à immobiliser. Tout d'abord, la surface des matériaux SBA-15 a été, au préalable, fonctionnalisée de manière post-synthèse par réaction entre les silanols et l'agent fonctionnalisant tel que le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (cf. chapitre 5 point 5.6). Ensuite, une possible modification du groupement fonctionnel ester méthylique lié à l'anthracène (le fluorophore) en un groupement fonctionnel type acide carboxylique ou chlorure d'acyle, capables de réagir assez « facilement » avec les chaînes aminopropyles greffées sur la surface du support, s'avérerait peut-être nécessaire afin de former un lien covalent du type amide entre le support poreux et la molécule fluorescente. Le schéma

descriptif de la réaction de greffage par lien covalent de la molécule sonde fluorescente **18** sur la surface du support mésoporeux fonctionnalisé par des groupements aminopropyles est représenté à la Figure 6.14.

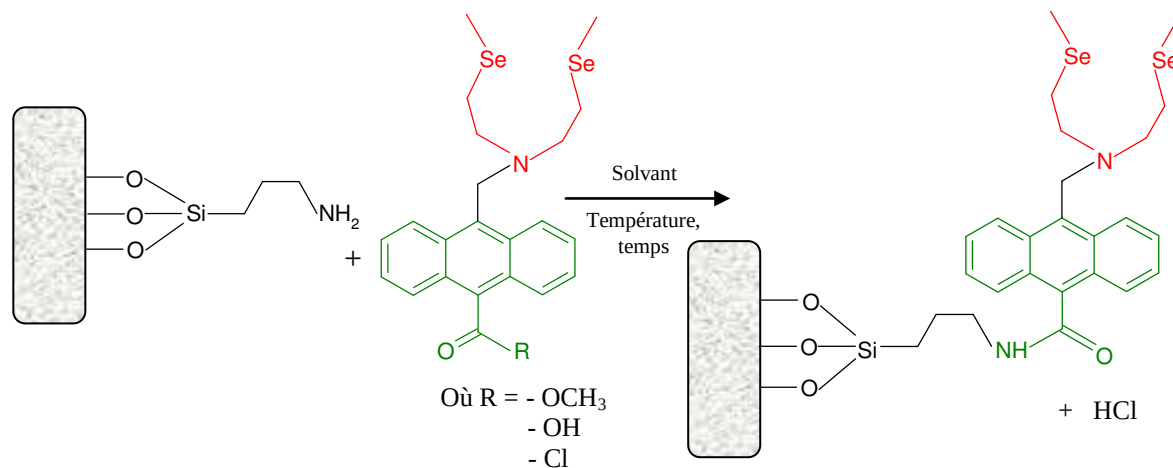


Figure 6.14 : Schéma descriptif de la réaction de greffage par lien covalent de la molécule sonde fluorescente **18** sur les surfaces d'un matériau SBA-15 fonctionnalisé par des chaînes aminopropyles.

Par réaction entre soit le groupement fonctionnel du type ester méthylique (structure moléculaire initiale de la molécule **18**), soit un groupement fonctionnel acide carboxylique ou encore mieux un groupement fonctionnel du type chlorure d'acyle et les groupements aminopropyles greffés sur les surfaces du matériau, la formation d'un lien covalent amide devrait être rendue possible, entre la molécule et le support poreux. Ce lien amide très stable en milieu aqueux présentera les avantages suivants, à savoir : l'établissement d'une liaison covalente entre le fluoroionophore et le matériau ce qui devrait éviter tout taux de fuite de la molécule hors du support lors de la remise du nanosenseur en solution, le maintien d'une importante sensibilité et sélectivité de la molécule sonde en présence d'ions Hg^{2+} . En effet, le caractère mésomère attracteur d'un groupement amide devrait jouer un rôle similaire à celui de l'atome de brome et encore un peu plus à celui d'un groupement ester méthylique. Afin de s'en assurer, une réaction en phase homogène impliquant la réaction de la propylamine sur le fluoroionophore **18** dépourvu d'un des trois groupements fonctionnels précités capables de réagir avec la fonction amine pour mener à la formation d'une liaison amide sera simulée. Après cette synthèse, le fluoroionophore obtenu sera testé aux niveaux de sa sensibilité et sélectivité en phase liquide en présence d'ions Hg^{2+} dans les mêmes conditions que le fluoroionophore **18** testé au chapitre 4 point 4.3.3.

Toutefois, dans le but d'optimiser le rendement de la réaction de greffage de la molécule sonde fluorescente **18** sur les matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des chaînes aminopropyles SBA-15I-1mmole APTMS-GE et SBA-15E-1mmole APTMS-GE, la réaction a été simulée au préalable sur une molécule dite « modèle » en phase homogène. Pour ce faire, différentes voies de synthèses ont été explorées et sont décrites à la Figure 6.15.³⁰⁸⁻³²⁶

Les trois voies de synthèse envisagées ont toutes menées avec succès à la synthèse du produit final souhaité, soit la *N*-propylbenzamide avec des rendements de réaction presque identiques pour les voies de synthèse (a) et (c) proches de 35 % - 41 % et nettement supérieur pour la voie de synthèse (b) dont le rendement atteignait plus de 70 %.

Tout d'abord, l'efficacité de la voie de synthèse (a), à savoir l'aminolyse d'un ester par un procédé doux, a été évaluée en raison de sa simplicité de mise en œuvre puisqu'elle se réalise en une seule étape et ne requiert qu'un apport de chaleur (réaction de thermolyse).

Tout simplement, le protocole opératoire de la voie de synthèse (a) impliquait l'addition de benzoate de méthyle (1.00 g, 7.35 mmoles) et de propylamine (1.30 g, 0.0220 moles) dans du CH₂Cl₂ (4 ml) chauffé à reflux dans un bicol surmonté d'un tube réfrigérant et placé sous agitation et sous argon. Le mélange réactionnel est, ainsi,

³⁰⁸ Y. Wu, X.-P. Shen, C.-Y. Duan, Y.-J. Liu, Z. Xu, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5749-5752.

³⁰⁹ S. M. Putis, V. Y. Zubarev, V. S. Poplavskii, V. A. Ostrovskii, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2001**, 37, 698-701.

³¹⁰ P. Lan, D. Berta, J. A. Poro Jr, M. S. South, J. J. Parlow, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9678-9686.

³¹¹ L. Perreux, A. Loupy, M. Delmotte, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 2185-2189.

³¹² C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10827-10852.

³¹³ H. Zhou, H. Dang, J.-H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13774-13775.

³¹⁴ C.-O. Abrahamsson, U. Ellervik, J. Eriksson-Bajtner, M. Jacobsson, K. Mani, *Carbohydr. Res.*, **2008**, 343, 1473-1477.

³¹⁵ R. P. Megens, T. A. van den Berg, A. Dowine de Bruijn, B. L. Feringa, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1723-1733.

³¹⁶ M. Calderón, M. I. Velasco, M. C. Strumia, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, M. R. Rojas, A. E. Sáez, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 336, 462-469.

³¹⁷ V. Haridas, Y. K. Sharma, S. Naik, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 10, 1570-1577.

³¹⁸ M. C. Pirrung, S. Ghorai, T. R. Ibarra-Rivera, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 4110-4117.

³¹⁹ J. Cui, X. Lu, A. Liu, X. Wan, Q. Zhou, *Macromolecules*, **2009**, 42, 7678-7688.

³²⁰ S. J. Kirincich, J. Xiang, N. Green, S. Tam, H. Y. Yang, J. Shim, M. W. H. Shen, J. D. Clark, J. C. McKew, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 4383-4405.

³²¹ W. Kemnitzer, N. Sirisoma, B. Nguyen, S. Jiang, S. Kasibhatla, C. Crogan-Grundy, B. Tseng, J. Drewe, S. X. Cai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19, 3045-3049.

³²² A. Dhami, M. F. Mahon, M. D. Lloyd, M. D. Threadgill, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4751-4765.

³²³ A. Krief, A. Kremer, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4772-4819.

³²⁴ S. V. Gonzalez, P. Carlsen, *Arkivoc*, **2011**, 9, 325-336.

³²⁵ A. N. Elder, N. M. Dangelo, S. C. Kim, N. R. Washburn, *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 2610-2616.

³²⁶ B. E. Krazinski, J. Radecki, H. Radecka, *Sensors*, **2011**, 11, 4030-4042.

maintenu à reflux durant 12h (réaction suivie par TLC AcOEt:Cyclohexane 30:70) puis la réaction est neutralisée par l'ajout d'H₂O (3 ml). La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 X 10 ml) et les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (3 X 10 ml), séchées sur MgSO₄, filtrées et rotavapées sous vide. Le solide recueilli est alors purifié sur colonne de silice (AcOEt:Cyclohexane 30:70, R_f = 0.33). Après purification, la *N*-propylbenzamide sous l'aspect d'un solide blanc est récupérée avec un rendement de 35 %.

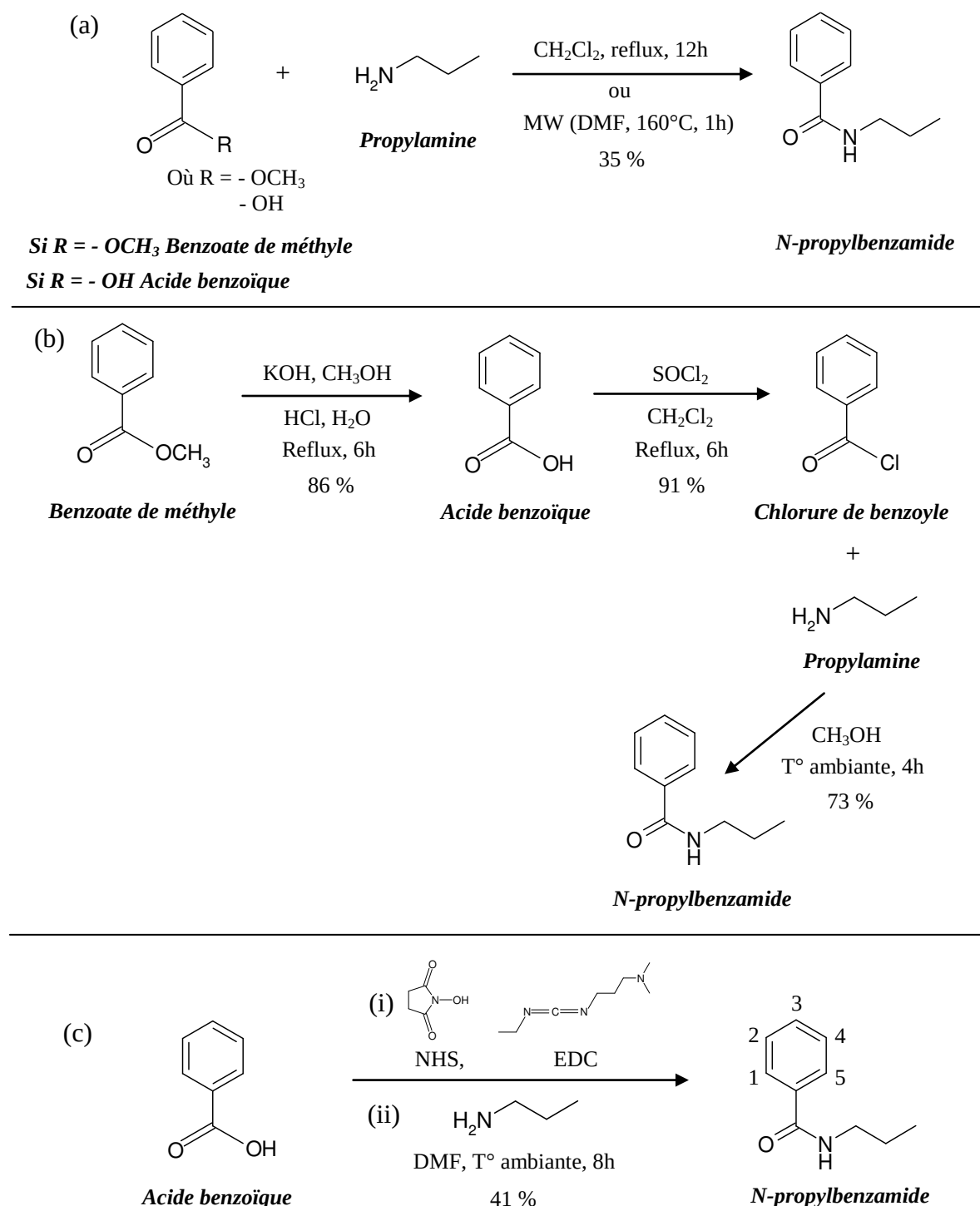


Figure 6.15 : Schéma des différentes voies de synthèse explorées pour la simulation de la réaction de greffage en phase homogène sur une molécule modèle.

Afin de prouver si oui ou non cette première voie de synthèse permettait effectivement l'obtention du produit souhaité, la *N*-propylbenzamide a été caractérisée par diverses techniques dont les informations spectrales sont détaillées ci-dessous.

Caractérisation de la *N*-propylbenzamide

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0.97 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 1.61 (m (h), 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3.39 (q, 2H, $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 6.26 (s, 1H, -NH-), 7.40 (t, 2H, H_2 , H_4), 7.47 (t, 1H, H_3), 7.75 (d, 2H, H_1 , H_5). RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.53 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 23.02 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 41.84 ($\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 126.92, 128.60, 131.37, 134.97 ($\text{C}_{\text{aromatiques}}$ du noyau benzyle), 167.66 (-C(=O)-NH-). IR (solide, KBr) (cm^{-1}) : 3303 (élongation N-H), 3085-3031 (élongations C-H aromatique du noyau benzyle), 3057 et 3031 (élongations C-H de l'ester), 2964 (ν_{as} C-H du CH_3), 2934 (ν_{as} C-H des CH_2), 2872 (ν_{s} C-H du CH_3), 2801 (ν_{s} C-H des CH_2), 1663-1493 (élongation C=O, élongation C=C des cycles aromatiques de l'anthracène et déformation angulaire de la liaison N-H), 1448 (déformation angulaire δ_{s} C-H des CH_2), 1433 et 1425 (déformation angulaire asymétrique δ_{as} C-H du CH_3 et élongation C-N), 1385 (δ_{s} C-H du CH_3), 803-666 (balancement hors-plan de la liaison N-H, déformation C-H hors-plan du noyau benzyle et balancement C-H des CH_2). GC-EI-MS : 13.9 min (100 %) ($T^\circ_{\text{initiale}}$ du four 40°C , T° du détecteur 220°C , vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z) : 163.24 (ion moléculaire (M^+)), 134.16 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{-CH}_2)$), 105.12 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})$), 77.09 ($\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-C(=O)})$).

Toutes les informations collectées via les différentes techniques de caractérisation utilisées confirment la réussite de la synthèse de la *N*-propylbenzamide. D'ores et déjà, soulignons que seules les caractéristiques spectrales du produit final, la *N*-propylbenzamide, sont présentées.

En effet, les pics de résonance détectés par RMN ^1H et ^{13}C accompagnés de leur déplacement chimique respectif attestent de la présence de nombreux protons et carbones figurants dans la structure moléculaire de la *N*-propylbenzamide. Peuvent être cités les protons et carbones aromatiques du noyau benzyle, les protons et carbones de la chaîne propyle mais surtout le proton et le carbone du groupement fonctionnel amide. Via la spectroscopie infrarouge, les fréquences de vibrations des liaisons N-H, de la liaison C-N et C-H des CH_2 , du CH_3 et des aromatiques pour ne citer qu'elles ont pu être identifiées. Par spectrométrie de masse, le pic attribué à l'ion moléculaire de la *N*-propylbenzamide

ainsi que d'autres pics correspondant à la défragmentation de ce dit ion moléculaire ont pu être notés.

Afin d'augmenter le rendement et de diminuer le temps de cette réaction d'aminolyse de l'ester (réaction de thermolyse), la réaction a également été effectuée dans un tube scellé et placé sous micro-ondes dans différentes conditions (modification du temps de réaction (de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes), du solvant de réaction (DMF, CH_3CN) et de la température, du nombre d'équivalents de proylamine ajoutée, ajout d'un catalyseur (CH_3COOH)). Néanmoins, les rendements issus de cette nouvelle synthèse étaient proches de celui obtenu par réaction dans un ballon de réaction traditionnel.

Suite au faible rendement affiché par la première voie de synthèse (a) considérée, une seconde voie (b) a été sélectionnée et qui consistait, dans un premier temps, à préparer l'acide benzoïque par traitement du benzoate de méthyle en présence d'hydroxyde de potassium solide menant ainsi à la formation du sel de l'acide lequel est ensuite neutralisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 M) pour donner l'acide benzoïque. Ensuite, l'acide benzoïque est transformé en chlorure de benzoyle par utilisation de chlorure de thionyle. Finalement, la *N*-propylbenzamide a pu être obtenue par réaction de la propylamine sur le chlorure de benzoyle avec un rendement de l'ordre de $\sim 70\%$. Bien que cette voie de synthèse soit plus contraignante étant donné qu'elle nécessitait la synthèse de deux intermédiaires réactionnels, le rendement obtenu via cette voie est clairement supérieur à la première voie de synthèse imaginée.

Pratiquement, du benzoate de méthyle (0.0500 g, $3.67 \cdot 10^{-4}$ moles) et de l'hydroxyde de potassium solide (0.0230 g, $4.04 \cdot 10^{-4}$ moles) sont ajoutés dans du CH_3OH (3 ml) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation à reflux pendant 6h. S'ensuit l'addition d' H_2O (1 ml) à température ambiante pour dissoudre le solide formé et la solution résultante est acidifiée à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (2 M), résultant en la formation d'un précipité blanc. Le solide ainsi formé est filtré et lavé successivement à l' H_2O et au CH_2Cl_2 pour donner l'acide benzoïque (solide blanc) avec un rendement de 86 %. Ensuite, l'acide benzoïque (0.0500 g, 1.23 mmol) est dissous dans du CH_2Cl_2 (5 ml) auquel est ajouté sous un bain de glace à 0°C goutte à goutte via une seringue du chlorure de thionyle (0.349 g, 2.93 mmol). Après addition, le mélange

réactionnel est chauffé à reflux durant 6h (réaction suivie par TLC AcOEt:Cyclohexane 35:65). Ensuite, l'excès de SOCl_2 est évaporé sous pression réduite et le produit brut obtenu est utilisé sans aucune autre purification pour la dernière étape. Le chlorure de benzoyle (0.0500 g, $3.56 \cdot 10^{-4}$ moles), ainsi, préparé est mis en présence de propylamine (0.0274 g, $4.63 \cdot 10^{-4}$ moles) et de NEt_3 (0.0720 g, $7.12 \cdot 10^{-4}$ moles) dans du CH_3OH (3 ml) et le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4h (réaction suivie par TLC AcOEt:Cyclohexane 30:70). Finalement, la réaction est neutralisée par l'ajout d' H_2O (3 ml) et la phase aqueuse est extraite au CH_2Cl_2 (3 X 5 ml) et les phases organiques sont réunies, lavées à l' HCl 10 % (solution aqueuse) (5 ml), à l'eau (5 ml), ensuite, avec une solution aqueuse de Na_2CO_3 (5 ml) et, finalement, à nouveau, à l'eau (5 ml). La phase organique est finalement séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée sous pression réduite. Le solide recueilli est alors purifié sur colonne de silice (AcOEt:Cyclohexane 30:70, $R_f = 0.33$) pour donner la *N*-propylbenzamide avec un rendement de 73 %.

Pour se donner un maximum de chances de réussite pour le greffage du fluoroionophore sur le support notamment en termes de rendement et de procédé de synthèse relativement doux pour éviter toute détérioration du matériau ou encore de la molécule sonde, une dernière voie de synthèse a été retenue. Celle-ci supposait le passage par un intermédiaire réactionnel obtenu par réaction entre l'acide benzoïque, le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) et la *N*-hydroxysuccinimide (NHS). Ensuite, est additionné la propylamine sur cet intermédiaire pour, former, *in fine* La *N*-propylbenzamide.

Typiquement, dans un bicol placé sous atmosphère inerte et à température ambiante, sont ajoutés dans du DMF (5 ml) l'acide benzoïque (0.0500 g, $4.09 \cdot 10^{-4}$ moles), le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) (0.0930 g, $4.86 \cdot 10^{-4}$ moles) et la *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (0.0920 g, $7.98 \cdot 10^{-4}$ moles). Après 2h de réaction, la propylamine (0.0310 g, $5.20 \cdot 10^{-4}$ moles) est additionnée et le ballon réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante durant 6h (réaction suivie par TLC AcOEt:Cyclohexane 30:70). Le produit brut est traité avec de l' H_2O (10 ml) et la phase aqueuse est extraite avec de l'AcOEt (3 X 10 ml). Les phases organiques sont réunies, lavées avec de l' H_2O (3 X 10 ml), séchées sur MgSO_4 , filtrées et évaporées sous pression réduite. Comme précédemment, la *N*-propylbenzamide (solide blanc) a été recueillie avec

un rendement de 41 % après purification sur colonne de silice (AcOEt:Cyclohexane 30:70, $R_f = 0.33$).

Cette base de données dégagées de la simulation et de l'optimisation de la réaction de greffage en phase homogène de la molécule sonde fluorescente sur le support mésoporeux SBA-15 fonctionnalisé laissait présager le meilleur. À présent, il ne nous restait donc plus qu'à simuler cette réaction de greffage en phase homogène via une des trois voies de synthèse explorées et, ensuite, la reproduire en phase hétérogène sur le matériau mésoporeux SBA-15 modifié en surface par des groupements aminopropyles. Mais, malheureusement, il n'en fut rien puisqu'aucune des trois voies de synthèse ayant abouti avec succès sur la molécule dite « modèle » n'a permis l'obtention du dérivé « amidé » issu du fluoroionophore **18** en phase homogène. Il va, donc de soi, que la molécule sonde n'a pu être greffée de manière covalente sur le support pour les raisons invoquées.

Malgré plusieurs tentatives et l'apport de quelques modifications des conditions aux protocoles opératoires préalablement établis qui sont restées vaines faute de temps, le fluoroionophore « amidé » n'a, dès lors, jamais pu être obtenu. Toutefois, le sel de l'acide et l'acide (obtenu par neutralisation du sel de l'acide à l'aide d'acide chlorhydrique) ont semble-t-il été synthétisés (via la voie de synthèse (b)) sur base de la prise de TLC du milieu réactionnel mais il n'a pu mener au produit final. De fait, un sel d'acide ne migre pas en chromatographie sur couche mince de silice, il reste « scotché » sur la ligne de base.

6.6. Conclusions

Au terme de ce large chapitre, trois techniques d'immobilisation ont été retenues afin d'immobiliser la molécule sonde fluorescente **18** dans des matériaux mésoporeux du type SBA-15 non-fonctionnalisés et fonctionnalisés par des chaînes aminopropyles mais encore dans une matrice SBA-16 non-fonctionnalisée pour obtenir, *in fine*, différents nanosenseurs fluorescents pour le dosage des ions Hg^{2+} .

De par sa simplicité de mise en pratique, la méthode d'imprégnation directe a été envisagée pour la conception de nanosenseurs fluorescents. Au cours de cette étude réalisée dans un premier temps sur un matériau SBA-15 non-fonctionnalisé, divers

paramètres capables d'influencer l'efficacité de l'immobilisation et donc les performances d'un nanosenseur ont été investigués et sont l'effet du solvant et du temps d'imprégnation, la concentration en molécules sondes introduites dans le milieu réactionnel et la taille de pores du matériau mésoporeux.

L'étude conjointe de l'effet du solvant et du temps d'imprégnation sur la quantité de molécules immobilisées dans le support poreux a permis d'établir que le solvant d'imprégnation le plus approprié était le dichlorométhane puisqu'il favorisait le taux de chargement en molécules au sein de la matrice mésoporeuse SBA-15. Le temps d'imprégnation s'est également révélé être un paramètre pouvant moduler la quantité de molécules incorporées dans le support. En particulier, les pourcentages d'immobilisation de molécules pour des temps d'imprégnation relativement courts, entre 1h et 3h, étaient supérieurs à ceux mesurés pour des temps plus conséquents, 6h et 15h. Une concentration en molécules sondes introduites dans le milieu réactionnel plus importante menait, quant à elle, à un taux de chargement en molécules plus élevé. Enfin, une quantité de molécules plus conséquente a pu être incorporée dans le matériau SBA-15 présentant une taille de pore plus grande que son homologue.

La seconde méthode d'immobilisation, à savoir la sédimentation, n'a pour sa part pas fourni les résultats escomptés. En effet, les nanosenseurs issus de cette technique souffraient d'un manque d'homogénéité des molécules fluorescentes sur les surfaces internes et externes du matériau SBA-15 non-fonctionnalisé.

De ce fait et après optimisation des conditions opératoires, l'immobilisation à grande échelle de la molécule fluorescente **18** a été réalisée à travers la méthode d'imprégnation dans deux matrices mésoporeuses SBA-15 non-fonctionnalisées et fonctionnalisées et caractérisées par des tailles de pores différentes. A ce stade-ci, il est difficile de dire si la modification de la surface par des groupements aminopropyles permet ou non un renforcement du taux de chargement en molécules dans le support fonctionnalisé par rapport à son homologue non-fonctionnalisé. De fait, pour un des matériaux SBA-15 fonctionnalisé, celui à plus petit diamètre poreux, une légère augmentation de la quantité de molécules immobilisées a été remarquée mais pour le second à plus grande taille de pores ce ne fut pas le cas. En définitive, il se pourrait que les interactions entre la molécule fluorescente et les groupements fonctionnels greffés sur la surface du matériau soient accrues dans certains cas, et dans d'autres pas, tout dépendrait des propriétés texturales comme la taille de pores du support ou encore de la quantité et de la dispersion des chaînes

aminopropyles greffées sur les surfaces du support poreux. Avant de confirmer ou de réfuter ces propos, des études complémentaires se révèlent être indispensables.

En parallèle et dans l'optique d'étudier l'influence de la mésophase du matériau mésoporeux sur les performances des nanosenseurs, une immobilisation à grande échelle par imprégnation directe de la molécule fluorescente **18** a aussi été menée dans un matériau du type SBA-16. Les résultats issus de cette étude sont plutôt mitigés, en ce sens, que dans un cas un renforcement de la quantité de molécules immobilisées a été noté par rapport à une matrice SBA-15 et, dans l'autre cas, les taux de chargement mesurés étaient quasiment identiques. En conséquence, à ce niveau-ci, il est assez compliqué de se prononcer à propos de l'influence de la mésophase sur l'efficacité du procédé d'imprégnation

Les aptitudes des nanosenseurs issus du procédé d'immobilisation par imprégnation directe à grande échelle des matériaux SBA-15 non-fonctionnalisés ou fonctionnalisés et SBA-16 ont été évaluées.

Hormis un taux de fuite important des molécules hors du support poreux, les nanosenseurs développés se sont montrés plutôt efficaces puisqu'ils témoignent d'une excellente sensibilité envers les ions Hg^{2+} à savoir qu'ils sont capables de détecter ces ions dans l'eau dans une large gamme de concentrations allant de $1 \cdot 10^{-7}$ M (20 ppb) voire même en-dessous de cette valeur à $1 \cdot 10^{-4}$ M (20059 ppb). À cela s'ajoute des temps de réponse relativement courts (après seulement 2 minutes un signal de fluorescence est déjà observée et atteint une valeur maximale (tous les ions étant complexés) après des temps allant de ~ 10 à ~ 20 minutes tout dépend du nanosenseur considéré) qui sont fonctions de la diffusion des ions Hg^{2+} dans le réseau poreux et de la probabilité de rencontre molécule/ion pour former le complexe. Au cours de cette étude, nous avons pu constater que des facteurs comme la quantité de molécules sondes immobilisées et la répartition de celles-ci sur les surfaces de la matrice silicée, la structure mais encore la morphologie pouvaient influencer la rapidité de réponse du nanosenseur. Par contre, l'influence de la taille de pores n'a pas pu être mise en évidence.

Quant à la fonctionnalisation de matrices SBA-15 par des chaînes aminopropyles, elle a eu pour principaux effets, d'une part, de réduire légèrement le taux de fuite des molécules hors du support du fait d'une meilleure interaction molécule/support et, d'autre

part, de diminuer le temps de réponse du nanosenseur. Cette dernière observation pourrait être reliée à une diminution de la taille de pores suite à la présence de chaînes aminopropyles, ce qui aurait pour résultat de drainer efficacement la solution d'ions Hg^{2+} dans le réseau poreux et d'augmenter les probabilités de rencontre fluoroionophore/ion Hg^{2+} .

Finalement, il a été également démontré que le taux de chargement en molécules sondes fluorescentes pouvait altérer l'efficacité du nanosenseur. De fait, lorsque la quantité de molécules piégées devient trop importante, la formation d'agrégats est favorisée lesquels vont *in fine* modifier la sensibilité du système de détection puisque les molécules agrégées vont répondre en partie par un quenching de fluorescence (mais elles pourraient tout aussi bien répondre par une augmentation de fluorescence).

Afin de pallier aux problèmes rencontrés et de réduire à néant dans le meilleur des cas ce taux de fuite, l'immobilisation de la molécule fluorescente par greffage covalent a été entreprise sur des matériaux SBA-15 préalablement fonctionnalisés par des chaînes aminopropyles. Malheureusement, pour les raisons invoquées dans ce chapitre, la réaction de greffage de la molécule sonde sur le support poreux n'a pu être menée avec succès en phase hétérogène. Même si les nanosenseurs issus du procédé d'imprégnation directe se sont révélés plutôt performants en termes de gammes de détection des ions Hg^{2+} et rapidité de réponse, il apparaît évident qu'un greffage covalent de la molécule fluorescente sur le support devra être envisagé si on souhaite potentiellement réutiliser à terme le nanosenseur fluorescent. De fait, à ce stade-ci, seul un usage unique de ces nanosenseurs pourrait être considéré.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

7.1. Conclusions

De par leurs propriétés alléchantes, nombreux sont les métaux qui occupent une place importante dans le secteur industriel. Si à l'époque l'homme ignorait les dangers liés à certains métaux, en particulier, le mercure, il en a de nos jours pris pleinement conscience. L'emploi démesuré de ce métal extrêmement toxique dans un large domaine d'applications a eu pour contre-coup d'accentuer la concentration en produits mercuriels dans l'environnement entraînant un véritable danger pour la santé humaine. De ce fait, la mise au point d'un système analytique à la fois sensible et sélectif, peu coûteux, potentiellement réutilisable et facile à mettre en œuvre afin de permettre un suivi en temps réel de la concentration en ions Hg^{2+} et réduire au maximum les conséquences dévastatrices dans l'environnement s'érige, actuellement, comme l'un des défis majeurs. Il est vrai que les outils analytiques déjà développés se révèlent être insuffisants pour répondre à tous ces critères.

Dans cette optique et du fait de cette demande croissante en moyens d'analyse performants, cette thèse de doctorat avait pour finalité le développement d'une méthode de détection innovante et prometteuse pour la détection et le dosage des ions Hg^{2+} , à savoir la conception de nanosenseurs fluorescents hautement sensibles et sélectifs à base de matrices silicées mésoporeuses hautement structurées pour le dosage des ions Hg^{2+} . Le défi à relever s'avérait de grande importance étant donné qu'il est d'une part, difficile d'imaginer et synthétiser des molécules hautement sensibles et sélectives qui répondent par l'émission d'un signal (optique, électronique, ...) après leur complexation avec l'ion métallique et, d'autre part, de confiner ces molécules dans un système nanométrique tout en préservant une sensibilité ainsi qu'une sélectivité maximales. Afin de mener à bien ce projet de recherche, la stratégie scientifique envisagée était la suivante : 1) Choix, synthèse et modifications structurales de divers fluoroionophores proposés potentiellement capables de doser les ions Hg^{2+} , 2) Synthèse de matrices silicées mésoporeuses aux tailles de pores ajustables et compatibles avec la molécule sonde fluorescente à encapsuler, 3) Immobilisation de la molécule fluorescente la plus efficace, notamment en termes de sensibilité et sélectivité, pour la détection des ions Hg^{2+} au sein de matériaux silicés mésoporeux non-fonctionnalisés et fonctionnalisés via deux méthodes qui sont l'imprégnation directe ou encore le greffage covalent sur les supports au préalable modifiés

en surface et 4) Evaluation des performances des nanosenseurs ainsi conçus en vue de doser les ions Hg^{2+} .

Le choix et la synthèse de nouvelles molécules sondes fluorescentes du type fluoroionophore II apparaissait au menu de ce travail comme étant la première étape primordiale pour mener à bien ce travail. Ces molécules sondes fluorescentes, entre parenthèses pour la plupart jamais synthétisées à notre connaissance, devaient afficher une excellente sensibilité et sélectivité envers l'analyte à doser, soit l'ion Hg^{2+} et répondre rapidement par d'intenses variations d'émission (une augmentation ou diminution significative) de fluorescence lors de la complexation des ions Hg^{2+} . Dès lors, un travail d'optimisation de la structure moléculaire de la molécule sonde fluorescente s'est confirmé être fondamental en vue d'accroître l'interaction entre l'ion et le site de reconnaissance de la molécule fluorescente mais également pour satisfaire aux conditions d'immobilisation de la molécule sonde sur le support poreux. Pour ce faire, des modifications structurales ont été apportées tant à la partie chélatante (ionophore) qu'à la partie fluorescente (fluorophore). Le soufre mais encore le sélénium ont été sélectionnés en tant qu'atomes complexants à l'ion Hg^{2+} au sein de la structure de l'ionophore et l'anthracène comme fluorophore. Au cours de cette première partie de travaux très enrichissants et attrayants, il a été établi que tant la modification structurale de l'ionophore, en particulier, des atomes complexants que du fluorophore pouvait jouer un rôle très important et remarquable pour le design d'un fluoroionophore hautement sensible et sélectif à l'ion Hg^{2+} .

Ainsi, le greffage d'un substituant tel qu'un atome de brome ou encore un groupement du type ester méthylique sur l'anthracène, c'est-à-dire, le fluorophore, a permis de renforcer la sensibilité voire même la sélectivité envers l'ion Hg^{2+} . Concernant la partie chélatante (ionophore), l'utilisation du soufre en tant qu'atome complexant à l'ion Hg^{2+} n'a pas tenu toutes ses promesses. De fait, les molécules sondes fluorescentes construites avec un ionophore soufré ont manifesté une plus grande affinité (sensibilité et sélectivité) pour les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} qui, par ailleurs, sont très souvent rapportés comme étant des ions compétiteurs à l'ion Hg^{2+} . Ceci expliquant pourquoi le soufre présentait une bonne sensibilité pour ces ions. Par conséquent, il va de soi que ces molécules fluorescentes pourraient être utilisées pour détecter et doser sensiblement et sélectivement les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} . De ce fait, un ionophore sélénié (très peu exploré et trop souvent négligé) a été envisagé et s'est montré très prometteur afin d'accroître la sensibilité voire sélectivité de la molécule sonde envers l'ion Hg^{2+} . En définitive, le couplage d'un

fluorophore modifié basé sur l'anthracène à une entité chélatante sélénée du type ionophore podand a mené à la synthèse de molécules sondes fluorescentes très performantes. En termes d'efficacité, la molécule fluorescente **18** dont la structure moléculaire impliquait un ionophore séléné lié à l'anthracène, lui-même, substitué par un groupement fonctionnel du type ester méthylique, se distingue des autres puisqu'elle se caractérise par une incroyable sensibilité et sélectivité pour l'ion Hg^{2+} , un temps de réponse très court et une excellente photostabilité. Par contre, à ce stade-ci, il est encore trop tôt pour valider le mode de liaison établi pour le complexe fluoroionophore **18**/ion Hg^{2+} bien que les premiers tests pencheraient vers un mode de stœchiométrie 1:1.

Après synthèse et évaluation des performances des fluoroionophores imaginés dans le cadre de ce travail, la deuxième étape nous emmenait vers la synthèse, la caractérisation et pour certains la fonctionnalisation de matériaux silicés mésoporeux comme les CMI-1, SBA-15 et SBA-16. Pour entreprendre une étude de l'influence de la taille de pores sur le taux de chargement en molécules sondes et en agent fonctionnalisant (dans le cas des matériaux fonctionnalisés) ainsi que sur le temps de réponse des nanosenseurs (lequel devrait dépendre fortement de la diffusion des ions Hg^{2+} dans les canaux et de la probabilité de rencontre molécule/ion Hg^{2+} pour la formation du complexe), les modulations de la taille de pores, de la structure ou encore de la morphologie s'avéraient nécessaires.

Dans un premier temps, des matrices mésoporeuses CMI-1 caractérisées par des tailles de pores différentes ont été obtenues par variation du pH de la solution micellaire. La modification de ce paramètre de synthèse a également provoqué un changement de morphologie des particules de silice. Cependant, les synthèses de matériaux CMI-1 à grande échelle (~ 10 g) se sont révélées peu reproductibles et laborieuses notamment pour l'obtention d'une structure hexagonale parfaite des pores. Pour cette raison, la synthèse de matériaux SBA-15 a été entreprise et les résultats issus de ces synthèses se sont montrés plus que convaincants puisque les protocoles de synthèse à grande échelle étaient extrêmement reproductibles mais surtout que les matériaux préparés présentaient toutes les caractéristiques requises, en particulier, une organisation de la structure du matériau parfaite et des surfaces spécifiques et volume poreux très importants. Lors de ces synthèses, diverses matrices SBA-15 hautement organisées et caractérisées par des tailles de pores différentes ont été obtenues par la variation du temps et de la température du

traitement hydrothermal. En parallèle, deux matériaux SBA-15 caractérisés par deux tailles de pores différentes ont été fonctionnalisés par greffage de chaînes aminopropyles sur la surface via la méthode post-synthèse. Au cours de cette réalisation, une étude de l'influence de la quantité de chaînes aminopropyles fixées sur la surface sur les performances des nanosenseurs a été réalisée. Issus des manipulations, les résultats collectés ont montré que la fonctionnalisation n'induisait, d'une part, aucune modification de la morphologie des particules de silice et, d'autre part, que la structure hexagonale formée par l'agencement des mésopores était bel et bien préservée. Qui plus est l'étude réalisée sur l'influence de la quantité d'agent fonctionnalisant ajouté a fait ressortir l'existence d'une quantité maximale de chaînes aminopropyles pouvant être greffées sur les surfaces du support poreux. De cette étude, il en ressort également que tant le diamètre poreux que le nombre de silanols disponibles et accessibles sur les surfaces pourraient s'avérer être des facteurs influençant et limitant l'efficacité du procédé de fonctionnalisation.

En réalité, ce procédé de fonctionnalisation avait pour objectif, d'une part, de procéder à la fonctionnalisation de la surface des supports SBA-15 afin de favoriser les interactions entre le matériau faisant office de support et la molécule sonde à l'ion Hg^{2+} ou encore mieux de former un lien covalent entre le support et cette dite molécule.

Enfin, dans l'optique d'étudier l'influence de la mésophase « cristalline » du support poreux sur les performances, au niveau de la diffusion des espèces laquelle influence le temps de réponse, des nanosenseurs conçus, la synthèse de matériaux SBA-16 caractérisés par une phase cubique tridimensionnelle et non plus par une phase hexagonale bidimensionnelle propre aux CMI-1 et SBA-15 a été considérée et menée avec succès, à savoir que le support poreux exhibait les critères obligatoires.

Les supports poreux et le fluorinophore optimisé (**18** pour les raisons invoquées plus haut) pour la détection des ions Hg^{2+} , à présent synthétisés, la troisième étape de ce travail consistait à immobiliser cette molécule sonde fluorescente au sein des différents supports préparés pour aboutir *in fine* à l'obtention du nanosenseur fluorescent optimal pour le dosage des ions Hg^{2+} . Pour ce faire, trois techniques d'immobilisation ont été retenues afin de piéger la molécule sonde fluorescente dans les matériaux mésoporeux du type SBA-15 non-fonctionnalisés et fonctionnalisés par des chaînes aminopropyles mais

encore dans une matrice SBA-16 non-fonctionnalisée pour obtenir, *in fine*, différents nanosenseurs fluorescents pour le dosage des ions Hg^{2+} .

De par son extrême simplicité, la méthode d'imprégnation directe a été envisagée dans un premier temps pour la conception de nanosenseurs fluorescents. Au cours de cette étude réalisée d'abord sur un matériau SBA-15 non-fonctionnalisé, divers paramètres capables d'influencer l'efficacité de l'immobilisation et donc les performances d'un nanosenseur ont été investigués et étaient l'effet du solvant et du temps d'imprégnation, la concentration en molécules sondes introduites dans le milieu réactionnel et la taille de pores du matériau mésoporeux. L'étude conjointe de l'effet du solvant et du temps d'imprégnation sur la quantité de molécules immobilisées dans le support poreux a permis d'établir que le solvant d'imprégnation le plus approprié était le dichlorométhane puisqu'il favorisait le taux de chargement en molécules au sein de la matrice mésoporeuse SBA-15. Le temps d'imprégnation s'est également révélé être un paramètre pouvant moduler la quantité de molécules incorporées dans le support. Les pourcentages d'immobilisation de molécules pour des temps d'imprégnation relativement courts, entre 1h et 3h, étaient supérieurs à ceux mesurés pour des temps plus conséquents, 6h et 15h. Une concentration en molécules sondes introduites dans le milieu réactionnel plus importante menait, quant à elle, à un taux de chargement en molécules plus élevé. Enfin, une quantité de molécules plus abondante a pu être incorporée dans le matériau SBA-15 présentant une taille de pore plus grande que son homologue.

La seconde méthode d'immobilisation, à savoir la sédimentation qui est en quelque sorte une simple variante de l'imprégnation directe pratiquée dans un ballon de réaction traditionnel, n'a pour sa part pas fourni les résultats escomptés puisque les nanosenseurs issus de cette technique souffraient d'un manque d'homogénéité des molécules fluorescents sur les surfaces internes et externes du matériau SBA-15 non-fonctionnalisé.

De ce fait et après optimisation des conditions opératoires, l'immobilisation à grande échelle de la molécule fluorescente **18** a été réalisée à travers la méthode d'imprégnation dans deux matrices mésoporeuses SBA-15 non-fonctionnalisées et fonctionnalisées et caractérisées par des tailles de pores différentes. À ce stade-ci, il est difficile de dire si la modification de la surface par des groupements aminopropyles permet ou non un renforcement du taux de chargement en molécules dans le support fonctionnalisé

par rapport à son homologue non-fonctionnalisé. De fait, pour un des matériaux SBA-15 fonctionnalisés, celui à plus petit diamètre poreux, une légère augmentation de la quantité de molécules immobilisées a été remarquée mais pour le second à plus grande taille de pores ce ne fut pas le cas. En résumé, il se pourrait que les interactions entre la molécule sonde et les groupements fonctionnels greffés sur la surface du matériau soient accrues dans certains cas, et dans d'autres pas, tout dépendrait des propriétés texturales comme la taille de pores du support ou encore de la quantité et de la dispersion des chaînes aminopropyles greffées sur les surfaces du support poreux. Avant de confirmer ou de réfuter ces propos, des études complémentaires se révèlent être indispensables.

Entretemps et dans l'optique d'étudier l'influence de la mésophase du matériau mésoporeux sur les performances des nanosenseurs, une immobilisation à grande échelle par imprégnation directe de la molécule fluorescente **18** a aussi été menée dans un matériau du type SBA-16. Les résultats issus de cette étude sont plutôt mitigés, en ce sens, que dans un cas un renforcement de la quantité de molécules immobilisées a été noté par rapport à une matrice SBA-15 et, dans l'autre cas, les taux de chargement mesurés étaient quasiment identiques. En conséquence, à ce niveau-ci, il est assez compliqué de se prononcer à propos de l'influence de la mésophase sur l'efficacité du procédé d'imprégnation

Pour terminer, les nanosenseurs développés ont été testés au niveau de leurs aptitudes à détecter et doser sensiblement et rapidement les ions Hg^{2+} . En parallèle, une étude du taux de fuite des molécules hors du support après remise en suspension du système de détection dans le milieu d'analyse a été aussi entreprise.

Au terme de ces investigations, excepté un taux de fuite important des molécules hors du support poreux, les nanosenseurs issus de la méthode d'imprégnation directe se sont avérés plutôt efficaces et prometteurs puisqu'ils témoignaient d'une très bonne sensibilité envers les ions Hg^{2+} à savoir qu'ils étaient capables de détecter ces ions dans l'eau dans une large gamme de concentrations allant de $1 \cdot 10^{-7}$ M (20 ppb) voire même en-dessous de cette valeur à $1 \cdot 10^{-4}$ M (20059 ppb) avec des temps de réponse relativement courts. En effet, après seulement 2 minutes l'apparition d'un signal de fluorescence est déjà soulignée. Cependant, si l'on souhaite bénéficier d'un maximum de sensibilité du signal, autrement dit que le processus de complexation soit total, il faudra attendre ~ 10 à ~ 20 minutes tout dépend du nanosenseur considéré. La diffusion des ions Hg^{2+} dans le réseau

poreux et de la probabilité de rencontre molécule/ion pour former le complexe sont à l'origine de ce temps de réponse. À ce sujet, il a été remarqué que des paramètres tels que la quantité de molécules sondes immobilisées et la répartition de celles-ci sur les surfaces du support, la structure ou encore la morphologie pouvaient influencer la rapidité de réponse du nanosenseur. Par contre, l'influence de la taille de pores n'a pas pu être mise en évidence.

Le fait d'avoir fonctionnalisé les surfaces de matrices SBA-15 par des chaînes aminopropyles a eu pour principaux effets de diminuer légèrement le taux de fuite des molécules hors du support du fait d'une meilleure interaction molécule/support et de réduire le temps de réponse du nanosenseur. Cette dernière observation pourrait être reliée à une diminution de la taille de pores suite à la présence de chaînes aminopropyles, ce qui aurait pour conséquence de drainer efficacement la solution d'ions Hg^{2+} dans le réseau poreux et d'augmenter les probabilités de rencontre fluoroionophore/ion Hg^{2+} .

Pour terminer, le taux de chargement en molécules sondes fluorescentes au sein des nanosenseurs préparés par la méthode d'imprégnation directe s'est montré être un paramètre pouvant altérer l'efficacité du nanosenseur. Ainsi, lorsque la quantité de molécules piégées devient trop importante, la formation d'agrégats est favorisée lesquels ont pour résultat de modifier la sensibilité du système de détection puisque les molécules agrégées vont répondre en partie par un quenching de fluorescence (mais elles pourraient tout aussi bien répondre par une augmentation de fluorescence).

Bien que les nanosenseurs aisément préparés à partir du procédé d'imprégnation directe se sont révélés plutôt performants en termes de gammes de détection des ions Hg^{2+} et rapidité de réponse, il apparaît évident qu'un greffage covalent de la molécule sonde fluorescente sur le support devra être envisagé si on souhaite potentiellement réutiliser à terme le nanosenseur fluorescent. Dans l'état actuel des choses, seul un usage unique de ces nanosenseurs pourrait être considéré.

7.2. Perspectives

À l'issue de ce travail, bien que les résultats obtenus soient déjà très encourageants et très prometteurs, il subsiste quelques interrogations qui devront être levées et un certain nombre de perspectives prioritaires peuvent être dégagées.

Afin de pallier aux problèmes rencontrés comme la formation d'agrégats, une mauvaise dispersion des molécules au sein du support et de réduire à néant dans le meilleur des cas le taux de fuite noté lors de la remise en solution du nanosenseur dans le milieu d'analyse, l'immobilisation de la molécule sonde fluorescente par greffage covalent est essentiel. Pour ce faire, une optimisation de la réaction de greffage du fluoroionophore **18** sur le support mésoporeux au préalable fonctionnalisé devra être effectuée. Pour ce faire, cette réaction devra être optimisée, dans un premier temps, en phase homogène, et ensuite être appliquée en phase hétérogène. Dans cette même lignée, on pourrait également envisager une seconde méthode de greffage basée sur la synthèse d'OrMoSil (Organic Modified Silica) laquelle mène aussi à la formation d'un lien covalent (cette technique a été brièvement abordée au chapitre 6 point 6.1.4) entre le matériau et la molécule fluorescente. Pour rappel, le principe de cette méthode consisterait à venir greffer via un groupement fonctionnel adéquat la molécule fluorescente sur un précurseur de silice. Une fois l'OrMoSil synthétisé, celui-ci pourra ensuite réagir avec les silanols comme un procédé classique de fonctionnalisation post-synthèse et, ainsi, mener à la formation d'un lien covalent. Cette méthode de greffage innovante devrait permettre par rapport aux autres techniques une meilleure dispersion des molécules sondes sur les surfaces du support poreux (meilleure régiosélectivité). De fait, une répartition homogène des molécules sur les surfaces du support permettrait d'éviter toute formation d'agrégats, lesquels peuvent mener à un quenching de fluorescence, autrement dit à un manque de sensibilité.

L'obtention de nanosenseurs extrêmement stables, rapides, sensibles et sélectifs à l'ion mercurique devrait être rendue possible à travers ces méthodes d'immobilisation.

Avant de tirer des conclusions hâtives, d'autres études devront être effectuées telles que la mesure de constantes de complexation afin d'évaluer rigoureusement la sélectivité du fluoroionophore **18** ou encore la cristallisation du complexe afin de confirmer le mode de stœchiométrie du complexe fluoroionophore **18**/ Hg^{2+} . Les quelques tentatives de cristallisation du complexe formé entreprises sont restées vaines à ce jour.

Accessoirement, la détermination des rendements quantiques de fluorescence des fluoroionophores nouvellement synthétisés en l'absence et en présence d'ions Hg^{2+} pourrait être investiguée afin d'évaluer l'efficacité du transfert électronique photoinduit et, donc, du renforcement de l'intensité de fluorescence après complexation de l'ion Hg^{2+} pour chacune des molécules sondes fluorescentes.

Des simulations théoriques sur les différents fluoroionophores ont déjà été entreprises en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Théorique du Prof. Benoît Champagne. En effet, ces calculs théoriques pourraient se révéler très prometteurs du fait qu'ils permettent après optimisation des géométries des molécules de simuler leurs spectres d'absorption et d'émission respectifs. D'autre part, ces calculs permettront également de déterminer le nombre et le mode de stœchiométrie de chacun des fluoroionophores. À l'avenir si ces calculs s'avèrent fiables, on pourrait aussi imaginer déterminer les constantes de complexation de chaque molécule en présence des divers ions métalliques testés et ainsi prédire si oui ou non tel fluoroionophore sera sensible et sélectif envers tel ion métallique. Par ailleurs, les premiers résultats semblaient intéressants puisqu'ils permettaient la simulation de spectres d'absorption et d'émission de fluorescence dont les allures étaient identiques à ceux obtenus de manière empirique.

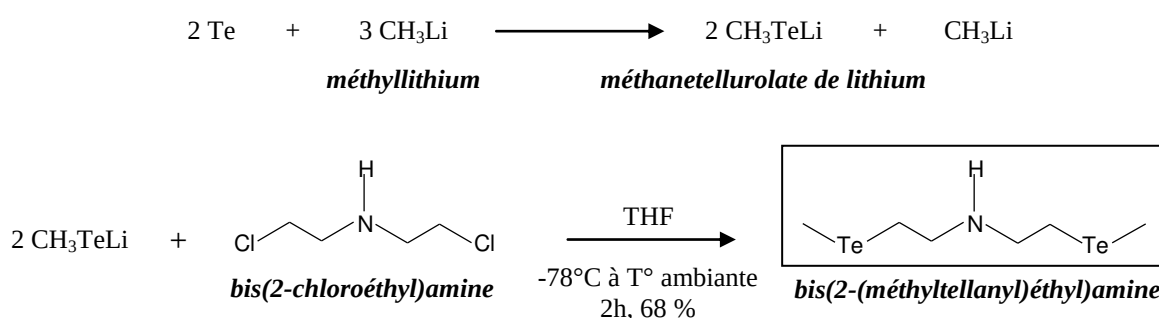
La régénération des nanosenseurs après utilisation pourrait faire l'objet d'une étude approfondie et intéressant dans le cas où l'on souhaiterait réutiliser le système de détection. Cette procédure de régénération devra être capable d'induire la décomplexation des ions mercuriques et, de ce fait là, régénérer le signal fluorescent après chaque mesure sans pour autant altérer l'intégrité de la molécule.

Un autre défi très intéressant à relever serait la mise au point d'un système portable où le nanosenseur déposé sur un substrat constituerait une optode (élément sensitif capable de générer un signal optique par modifications de ses propriétés photophysiques suite à la complexation d'ions mercuriques) que l'on couplerait à un transducteur afin de convertir le signal optique en un signal électrique. Dans cette optique, il serait peut-être opportun de considérer d'autres types de supports comme des quantum dots, des nanoparticules, des films minces ou voire même modifier la mise en forme du nanosenseur issu des matériaux mésoporeux puisque la forme du support conditionne la mise au point du système portable mais elle pourrait également affecter le temps de réponse.

En plus de pouvoir détecter et doser les ions Hg^{2+} dans l'environnement, plus précisément dans des milieux aqueux tels que des rivières, des lacs, des nappes phréatiques, ... on pourrait aussi entrevoir utiliser la molécule sonde fluorescente **18** à des fins biologiques voire (bio)médicales avec pour exemple la détection, le dosage et la localisation d'ions Hg^{2+} dans des cellules, dans la chair de poissons et autres espèces ou organismes.

Finalement, dans la perspective de renforcer encore un peu plus la sensibilité et sélectivité de la molécule sonde fluorescente **18**, on pourrait imaginer retravailler l'ionophore en un ionophore sélénié non plus podand mais de type éther-couronne ou encore remplacé les atomes de sélénium par du tellure dont le caractère mou est encore plus prononcé que le sélénium. Le fait de considérer le tellure en tant qu'atome complexant à l'ion Hg^{2+} serait totalement novateur puisqu'aucun travail de recherche sur le dosage de ces ions n'a envisagé le tellure.

À ce titre, la synthèse de la molécule à base de tellure a également été débutée dont le schéma de synthèse général est décrit Figure 7.1. À ce jour, seule la partie complexante a déjà pu être synthétisée avec succès.³²⁷ La réaction de couplage de l'ionophore sur un dérivé de l'anthracène n'a, quant à elle, pas abouti et nécessitera quelques optimisations.



³²⁷ E. G. Hope, T. Kemmitt, W. Levason, *Organometallics*, **1987**, 6, 207-208.

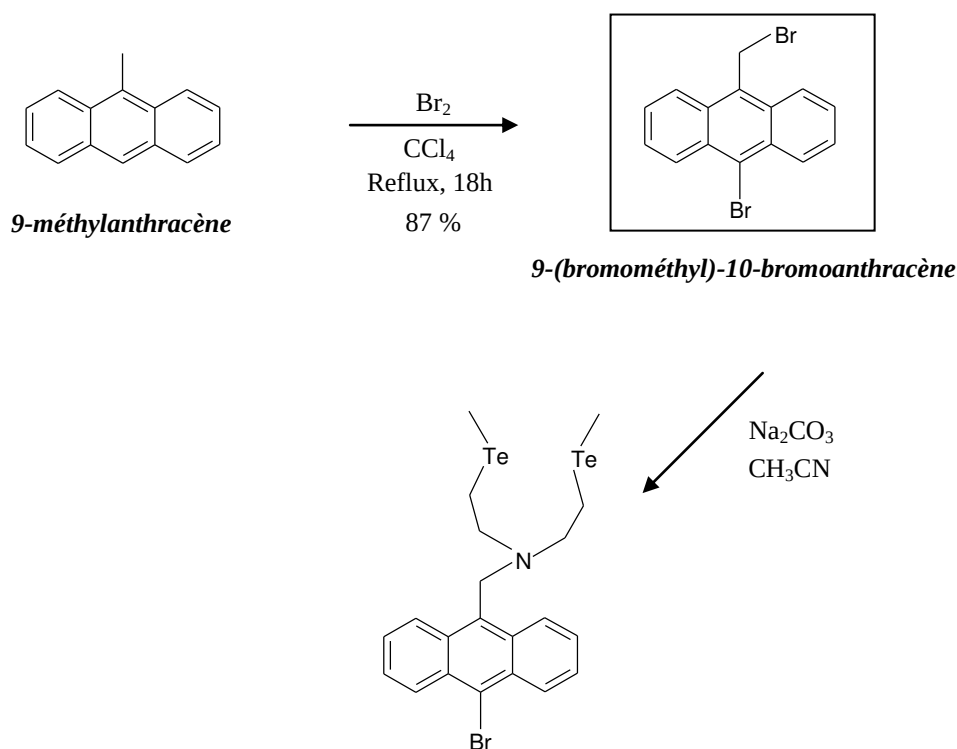


Figure 7.1 : Schéma de synthèse du fluoroionophore telluré.

Après purification sur colonne de gel de silice (Et₂O:EtOH 90:10, R_f = 0.4), la bis(2-(méthyltellanyl)éthyl)amine est isolée sous la forme d'un liquide huileux jaunâtre avec un rendement de 72 %. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1.67 (s, 1H, -NH-), 1.87 (s, 6H, CH₃-Te-), 2.76 (t, 4H, -CH₂-Te-), 2.92 (t, 4H, -CH₂-NH-). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : -22.36 (CH₃-Te-), 5.09 (-CH₂-Te-), 50.04 (-CH₂-NH-). IR (liquide) (cm⁻¹) : 3276 (élongation (ν) N-H), 2965 (ν_{as} C-H des CH₃), 2921 (ν_{as} C-H des CH₂), 2884 (ν_s C-H des CH₃), 2808 (ν_s C-H des CH₂), 1450 (déformation angulaire (δ_s) C-H des CH₂), 1414 (δ_{as} C-H des CH₃), 1374 (δ_s C-H des CH₃), 1111 (élongation C-N), 764 (balancement (ρ) N-H), 711 (ρ des CH₂). GC-EI-MS : 14.31 min (100 %), (T°_{initiale} du four 40°C, T° du détecteur 220°C, vitesse de chauffage 10°C/min), (m/z): 357.06 (ion moléculaire(M⁺)), 342.1 (CH₃-Te-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-Te), 173.08 (Te-CH₂-CH₂-NH), 143.02 (Te-CH₂), 56.13 (CH₂=CH-NH- CH₂), 41.76 (CH₂-N=CH₂).

Bibliographie

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre 1

- ¹ J. Riu, A. Maroto, F. X. Rius, *Talanta*, **2006**, 69, 288-301.
- ² P. A. Lieberzeit, F. L. Dickert, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387, 237-247.
- ³ V. K. Khanna, *Sens. Transducers*, **2009**, 103, 1-16.
- ⁴ O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 3859-3874.
- ⁵ S. Daunert, G. Barrett, J. S. Feliciano, R. S. Shetty, S. Shrestha, W. Smith-Spencer, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2705-2738.
- ⁶ Y. Lei, W. Chen, A. Mulchandani, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 568, 200-210.
- ⁷ H. Harms, M. C. Wells, J. Roelof van der Meer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, 70, 273-280.
- ⁸ G. A. Urban, *Meas. Sci. Technol.*, **2009**, 20, 1-18.
- ⁹ N. Verma, M. Singh, *BioMetals*, **2005**, 18, 121-129.
- ¹⁰ J.C. Pickup, Z.-L. Zhi, F. Khan, T. Saxl, D. J. S. Birch, *Diabetes Metab. Res. Rev.*, **2008**, 24, 604-610.
- ¹¹ S. Lee, J. H. Ryu, K. Park, A. Lee, S.-Y. Lee, I.-C. Youn, C.-H. Ahn, S. M. Yoon, S.-J. Myung, D. H. Moon, X. Chen, K. Choi, I. C. Kwon, K. Kim, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 4412-4416.
- ¹² T. Vo-Dinh, P. Kasili, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 382, 918-925.
- ¹³ C.-Y. Zhang, J. Hu, *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 1921-1927.
- ¹⁴ X. Wang, X. Lou, Y. Wang, Q. Guo, Z. Fang, X. Zhong, H. Mao, Q. Jin, L. Wu, H. Zhao, J. Zhao, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 1934-1940.
- ¹⁵ F. Patolsky, C. M. Lieber, *Mater. Today*, **2005**.
- ¹⁶ A. Lapresta-Fernandez, P. J. Cywinski, A. J. Moro, G. J. Mohr, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395, 1821-1830.
- ¹⁷ J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig, K. Kneipp, *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **2010**, 6, 214-226.
- ¹⁸ Le petit Larousse, Larousse, **2004**.
- ¹⁹ G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Sénat N°261, **2001**.

- ²⁰ M. Nendza, T. Herbst, C. Kussatz, A. Gies, *Chemosphere*, **1997**, 35, 1875-1885.
- ²¹ G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 801-824.
- ²² M. Vasak, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **2005**, 19, 13-17.
- ²³ M. Aschner, T. Syversen, D. O. Souza, J. B. T. Rocha, *Exp. Biol. Med.*, **2006**, 231, 1468-1473.
- ²⁴ W. Maret, *J. Chromatogr. B*, **2009**, 877, 3378-3383.
- ²⁵ W.-X. Wang, P. S. Rainbow, *Comp. Biochem. Physiol. Part C*, **2010**, 152, 1-8.
- ²⁶ Q. Wang, D. Kim, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, D. Timberlake, *Environ. Pollut.*, **2004**, 131, 323-336.
- ²⁷ E. M. Nolan, S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3443-3480.
- ²⁸ S. S. Sankar, R. Elangomathavan, S. Ramesh, G. Jagadeesan, *Rec. Res. Sci. Tech.*, **2009**, 1, 243-249.
- ²⁹ H. H. Harris, I. J. Pickering, G. N. George, *Science*, **2003**, 301, 1203.
- ³⁰ R. K. Mahajan, I. Kaur, T. S. Lobana, *Talanta*, **2003**, 59, 101-105.
- ³¹ J. F. Briat, M. Lebrun, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie / Life Sciences*, **1999**, 322, 43-54.
- ³² I. Onyido, A. R. Norris, E. Buncel, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5911-5929.
- ³³ S. S. Samipillai, R. Elangomathavan, S. Ramesh, G. Jagadeesan, *Rec. Res. Sci. Techn.*, **2009**, 1, 243-249.
- ³⁴ V. Chatziargyriou, S. Dailianis, *Toxicol. in Vitro*, **2010**, 24, 1363-1372.
- ³⁵ A. M. M. Essa, L. E. Macaskie, N. L. Brown, *Biochem. Soc. Trans.*, **2002**, 30, 672-674.
- ³⁶ N. L. Brown, Y.-C. Shih, C. Leang, K. J. Glendinning, J. L. Hobman, J. R. Wilson, *Biochem. Soc. Trans.*, **2002**, 30, 715-718.
- ³⁷ Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Evaluation mondiale du mercure, **2002**.
- ³⁸ J. A. Ternisien, La pollution par le mercure et ses dérivés, La documentation française : Paris, **1974**, Vol. 27.
- ³⁹ Métro, 02/05/2006.
- ⁴⁰ <http://www.nimd.go.jp/english/index.html>, page consultée le 26/07/2010.
- ⁴¹ <http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140673606679440/fulltext>, page consultée le 26/07/2010.

- ⁴² Toxicologie et pharmacologie médico-légales, P. Kintz, Éditions scientifiques et médicales Elsevier, Paris, **1998**.
- ⁴³ Le mercure en Amazonie. Rôle de l'homme et de l'environnement, risques sanitaires, J.-P. Carmouze, M. Lucotte, A. Boudou, IRD éditions, Paris, **2001**.
- ⁴⁴ La fièvre de l'or fait monter le mercure : menace en Amazonie, D. Larroque, Futura Sciences, 06/01/2005.
- ⁴⁵ I. Leray, B. Valeur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 24, 3525-3535.
- ⁴⁶ Risher, J. F. *Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects*; World Health Organization; Concise International Chemical Assessment Document 50; Geneva, 2003.
- ⁴⁷ R. Métivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2965-2973.
- ⁴⁸ Vers l'avenir, 27/01/2008.
- ⁴⁹ W. H. Chan, R. H. Yang, K. M. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 444, 261-269.
- ⁵⁰ A. S. Al-Kady, M. Gaber, M. M. Hussein, M. E.-Z. Ebeid, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 9474-9478.
- ⁵¹ J. Moreda-Piñeiro, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández, D. Prada-Rodríguez, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 460, 111-122.
- ⁵² S. R. Segade, J. F. Tyson, *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**, 58, 797-807.
- ⁵³ J. L. Capelo, C. Maduro, A. M. Mota, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, 19, 414-416.
- ⁵⁴ J. V. Cizdziel, S. Gerstenberger, *Talanta*, **2004**, 64, 918-921.
- ⁵⁵ R. J. Huang, Z. X. Zhuang, Y. Tai, R. F. Huang, X. R. Wang, F. S. C. Lee, *Talanta*, **2006**, 68, 728-734.
- ⁵⁶ Y. Cai, S. Monsalud, R. Jaffé, R. D. Jones, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 876, 147-155.
- ⁵⁷ M. S. Hosseini, H. Hashemi-Moghaddam, *Talanta*, **2005**, 70, 555-559.
- ⁵⁸ R. K. Mahajan, R. Kaur, I. Kaur, V. Sharma, M. Kumar, *Anal. Sci.*, **2004**, 20, 811-814.
- ⁵⁹ E. Curdova, L. Vavruskova, M. Suchanek, P. Baldrian, J. Gabriel, *Talanta*, **2004**, 62, 483-487.
- ⁶⁰ S. C. Hight, J. Chen, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 567, 160-172.
- ⁶¹ B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3-40.
- ⁶² Quantitative Analysis Laboratory : A New Approach Funded by the National Science Foundation.

- ⁶³ J. Kim, C. Vipulanandan, *Cem. Concr. Res.*, **2003**, 33, 621-627.
- ⁶⁴ C. A. Fierke, R. B. Thompson, *BioMetals*, **2001**, 14, 205-222.
- ⁶⁵ X.-H. Li, Z.-Q. Liu, F.-Y. Li, X.-F. Duan, C.-H. Huang, *Chin. J. Chem.*, **2007**, 25, 186-189.
- ⁶⁶ X. He, Y. Wang, K. Ling, *Talanta*, **2007**, 72, 747-754.
- ⁶⁷ R. Shunmugan, G. J. Gabriel, C. E. Smith, K. A. Aamer, G. N. Tew, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3904-3907.
- ⁶⁸ C.-J. Yu, W.-L. Tseng, *Langmuir*, **2008**, 24, 12717-12722.
- ⁶⁹ M. R. Knecht, M. Sethi, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 394, 33-46.
- ⁷⁰ X. Xu, J. Wang, K. Jiao, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 24, 3153-3158.
- ⁷¹ H. Li, Y. Bian, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 1-6.
- ⁷² Y. Wan, W. Niu, W. J. Behof, Y. Wang, P. Boyle, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4293-4297.
- ⁷³ Y. Wang, F. Yang, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 1994-1998.
- ⁷⁴ W.-C. Lin, C.-Y. Wu, Z.-H. Liu, C.-Y. Lin, Y.-P. Yen, *Talanta*, **2010**, 81, 1209-1215.
- ⁷⁵ R. Martinez, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3662-3667.
- ⁷⁶ P. D. Selid, H. Xu, E. M. Collins, M. S. Face-Collins, J. X. Zhao, *Sensors*, **2009**, 9, 5446-5459.
- ⁷⁷ B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck Université, Bruxelles, **2004**.
- ⁷⁸ D. Diamond, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1994**, 19, 149-166.
- ⁷⁹ L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 993-1017.
- ⁸⁰ K. Rurack, *Spectrochim. Acta Part A*, **2001**, 57, 2161-2195.
- ⁸¹ P. Jiang, Z. Guo, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 205-229.
- ⁸² B. S. V. de la Riva, J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 419, 33-40.
- ⁸³ A. Prasanna de Silva, H. Q. Nimal Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515-1566.
- ⁸⁴ M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 10211-10220.

- ⁸⁵ L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 59-83.
- ⁸⁶ K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 116-127.
- ⁸⁷ J. F. Callan, A. Prasanna de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8551-8588.
- ⁸⁸ T. Kálai, K. Hideg, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10352-10360.
- ⁸⁹ J. F. Zhang, J. S. Kim, *Anal. Sci.*, **2009**, 25, 1271-1281.
- ⁹⁰ K. Choi, S. H. Kim, J. Yoon, K.-H. Lee, R. A. Bartsch, J. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 8011-8015.
- ⁹¹ B. Valeur, I. Leray, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 765-774.
- ⁹² S. Patra, R. Lo, A. Chakraborty, R. Gunupuru, D. Maity, B. Ganguly, P. Paul, *Polyhedron*, **2013**, 50, 592-601.
- ⁹³ R. A. Bissell, A. Prasanna de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. Samankumara Sandanayake, *Top. Curr. Chem.*, **1993**, 168, 223-264.
- ⁹⁴ M. Sandor, F. Geistmann, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 388, 19-26.
- ⁹⁵ A. Prasanna de Silva, D. B. Fox, A. J. M. Huxley, T. S. Moody, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 41-57.
- ⁹⁶ H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, S. T. Young, R. J. Fraatz, J. K. Tusa, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 549-555.
- ⁹⁷ M. A. Clark, S. A. Hilderbrand, S. J. Lippard, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 7129-7131.
- ⁹⁸ A. Prasanna de Silva, T. S. Moody, G. D. Wright, *Analyst*, **2009**, 134, 2385-2393.
- ⁹⁹ F. Qian, C. Zhang, Y. Zhang, W. He, X. Gao, P. Hu, Z. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1460-1468.
- ¹⁰⁰ M. H. Lee, D. T. Quang, H. S. Jung, J. Yoon, C. H. Lee, J. S. Kim, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4242-4245.
- ¹⁰¹ H. Zhang, Q.-L. Wang, Y.-B. Jiang, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 3959-3962.
- ¹⁰² Z. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 549, 10-13.
- ¹⁰³ R. Martinez, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5869-5872.
- ¹⁰⁴ H. Sakamoto, J. Ishikawa, S. Nakao, H. Wada, *Chem. Commun.*, **2000**, 23, 2395-2396.
- ¹⁰⁵ K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 968-969.

- ¹⁰⁶ L. Prodi, C. Bargossi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Su, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, P. B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6769-6770.
- ¹⁰⁷ X. Guo, X. Qian, L. Jia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2272-2273.
- ¹⁰⁸ S.-Y. Moon, N. R. Cha, Y. H. Kim, S. K. Chang, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 181-183.
- ¹⁰⁹ S.-Y. Moon, N. J. Youn, S. M. Park, S. K. Chang, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2394-2397.
- ¹¹⁰ S.-M. Cheung, W.-H. Chan, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 8379-8383.
- ¹¹¹ X.-F. Yang, Y. Li, Q. Bai, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 584, 95-100.
- ¹¹² Y. Wan, W. Niu, W. J. Behof, Y. Wang, P. Boyle, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4293-4297.
- ¹¹³ E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14270-14271.
- ¹¹⁴ S. Yoon, A. E. Albers, A. P. Wong, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16030-16031.
- ¹¹⁵ Y.-K. Yang, K.-J. Yook, J. Tae, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16760-16761.
- ¹¹⁶ E. M. Nolan, M. E. Racine, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2742-2749.
- ¹¹⁷ W.-C. Lin, C.-Y. Wu, Z.-H. Liu, C.-Y. Lin, Y.-P. Yen, *Talanta*, **2010**, 81, 1209-1215.
- ¹¹⁸ R. Shunmugam, G. J. Gabriel, C. E. Smith, K. A. Aamer, G. N. Tew, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3904-3907.
- ¹¹⁹ J. Yoon, N. E. Ohler, D. H. Vance, W. D. Aumiller, A. W. Czarnik, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3845-3848.
- ¹²⁰ Z. Wu, Y. Zhang, J. S. Ma, G. Yang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3140-3142.
- ¹²¹ R. Martinez, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3662-3667.
- ¹²² W. H. Chan, R. H. Yang, K. M. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 444, 261-269.
- ¹²³ M. Shamsipur, M. Hosseini, K. Alizadeh, N. Alizadeh, A. Yari, C. Caltagirone, V. Lippolis, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 533, 17-24.
- ¹²⁴ C. Cano-Raya, M. D. Fernández-Ramos, J. Gómez-Sánchez, L. F. Capitán-Vallvey, *Sensor Actuat. B*, **2006**, 117, 135-142.
- ¹²⁵ A. Mills, A. Lepre, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 4653-4659.
- ¹²⁶ N. J. Van der Veen, S. Flink, M. A. Deij, R. J. M. Egberink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6112-6113.
- ¹²⁷ M. Arduini, S. Marcuz, M. Montolli, E. Rampazzo, F. Mancin, S. Gross, L. Armelao, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir*, **2005**, 21, 9314-9321.

- ¹²⁸ C.-C. Huang, H.-T. Chang, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 8332-8338.
- ¹²⁹ X. Xue, F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3244-3245.
- ¹³⁰ D. R. Larson, H. Ow, H. D. Vishwasrao, A. A. Heikal, U. Wiesner, W. W. Webb, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 2677-2684.
- ¹³¹ H. Li, Y. Bian, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 1-6.
- ¹³² Y.-R. Kim, R. K. Mahajan, J. S. Kim, H. Kim, *Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2, 292-295.
- ¹³³ Y. Wang, F. Yang, X. Yang, *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25, 1994-1998.
- ¹³⁴ N. Vasimalai, G. Sheeba, S. A. John, *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 213, 193-199.
- ¹³⁵ S. Liu, X. Qin, J. Tian, L. Wang, X. Sun, *Sensor Actuat. B*, **2012**, 171, 886-890.
- ¹³⁶ B. Liu, F. Zeng, S. Wu, J. Wang, F. Tang, *Microchim. Acta*, **2013**, 180, 845-853.
- ¹³⁷ M. Plaschke, R. Czolk, H. J. Ache, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 304, 107-113.
- ¹³⁸ C. K. S. Chung Chun Lam, T. D. Jickells, D. J. Richardson, D. A. Russell, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 5040-5045.
- ¹³⁹ M. Ayadim, J. L. Habib Jiwan, A. P. de Silva, J. P. Soumillion, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7039-7042.
- ¹⁴⁰ V. S.-Y. Lin, C.-Y. Lai, J. Huang, S.-A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11510-11511.
- ¹⁴¹ A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisshoff, R. Martinez-Manez, M. D. Marcos, P. Amoros, K. Hoffmann, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 184-200.
- ¹⁴² A. B. Descalzo, D. Jimenez, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltran, P. Amoros, M. V. Borrachero, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 966-969.
- ¹⁴³ V. S. Y. Lin, C. Y. Lai, J. G. Huang, S. A. Song, S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11510-11511.
- ¹⁴⁴ D. R. Radu, C. Y. Lai, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1640-1641.
- ¹⁴⁵ W. Göpel, *Microelectron. Eng.*, **1996**, 32, 75-110.

Chapitre 3

- ¹⁴⁶ M. Tanaka, M. Nakamura, T. Ikeda, K. Ikeda, H. Ando, Y. Shibutani, S. Yajima, K. Kimura, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7008-7012.

- ¹⁴⁷ S. Xu, W. Li, K.-C. Chen, *Chin. J. Chem.*, **2007**, 25, 778-783.
- ¹⁴⁸ S. C. Burdette, G. K. Walkup, B. Spingler, R. Y. Tsien, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7831-7841.
- ¹⁴⁹ I. Cade, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1389-1401.
- ¹⁵⁰ J. Ishikawa, H. Sakamoto, S. Nakao, H. Wada, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1913-1921.
- ¹⁵¹ K. S. Kim, E. J. Jun, S. K. Kim, H. J. Choi, J. Yoo, C. H. Lee, M. H. Hyun, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 2481-2484.
- ¹⁵² H. Wang, B. W. Zhang, Y. Cao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, 92, 29-34.
- ¹⁵³ C. Granier, R. Guillard, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 1197-1208.
- ¹⁵⁴ D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics*, **2005**, 24, 552-556.
- ¹⁵⁵ F. Xu, B. Simmons, R. A. Reamer, E. Corley, J. Murry, D. Tschaen, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 312-315.
- ¹⁵⁶ C. Valant, E. Maillat, J.-J. Bourguignon, B. Bucher, V. Utard, J.-L. Galzi, M. Hibert, *J. Med. Chem.*, **2009**, 52, 5999-6011.
- ¹⁵⁷ P. R. Bernstein, D. Aharony, J. S. Albert, D. Andisik, H. G. Barthlow, R. Bialecki, T. Davenport, R. F. Dedinas, B. T. Dembofsky, G. Koether, B. J. Kosmider, K. Kirkland, C. J. Ohnmacht, W. Potts, W. L. Rumsey, L. Shen, A. Shenvi, S. Sherwood, D. Stollman, K. Russell, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2001**, 11, 2769-2773.
- ¹⁵⁸ P. J. Hajduk, S. B. Shuker, D. G. Nettesheim, R. Craig, D. J. Augeri, D. Betebenner, D. H. Albert, Y. Guo, R. P. Meadows, L. Xu, M. Michaelides, S. K. Davidsen, S. W. Fesik, *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 5628-5639.
- ¹⁵⁹ P. G. Willis, O. A. Pavlova, S. I. Chefer, D. B. Vaupel, A. G. Mukhin, A. G. Horti, *J. Med. Chem.*, **2005**, 48, 5813-5822.
- ¹⁶⁰ M. Clarembeau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, J. Lucchetti, D. Van Ende, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 4793-4812.
- ¹⁶¹ A. Krief, M. Trabelsi, W. Dumont, *Synthesis*, **1992**, 10, 933-936.
- ¹⁶² A. Krief, M. Derock, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 3083-3086.
- ¹⁶³ J. L. Blin, A. Léonard, B. L. Su, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3542-3553.

- ¹⁶⁴ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552.
- ¹⁶⁵ Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today*, **2001**, 68, 3-9.
- ¹⁶⁶ F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I.-S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 14296-14300.
- ¹⁶⁷ O. C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 3053-3058.
- ¹⁶⁸ A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 749-751.
- ¹⁶⁹ D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 329-344.

Chapitre 4

- ¹⁷⁰ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533-3539.
- ¹⁷¹ D. Datta, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2797-2800.
- ¹⁷² Chimie inorganique, J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, De Boeck Université, Bruxelles, **1996**.
- ¹⁷³ Thèse de doctorat, Noan Nivarlet, **2006**.
- ¹⁷⁴ G. Das, P. K. Bharadwaj, M. B. Roy, S. Ghosh, *S. J. Photochem. Photobiol. A*, **2000**, 135, 7-11.
- ¹⁷⁵ J. E. Elbert, S. Paulsen, L. Robinson, S. Elzey, K. Klein, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 169, 9-19.
- ¹⁷⁶ N. A. Bell, T. N. Brantson, W. Clegg, L. Parker, E. S. Raper, C. Sammon, C. P. Constable, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 319, 130-136.
- ¹⁷⁷ M. Kubicki, S. K. Hadjikakou, M. N. Xanthopoulou, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2179-2185.
- ¹⁷⁸ H. J. Nam, H.-J. Lee, D.-Y. Noh, *Polyhedron*, **2004**, 23, 115-123.
- ¹⁷⁹ E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5910-5918.
- ¹⁸⁰ J. Chen, Y. Gao, Z. Xu, G. Wu, Y. Chen, C. Zhu, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 577, 77-84.
- ¹⁸¹ Y. J. Lee, D. Seo, J. Y. Kwon, G. Son, M. S. Park, Y.-H. Choi, J. H. Soh, H. N. Lee, K. D. Lee, J. Yoon, *J. Tetrahedron*, **2006**, 62, 12340-12344.
- ¹⁸² C. Bulato, V. Bosello, F. Ursini, M. Maiorino, *Free Radical Biol. Med.*, **2007**, 42, 118-123.
- ¹⁸³ M. Maheshwari, S. Khan, J. D. Singh, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 4737-4741.

- ¹⁸⁴ B. Tang, B. Ding, K. Xu, L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 3147-3151.
- ¹⁸⁵ S. Yoneda, K. T. Suzuki, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1997**, 143, 274-280.
- ¹⁸⁶ J. H. Chang, Y. Jeong, Y.-K. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, 24, 119-122.
- ¹⁸⁷ W. R. Dawson, M. W. Windsor, *The Journal of Physical Chemistry*, **1968**, 72, 3251-3260.
- ¹⁸⁸ T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12399-12400.
- ¹⁸⁹ K. Kubo, T. Sakurai, A. Mori, *Talanta*, **1999**, 50, 73-77.
- ¹⁹⁰ F. Bolletta, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, S. Romano, N. Zaccheroni, L. Canovese, G. Chessa, C. Santo, F. Visentin, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4078-4084.
- ¹⁹¹ G. Zhang, D. Zhang, S. Yin, X. Yang, Z. Shuai, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2005**, 16, 2161-2163.
- ¹⁹² N. J. Youn, S.-K. Chang, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 125-129.
- ¹⁹³ S. Kumar, P. Singh, S. Kaur, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 11724-11732.
- ¹⁹⁴ Nisar Ahamed, I. Ravikumar, P. Ghosh, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1825-1828.
- ¹⁹⁵ T. Ueno, Y. Urano, K.-I. Setsukinai, H. Takakusa, H. Kojima, K. Kikuchi, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14079-14085.
- ¹⁹⁶ T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10640-10641.
- ¹⁹⁷ B. Ramachandram, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 290, 9-16.
- ¹⁹⁸ A. Weller, *Pure Appl. Chem.*, **1968**, 16, 115-123.
- ¹⁹⁹ T. C. Werner, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 1030-1037.
- ²⁰⁰ R. S.-L. Shon, D. O. Cowan, W. W. Schmiegell, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 2087-2092.
- ²⁰¹ A. Tamayo, C. Lodeiro, L. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, P. González, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8105-8115.
- ²⁰² A. P. Bisson, C. A. Hunter, J. C. Morales, K. Young, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 845-851.
- ²⁰³ S.-I. Kondo, T. Kinjo, Y. Yano, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 3183-3186.
- ²⁰⁴ L. Feng, Z. Chen, *Sensor Actuat. B*, **2007**, 120, 665-668.
- ²⁰⁵ C. Qin, X. Wu, B. Gao, H. Tong, L. Wang, *Macromolecules*, **2009**, 42, 5427-5429.
- ²⁰⁶ Y. Wan, W. Niu, W. J. Behof, Y. Wang, P. Boyle, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4293-4297.
- ²⁰⁷ J.-E. Lee, S. S. Lee, K. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 31, 3707-3710.

²⁰⁸ R. Martínez, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 3662-3667.

²⁰⁹ W.-C. Lin, C.-Y. Wu, Z.-H. Liu, C.-Y. Lin, Y.-P. Yen, *Talanta*, **2010**, 81, 1209-1215.

Chapitre 5

²¹⁰ J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials : Chemistry and Applications*, CRC Press, New York, **2001**.

²¹¹ G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4093-4138.

²¹² J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.

²¹³ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712.

²¹⁴ J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317-2326.

²¹⁵ M. Dubois, Th. Gulik-Krzywicki, B. Cabane, *Langmuir*, **1993**, 9, 673-680.

²¹⁶ P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865-867.

²¹⁷ S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 269, 1242-1244.

²¹⁸ Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1999**, 8, 1147-1160.

²¹⁹ P. Zarabadi-Poor, A. Badiei, A. A. Yousefi, J. Barroso-Flores, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 9281-9289.

²²⁰ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024-6036.

²²¹ P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9027-9032.

²²² C.-F. Cheng, Y.-C. Lin, H.-H. Cheng, Y.-C. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 382, 496-501.

²²³ M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J.-L. Guth, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 990-997.

²²⁴ P. Zhang, Z. Wu, N. Xiao, L. Ren, X. Meng, C. Wang, F. Li, Z. Li, F.-S. Xiao, *Langmuir*, **2009**, 25, 13169-13175.

- ²²⁵ M. A. Ballem, J. M. Córdoba, M. Odén, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 129, 106-111.
- ²²⁶ A. Sayari, P. Liu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2499-2506.
- ²²⁷ M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961-1968.
- ²²⁸ T. Yamada, H. Zhou, K. Asai, I. Honma, *Mater. Lett.*, **2002**, 56, 93-96.
- ²²⁹ G. J. de A.A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 8, 109-126.
- ²³⁰ S. K. Jana, R. Nishida, K. shindo, T. Kugita, S. Namba, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 133-142.
- ²³¹ G. Herrier, J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir*, **2001**, 17, 4422-4430.
- ²³² A. Léonard, J. L. Blin, P. A. Jacobs, P. Grange, B. L. Su, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 63, 59-73.
- ²³³ A. Léonard, J. L. Blin, B. L. Su, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 141, 109-116.
- ²³⁴ J. L. Blin, A. Léonard, B.-L. Su, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 6070-6079.
- ²³⁵ J. L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B. L. Su, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44, 41-51.
- ²³⁶ J. L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B. L. Su, *Langmuir*, **2001**, 16, 4229-4236.
- ²³⁷ J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir*, **2002**, 18, 5303-5308.
- ²³⁸ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, **1990**.
- ²³⁹ J. P. Jolivet, *De la Solution à l'Oxyde*, Intereditions/CNRS Editions Paris, **1994**, 116-122.
- ²⁴⁰ C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 31, 100-107.
- ²⁴¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
- ²⁴² P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J. B. Nagy, *Colloids Surf., A*, **2002**, 30, 672-674.
- ²⁴³ M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 112, 338-350.
- ²⁴⁴ S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1739-1748.
- ²⁴⁵ K. Flodström, H. Wennerström, V. Alfredsson, *Langmuir*, **2004**, 20, 680-688.

- ²⁴⁶ K. Flodström, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Lindén, *Langmuir*, **2004**, 20, 4885-4891.
- ²⁴⁷ C. Y. Chen, S. O. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1995**, 4, 1-20.
- ²⁴⁸ B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, **1996**, 6, 375-383.
- ²⁴⁹ E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 516-518.
- ²⁵⁰ J. L. Blin, P. Lesieur, M. J. Stébé, *Langmuir*, **2004**, 20, 491-498.
- ²⁵¹ R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 11465-11471.
- ²⁵² C. G. Sonwane, P. J. Ludovice, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 238, 135-137.
- ²⁵³ M. A. Smith, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, 131, 204-209.
- ²⁵⁴ R. M. Grudzien, B. E. Grabicka, M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 5660-5665.
- ²⁵⁵ H. Sun, Q. Tang, Y. Du, X. Liu, Y. Chen, Y. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 333, 317-323.
- ²⁵⁶ M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J.-L. Guth, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 990-997.
- ²⁵⁷ W. J. J. Stevens, M. Mertens, S. Mullens, I. Thijs, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 93, 119-124.
- ²⁵⁸ U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 27, 131-149.
- ²⁵⁹ J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56-77.
- ²⁶⁰ C. Tourné-Péteilh, D. A. Lerner, C. Charnay, L. Nicole, S. Bégu, J.-M. Devoisselle, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 281-286.
- ²⁶¹ A. S. M. Chong, X. S. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 237, 398-404.
- ²⁶² J. W. Gilliland, K. Yokoyama, W. T. Yip, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6702-6712.
- ²⁶³ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3216-3251.
- ²⁶⁴ J. D. Mackenzie, E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 13, 371-377.
- ²⁶⁵ A. Walcarius, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 701-718.
- ²⁶⁶ X. Wu, Y. Cong, Y. Liu, J. Ying, B. Li, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 49, 355-363.
- ²⁶⁷ M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, T. Rivas, *Langmuir*, **2010**, 26, 6737-6745.
- ²⁶⁸ Y. Xiong, D. Zhu, S. Chen, H. Peng, Y. Guan, *J. Fluoresc.*, **2010**, 20, 269-274.
- ²⁶⁹ B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 50, 77-90.

- ²⁷⁰ X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *Chem. Commun.*, **2004**, 23, 2762-2763.
- ²⁷¹ A. S. M. Chong, X. S. Zhao, A. T. Kustedjo, S. Z. Qiao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 72, 33-42.
- ²⁷² J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 3665-3671.
- ²⁷³ M. Park, S. Komarnemi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 25, 75-80.
- ²⁷⁴ A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2000**, 13, 1145-1146.
- ²⁷⁵ Y.-H. Liu, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Langmuir*, **2004**, 20, 3231-3239.
- ²⁷⁶ H. Yang, G. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 119-125.
- ²⁷⁷ J. Horniakova, T. Raja, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 217, 73-80.
- ²⁷⁸ D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 89, 58-68.
- ²⁷⁹ H. Yoshitake, E. Koiso, H. Horie, H. Yoshimura, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 82, 183-194.
- ²⁸⁰ H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics*, **1997**, 101, 271-277.
- ²⁸¹ X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1763-1769.
- ²⁸² S. M. Kanan, W. T. Y. Tze, C. P. Tripp, *Langmuir*, **2002**, 18, 6623-6627.
- ²⁸³ D. L. Angst, G. W. Simmons, *Langmuir*, **1991**, 7, 2236-2242.
- ²⁸⁴ P. Silberzan, L. Léger, D. Ausseré, J. J. Benattar, *Langmuir*, **1991**, 7, 1647-1651.
- ²⁸⁵ M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4760-4766.
- ²⁸⁶ A. Sakthivel, A. K. Hijazi, A. I. Al Hmaideen, F. E. Kühn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 96, 293-300.
- ²⁸⁷ K. Kledzik, M. Orlowska, D. Patralaska, M. Gwiazda, J. Jezierska, S. Pikus, R. Ostaszewski, A. M. Klonkowski, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 254, 441-451.
- ²⁸⁸ E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C.G. Pantano, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2006**, 298, 825-831.
- ²⁸⁹ A. Calvo, P. C. Angelomé, V. M. Sánchez, D. A. Scherlis, F. J. Williams, and G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4661-4668.

Chapitre 6

- ²⁹⁰ N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 28, 217-232.
- ²⁹¹ B. D. MacCraith, C. McDonagh, *J. Fluoresc.*, **2002**, 12, 333-342.
- ²⁹² A.-X. Yan, X.-W. Li, Y.-H. Ye, *Appl. Biochem. Biotech.*, **2002**, 101, 113-129.
- ²⁹³ J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1997**, 2, 132-138.
- ²⁹⁴ M. Gerritsen, A. Kros, V. Sprakel, J. A. Lutterman, R. J. M. Nolte, J. A. Jansen, *Biomater.*, **2000**, 21, 71-78.
- ²⁹⁵ Y. Wei, J. Xu, Q. Feng, H. Dong, M. Lin, *Mater. Lett.*, **2000**, 44, 6-11.
- ²⁹⁶ W. Jin, J. D. Brennan, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 461, 1-36.
- ²⁹⁷ J. F. Diaz, K. J. Balkus Jr., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **1996**, 2, 115-126.
- ²⁹⁸ H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 44, 763-768.
- ²⁹⁹ M.-S. Zhang, W. Yin, Q. Su, H.-J. Zhang, *Mater. Lett.*, **2002**, 57, 940-945.
- ³⁰⁰ M. H. Ropers, R. Bilewicz, M. J. Stebe, A. Hamidi, A. Miclo, E. Rogalska, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 240-245.
- ³⁰¹ H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *J. Mol. Catal. B Enzym.*, **2001**, 15, 81-92.
- ³⁰² P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta*, **2004**, 62, 1005-1028.
- ³⁰³ L. Washmon-Kriel, V. L. Jimenez, K. J. Balkus Jr., *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **2000**, 10, 453-469.
- ³⁰⁴ B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 50, 77-90.
- ³⁰⁵ A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessière, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2757-2766.
- ³⁰⁶ A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2161-2173.
- ³⁰⁷ H. Yang, G. Zhang, X. Hong, Y. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 68, 119-125.
- ³⁰⁸ Y. Wu, X.-P. Shen, C.-Y. Duan, Y.-J. Liu, Z. Xu, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5749-5752.
- ³⁰⁹ S. M. Putis, V. Y. Zubarev, V. S. Poplavskii, V. A. Ostrovskii, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2001**, 37, 698-701.
- ³¹⁰ P. Lan, D. Berta, J. A. Poro Jr, M. S. South, J. J. Parlow, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9678-9686.

- ³¹¹ L. Perreux, A. Loupy, M. Delmotte, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 2185-2189.
- ³¹² C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10827-10852.
- ³¹³ H. Zhou, H. Dang, J.-H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13774-13775.
- ³¹⁴ C.-O. Abrahamsson, U. Ellervik, J. Eriksson-Bajtner, M. Jacobsson, K. Mani, *Carbohydr. Res.*, **2008**, 343, 1473-1477.
- ³¹⁵ R. P. Megens, T. A. van den Berg, A. Dowine de Bruijn, B. L. Feringa, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1723-1733.
- ³¹⁶ M. Calderón, M. I. Velasco, M. C. Strumia, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, M. R. Rojas, A. E. Sáez, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 336, 462-469.
- ³¹⁷ V. Haridas, Y. K. Sharma, S. Naik, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 10, 1570-1577.
- ³¹⁸ M. C. Pirrung, S. Ghorai, T. R. Ibarra-Rivera, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 4110-4117.
- ³¹⁹ J. Cui, X. Lu, A. Liu, X. Wan, Q. Zhou, *Macromolecules*, **2009**, 42, 7678-7688.
- ³²⁰ S. J. Kirincich, J. Xiang, N. Green, S. Tam, H. Y. Yang, J. Shim, M. W. H. Shen, J. D. Clark, J. C. McKew, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 4383-4405.
- ³²¹ W. Kemnitzer, N. Sirisoma, B. Nguyen, S. Jiang, S. Kasibhatla, C. Crogan-Grundy, B. Tseng, J. Drewe, S. X. Cai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19, 3045-3049.
- ³²² A. Dhami, M. F. Mahon, M. D. Lloyd, M. D. Threadgill, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 4751-4765.
- ³²³ A. Krief, A. Kremer, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4772-4819.
- ³²⁴ S. V. Gonzalez, P. Carlsen, *Arkivoc*, **2011**, 9, 325-336.
- ³²⁵ A. N. Elder, N. M. Dangelo, S. C. Kim, N. R. Washburn, *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 2610-2616.
- ³²⁶ B. E. Krazinski, J. Radecki, H. Radecka, *Sensors*, **2011**, 11, 4030-4042.

Chapitre 7

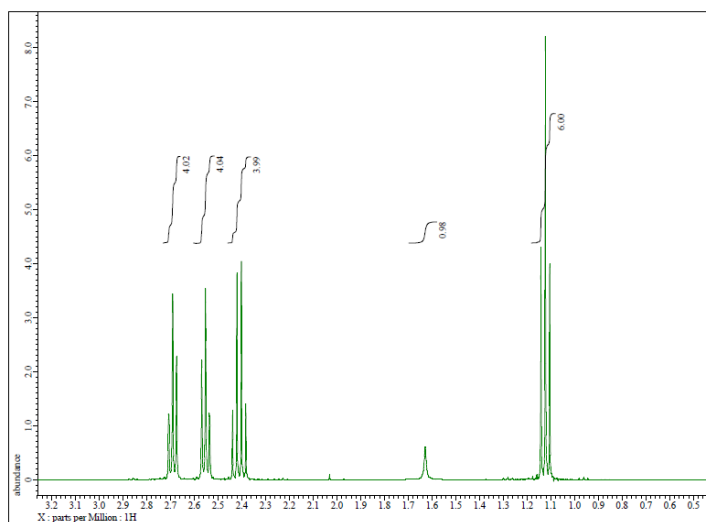
- ³²⁷ E. G. Hope, T. Kemmitt, W. Levason, *Organometallics*, **1987**, 6, 207-208.

Annexe

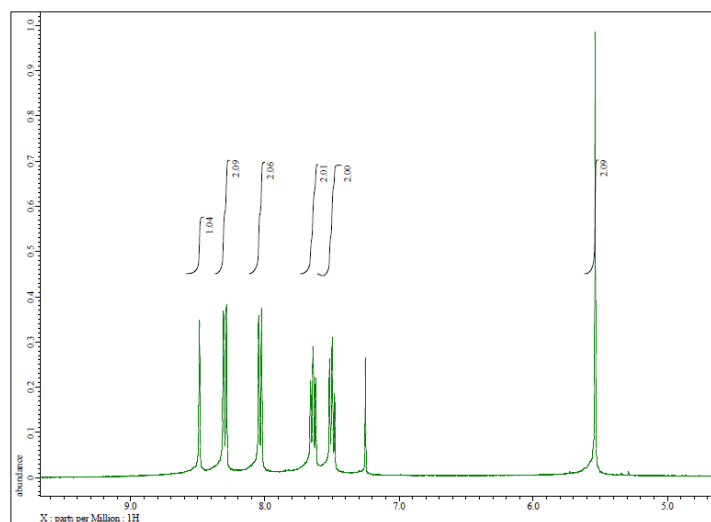
Spectres RMN ^1H et techniques de
caractérisation

A.1. Spectres RMN ^1H de molécules

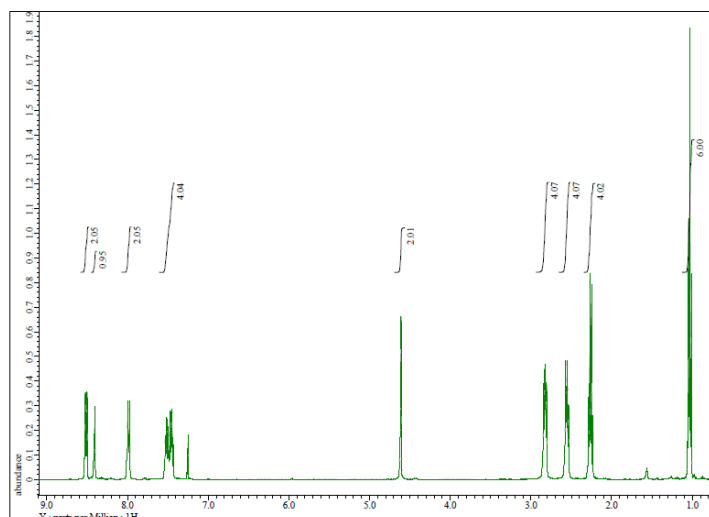
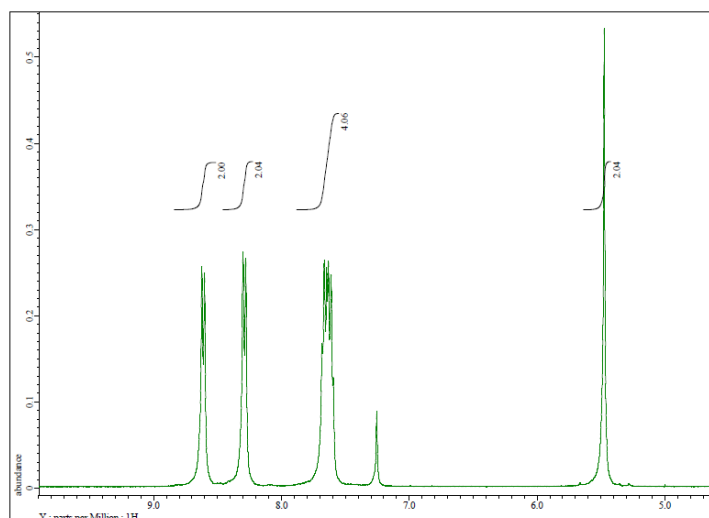
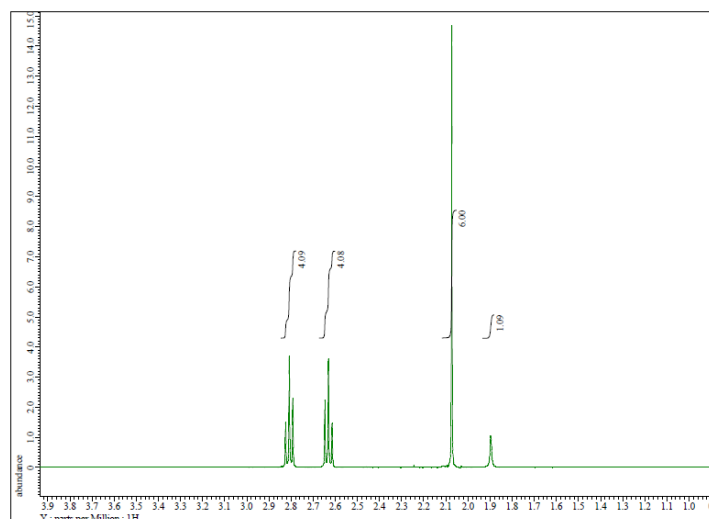
À titre d'illustration, des spectres RMN ^1H d'intermédiaires réactionnels (ionophore et fluorophore) ayant mené à la synthèse des différentes molécules sondes fluorescentes ainsi que ceux de certaines molécules sondes fluorescentes sont repris ci-dessous.

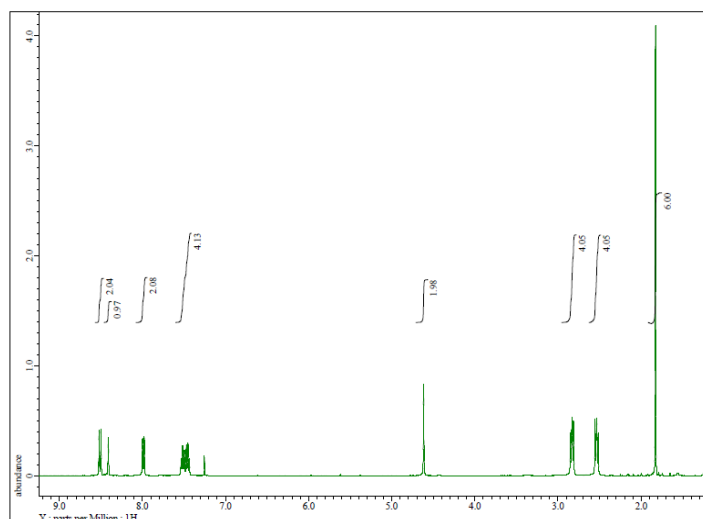
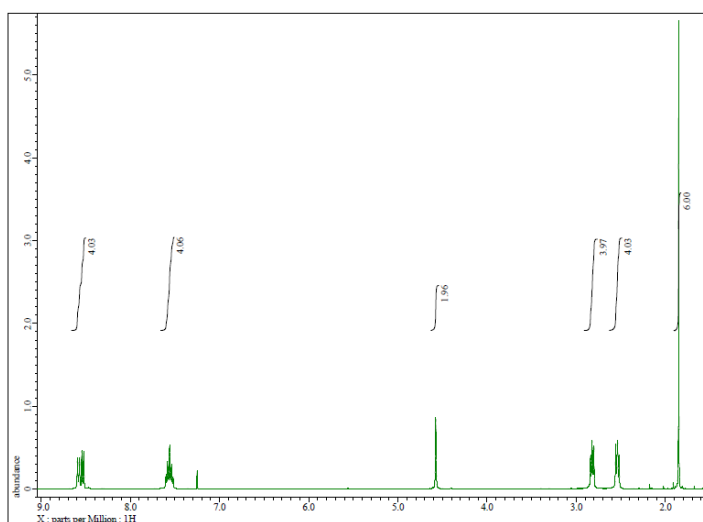
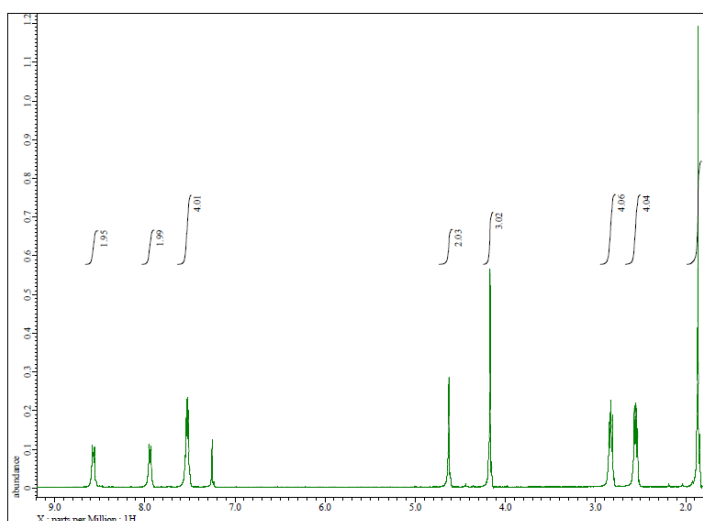


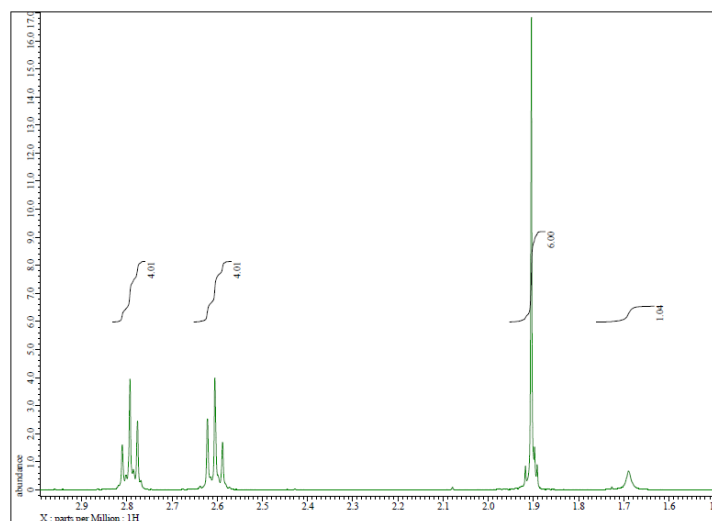
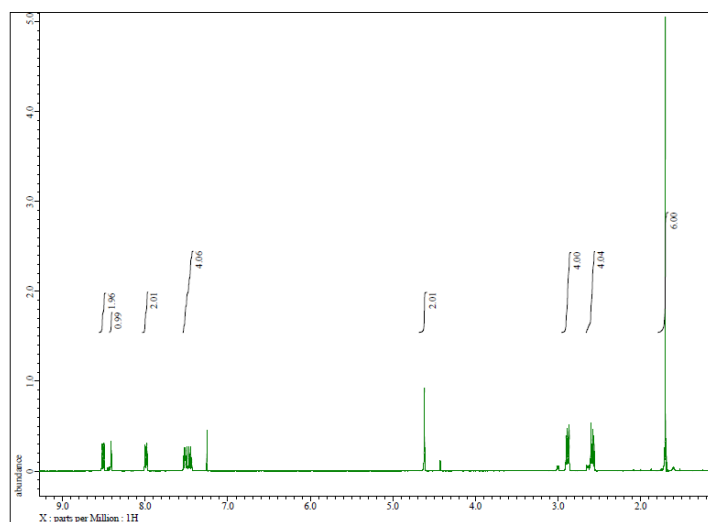
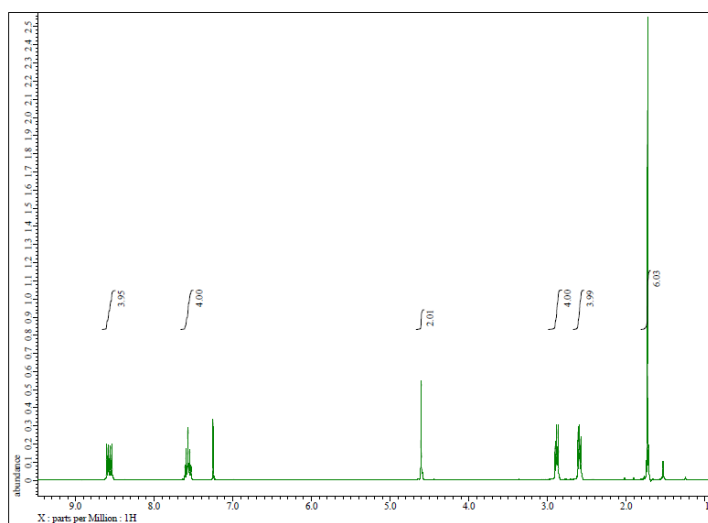
Spectre RMN ^1H de la molécule 1.

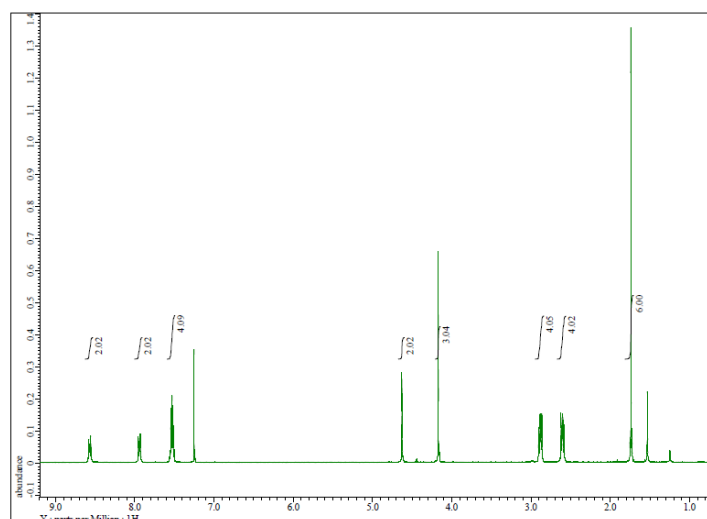


Spectre RMN ^1H de la molécule 3.

Spectre RMN ^1H de la molécule 4.Spectre RMN ^1H de la molécule 5.Spectre RMN ^1H de la molécule 10.

Spectre RMN ^1H de la molécule 11.Spectre RMN ^1H de la molécule 12.Spectre RMN ^1H de la molécule 14.

Spectre RMN ^1H de la molécule 15.Spectre RMN ^1H de la molécule 16.Spectre RMN ^1H de la molécule 17.

Spectre RMN ^1H de la molécule 18.

A.2. TECHNIQUE D'ADSORPTION-DESORPTION D'AZOTE²⁴¹

Via la technique d'adsorption-désorption d'azote, plus communément dénommée méthode BET, il est possible de déterminer les propriétés texturales d'un matériau poreux. Des informations sur la surface spécifique accessible, le volume poreux et la taille de pores d'un matériau peuvent être obtenues par analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote. En fonction du type de matériau analysé, les isothermes obtenues seront différentes. Malgré la grande diversité d'adsorbants et d'adsorbats, l'IUPAC a classé ces isothermes d'adsorption en 5 catégories différentes (Figure A.2a). Les isothermes d'adsorption sont définies par l'étude de la variation du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative, à température constante.

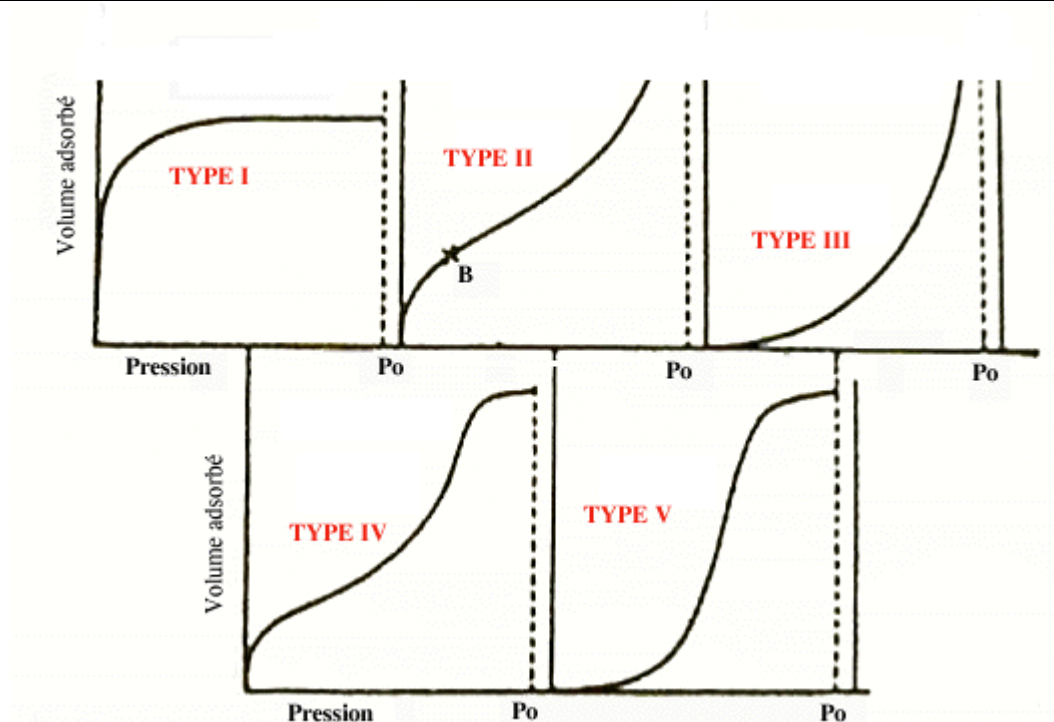


Figure A.2a : Classification des 5 types d'isothermes d'adsorption d'un gaz sur un matériau poreux.

Le type d'isotherme le plus simple, soit type I, a été défini par Langmuir. Cette isotherme impliquant l'adsorption d'une monocouche est caractéristique de matériaux dits microporeux, c'est-à-dire qui possède une taille de pores inférieure à 2 nm.

Les isothermes de types II et III sont typiques des matériaux macroporeux dont la taille de pores est supérieure à 50 nm. Enfin, les isothermes de type IV et V sont, quant à eux, spécifiques de matériaux dits mésoporeux dont la taille de pores varie de 2 à 50 nm.

La différence entre les isothermes de type I et II, comme c'est le cas également pour les isothermes de type IV et V, se situe au niveau des pressions relatives faibles. Seule la courbure au début de l'isotherme diffère, autrement dit à faibles pressions relatives, elle est soit concave (II et IV) soit convexe (III et V). Cette différence de courbure provient d'une interaction différente entre l'adsorbant et l'adsorbant. En effet, si les interactions adsorbats-adsorbats sont plus fortes que les interactions adsorbats-adsorbants, l'isotherme obtenue affichera une courbure concave à faibles pressions relatives. Cette courbure renseigne donc sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Cette technique de caractérisation qui permet de sonder la texture d'un matériau poreux repose sur différentes théories.

A.2.1. Théorie de Langmuir

La théorie de Langmuir repose sur 4 hypothèses afin d'expliquer l'adsorption monocouche d'un gaz sur un matériau poreux :

- l'adsorption résulte d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption des molécules de gaz
- l'adsorption des molécules forme toujours une monocouche occupant tous les sites d'adsorption
- si l'énergie cinétique des molécules est supérieure à l'énergie attractive de la surface, les molécules quittent la surface
- les sites sont occupés au fur et à mesure que la quantité de gaz et n'interagissent pas avec les molécules de gaz déjà adsorbées sur la surface

De ces hypothèses, Langmuir a établi une équation qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat. La vitesse d'adsorption peut être décrite comme étant proportionnelle à la surface libre et à la pression. La vitesse de désorption est, quant à elle, proportionnelle à la surface couverte. L'équation (1) serait la suivante en admettant que, à l'état d'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

$$(1-\theta)P = b\theta \quad (1)$$

Où θ = taux de recouvrement

P = pression à l'équilibre

b = une constante

Si V est le volume adsorbé et V_m le volume d'une monocouche recouvrant toute la surface, le taux de recouvrement θ vaut $\theta = V/V_m$, ce qui donne :

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{b}{V_m} \quad (2)$$

La pente de $P/V = f(p)$ donne V_m , ce qui permet de déterminer la surface spécifique via :

$$S = \frac{A_m N V_m}{V_{STP}} \quad (3)$$

Où A_m = surface de section de la molécule d'adsorbat ($16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N_2 à 77 K)

N = nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ atomes/mole)

S = surface spécifique

V_{STP} = volume molaire qu'occupe le gaz dans des conditions standards de pression et de température ($24790 \text{ cm}^3/\text{mole}$ à 25°C)

Comme on a pu le remarquer à la Figure A.2a, les isothermes d'adsorption ne sont pas toutes du type Langmuir (I), isotherme qui ne considère qu'une seule couche de gaz adsorbé sur la surface du matériau, étant donné le fait que l'adsorption peut également se faire de manière multicouche sur la surface d'un matériau laquelle correspond tout simplement à une superposition de couches de molécules de gaz adsorbées (Figure A.2b). De ce fait, Brunauer, Emmett et Teller ont formulé une autre approche mathématique qui permet d'expliquer l'adsorption multicouche.

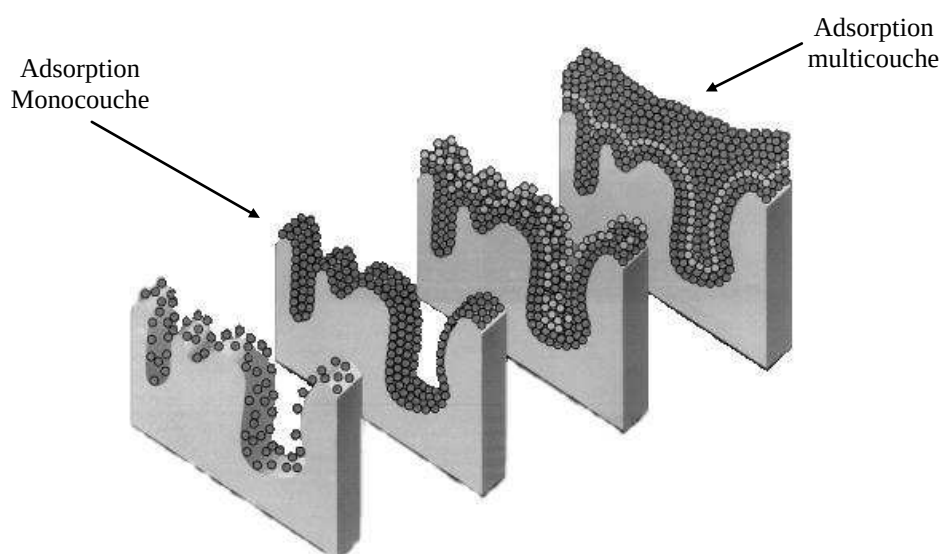


Figure A.2b : Phénomène d'adsorption physique progressive d'un gaz sur un solide poreux.

A.2.2. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Brunauer, Emmett et Teller ont généralisé la théorie de Langmuir à l'adsorption multicouche en y ajoutant deux hypothèses à celles déjà énoncées par Langmuir, à savoir que :

- l'adsorption résulte en la formation de multicouches par force de Van der Waals après formation de la monocouche mais la chaleur d'adsorption de ces multicouches est différente de celle de la monocouche
- la chaleur d'adsorption est identique pour toutes les couches à partir de la deuxième et sa valeur est égale à la chaleur de condensation du gaz

De ces hypothèses, il en advient l'équation BET suivante :

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Où V = volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre

P_0 = pression de saturation du gaz

C = constante relative à la chaleur d'adsorption

P = pression d'équilibre

Cette équation représente l'équation d'une droite du type $y = ax + b$

$$\text{Où } y = \frac{P/P_0}{V \cdot (1 - P/P_0)}$$

$$x = \frac{P}{P_0} \text{ qui est la pression relative}$$

Via les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite, le volume nécessaire pour la formation de la monocouche peut être calculé.

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (5)$$

Par remplacement de V_m issu de l'équation (5) dans l'équation (3), la valeur de la surface spécifique du matériau peut finalement être calculée. Le calcul de cette surface spécifique doit être effectué pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,35 car si la pression relative est supérieure à 0,35, il y a possibilité de formation de multicouches possible et si la pression relative est inférieure à 0,05, la vitesse de désorption est inférieure à la vitesse d'adsorption. L'équilibre entre l'adsorption et la désorption n'est donc pas atteint, ce qui provoque une formation difficile de la monocouche. En définitive, la théorie BET s'applique aux isothermes de type II, III, IV et V.

À présent, analysons de manière plus poussée l'isotherme de type IV qui pour rappel est caractéristique d'un matériau mésoporeux (dont la taille de pores est comprise entre 2 et 50 nm) et qui ont, par ailleurs, servi de support poreux pour l'immobilisation du fluoroionophore dans le cadre de cette thèse de doctorat.

L'isotherme de type IV peut être décomposée en 3 parties (Figure A.2c), soit :

- la formation de la monocouche de Langmuir
- la condensation capillaire
- la saturation

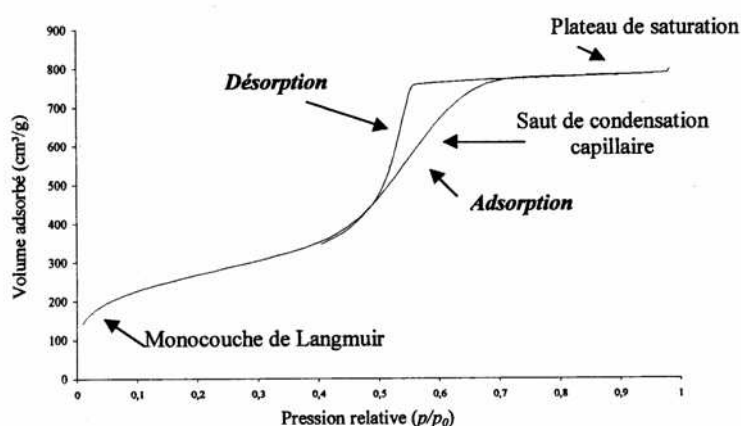


Figure A.2c : Isotherme de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux.

Lorsque la pression relative augmente, le volume de gaz adsorbé passe de la monocouche de Langmuir, formée lorsque toute la surface du support est recouverte, à la formation de multicouches. Ces multicouches se superposent et ce, jusqu'à la condensation

capillaire, moment où les couches des surfaces opposées se rejoignent pour former un ménisque concave. Dès ce moment, les molécules se trouvant dans ce ménisque subissent une force intermoléculaire plus forte que dans la surface plane du même liquide. L'équation de Kelvin **(6)** montre que la pression de vapeur au-dessus du ménisque concave doit être supérieure à la pression de saturation P_0 sur une surface plane à la même température. La condensation de vapeur a lieu au niveau de ce ménisque à une pression P fonction du rayon du pore. Le volume du pore sera, de ce fait, progressivement rempli par l'adsorbat condensé. Au-delà de la pression de condensation capillaire, le volume adsorbé tend vers la saturation des pores en adsorbat, ce qui se marque par l'apparition d'un plateau de saturation sur l'isotherme.

A.2.3. Loi de Kelvin et méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

Afin de déterminer la distribution de taille de pores d'un matériau, l'application de la loi de Kelvin s'avère être indispensable. En effet, le comportement de la condensation d'un gaz sur la surface d'un pore cylindrique peut être décrit par :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma V_m}{RT r_k} \quad (6)$$

Où γ = tension superficielle de l'adsorbat

r_k = rayon de courbure du ménisque

T = température

R = constante des gaz parfaits

Cependant, r_k ne représente pas le rayon réel du pore car il prend en compte les couches d'adsorbat déjà adsorbées à la pression relative de mesure sur la surface du matériau, ce qui a pour conséquence de sous-estimer la taille de pores. Pour cette raison, Barrett, Joyner et Halenda ont remplacé la valeur de r_k dans la loi de Kelvin **(6)** par $r_{\text{réel}} - t$ où t est l'épaisseur de la couche adsorbée et vaut :

$$t = 0,43 \left(\frac{5}{\ln P / P_0} \right)^{1/3} \quad (7)$$

La relation obtenue permet d'établir un lien entre P/P_0 et le rayon. Or, selon la théorie BET, il existe aussi une relation entre le volume adsorbé et P/P_0 . À partir de ces deux relations, la méthode BJH permet de déterminer la distribution de la taille de pores via la dérivée du volume adsorbé par rapport au diamètre poreux (dV/dD) en fonction de la taille de pores.

A.2.4. Phénomène d'Hystérésis

Théoriquement, les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues devraient être identiques, en d'autres termes elles devraient se superposer, et de ce fait là, la valeur de V_m pourrait être mesurée aussi bien lors de l'adsorption que lors de la désorption. Toutefois, ce n'est pas le cas puisque un décalage au niveau de la condensation capillaire entre les deux isothermes est noté (Figure A.2c). Ce phénomène est appelé boucle d'hystérésis.

Zsigmondy fut l'un des premiers à proposer une explication à ce phénomène qui, selon lui, serait dû à la présence d'impuretés sur les parois des pores. Pour une même pression relative, l'adsorption se fait donc à un volume plus faible que la désorption car les impuretés quittent également la surface lors de la désorption. Cependant, ce phénomène devrait disparaître si plusieurs cycles d'adsorption-désorption sont effectués or ceci n'est pas le cas. Dès lors, l'explication de Zsigmondy ne fut pas validée.

Kraemer et Mc Bain ont, quant à eux, tenté de justifier ce phénomène par les propriétés texturales des matériaux. En effet, si l'on considère que les pores sont en forme de bouteille d'encre (Figure A.2d), le rayon d'entrée (r_a) est donc plus faible que le rayon interne (r_b) ; or selon la loi de Kelvin **(6)** la pression de condensation dépend du rayon. Etant donné qu'il y a deux rayons différents, deux pressions relatives au niveau de la condensation capillaire devraient apparaître :

$$P_a = P_0 e^{\frac{-2\gamma V_m}{RT \cdot r_a}} \quad P_b = P_0 e^{\frac{-2\gamma V_m}{RT \cdot r_b}} \quad (8)$$

Or, r_b est plus grand que r_a , par conséquent, P_b est plus grand que P_a . Comme la condensation capillaire se fait au niveau de la cavité de rayon r_b et que ce même rayon est

plus important que r_a , celle-ci se passe à une pression relative plus élevée que lors de la désorption car il est nécessaire d'atteindre la pression relative propre à r_a .

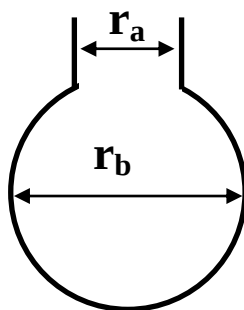


Figure A.2d : Forme des pores selon Kraemer et Mc Bain.

À ce jour, aucune des explications avancées pour expliquer ce phénomène de boucle d'hystérésis n'a été approuvée. En conclusion, cette boucle d'hystérésis trouve plus que probablement son explication dans le fait que les formes des pores sont différentes suivant le matériau analysé et que ces pores se remplissent et se vident différemment. En fonction de la forme du pore, différents types de boucles d'hystérésis sont obtenues et sont classées selon l'IUPAC (Figure A.2e).

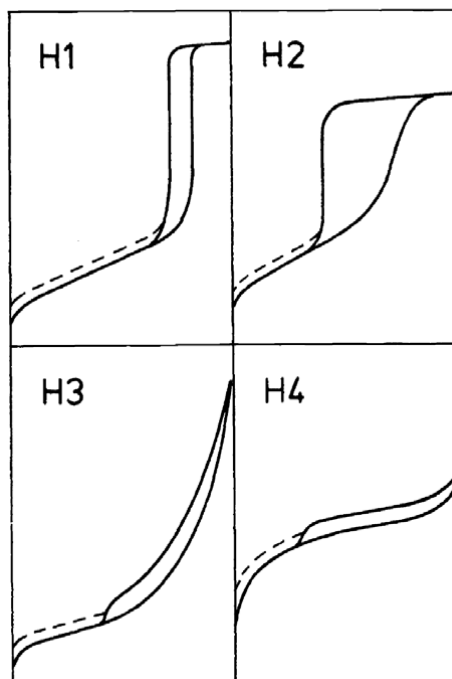


Figure A.2e : Allures des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC.

A.3. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE^{64,65}

Cette technique de caractérisation fut d'un grand intérêt dans le cadre de ce travail de recherche puisqu'elle a permis d'évaluer les performances des divers fluoroionophores synthétisés envers les ions Hg^{2+} .

En réalité, les phénomènes de luminescence sont classés en fonction du mode d'excitation. Plus spécifiquement, la fluorescence et la phosphorescence résultent d'une absorption de lumière, soit des photons. Suite à cette absorption, les espèces absorbantes initialement au repos dans un état fondamental vont passer dans un état électronique excité. Plus généralement, le terme photoluminescence est utilisé pour décrire ces deux phénomènes.

A.3.1. Fluorescence et phosphorescence

Tout processus dans lequel une molécule perd son énergie d'excitation sous la forme d'un photon est appelé processus de désexcitation radiative. Lors du phénomène de fluorescence, la radiation émise spontanément cesse dès l'extinction de la radiation excitatrice (Figure A.3a). Dans le cas d'un phénomène de phosphorescence, l'émission spontanée peut persister un certain temps. Cette différence montre que la fluorescence est la conversion immédiate du rayonnement absorbé en énergie réémise et que la phosphorescence implique le stockage d'énergie dans un réservoir d'où elle s'écoule lentement. La décroissance de ces deux phénomènes est donnée par la même loi :

$$I_t = I_0 e^{(-kT)}$$

Où I_t = intensité émise

I_0 = intensité initiale

La différence entre la phosphorescence et la fluorescence repose uniquement sur la valeur de la constante k . La fluorescence correspond à une décroissance de I_t instantanée. La durée de vie (τ_0) de l'émission de fluorescence est définie à partir de la constante k et vaut $\tau_0 = 1/k$.

⁶⁴ A. Rouessoc, F. Rouessoc, *Analyses chimiques, méthodes et techniques instrumentales modernes*, **2000**, Dunot, France

⁶⁵ P. W. Atkins, *Chimie Physique*, 6^{ème} édition, Ed. De Boeck Université, **2000**, Bruxelles

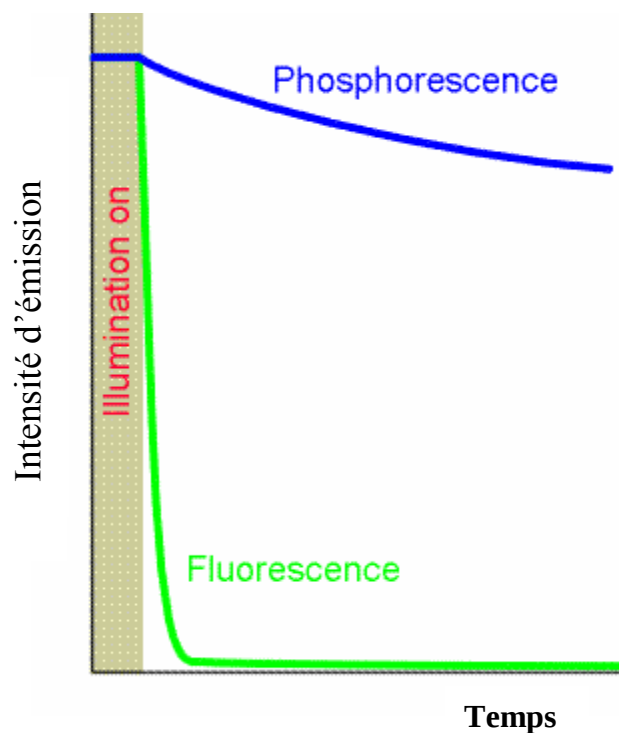


Figure A.3a : Distinction empirique entre le phénomène de fluorescence et de phosphorescence.

Les valeurs de τ_0 sont de l'ordre de quelques nanosecondes et, dès lors, les instruments courants sont conçus pour effectuer la mesure en maintenant l'excitation, c'est-à-dire, en régime stationnaire.

Lorsqu'une molécule chromophore est soumise à un rayonnement UV-visible, celle-ci passe de l'état électronique fondamental vers un état électronique excité. Les molécules initialement au repos dans l'état électronique fondamental S_0 (singulet fondamental) se trouvent portées instantanément après absorption du rayonnement dans un état vibrationnel V_i d'un état électronique excité S_n ($n = 1, 2, \dots$) (singulet excité) (Figure A.3b).

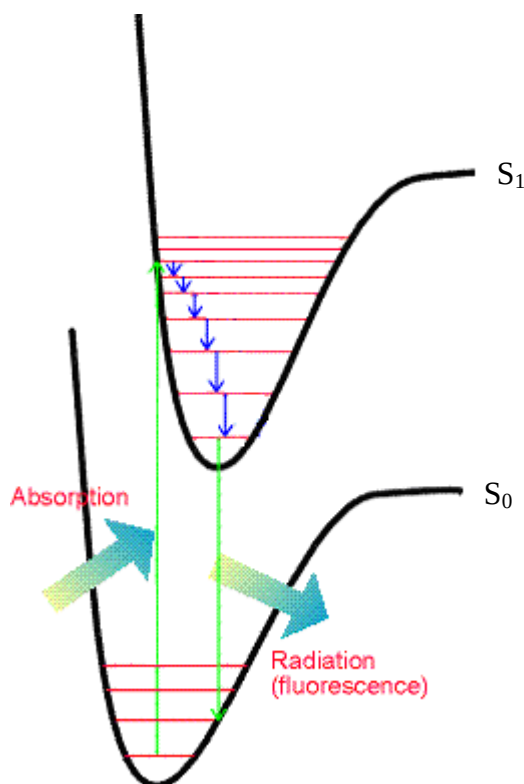


Figure A.3b : Phénomène d'absorption et d'émission de fluorescence.

La molécule excitée est soumise à des collisions avec les molécules voisines et, à mesure qu'elle cède de l'énergie de manière non radiative, elle descend l'échelle des niveaux vibrationnels jusqu'au niveau le plus bas de l'état électronique excité. Ce processus de conversion interne est très rapide (10^{-12}s) et une fois que la molécule a rejoint l'état V_0 du niveau S_1 , deux possibilités s'offrent à elle. La première étant de retomber sur un des états vibrationnels de l'état S_0 , si ces deux niveaux ont la même multiplicité, par une étape de fluorescence (10^{-11} à 10^{-8}s) au cours de laquelle il y a émission d'un photon. La seconde, par conversion d'inter-système, utilisée pour passer vers un niveau vibrationnel V_i de l'état triplet T_1 (Triplet excité) et ensuite, par émission de phosphorescence, retomber sur un niveau vibrationnel de l'état S_0 (Figure A.3c).

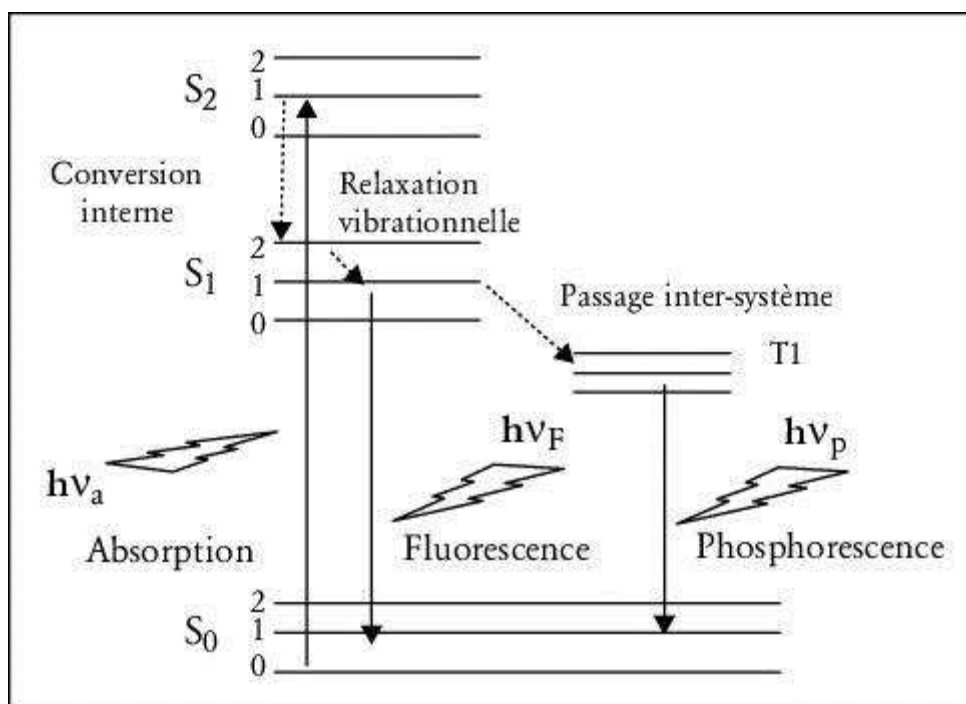


Figure A.3c : Diagramme de Perrin-Jablonski.

