



HAL
open science

Matériaux moléculaires pour l'analyse voltammétriques de cations métalliques : récepteurs à multiples centres rédox et polymères complexants.

Marie Heitzmann

► **To cite this version:**

Marie Heitzmann. Matériaux moléculaires pour l'analyse voltammétriques de cations métalliques : récepteurs à multiples centres rédox et polymères complexants.. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00011555

HAL Id: tel-00011555

<https://theses.hal.science/tel-00011555>

Submitted on 7 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Marie HEITZMANN

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
GRENOBLE 1**

Spécialité : Chimie physique moléculaire et structurale

**MATERIAUX MOLECULAIRES POUR L'ANALYSE
VOLTAMMETRIQUE DE CATIONS METALLIQUES :
RECEPTEURS A MULTIPLES CENTRES REDOX ET
POLYMERES COMPLEXANTS.**

COMPOSITION DU JURY

**Mme. P. MALDIVI
M. J.-M. BARBE
M. O. VITTORI
M. G. ROYAL
M. J.-C. MOUTET
M. E. PEREIRA**

**Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse
Invité**

Thèse préparée au
Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (UMR CNRS 5630),
Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (FR CNRS 2607),
Université Joseph Fourier

A mes parents

A ma famille et mes amis

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR) que dirige Monsieur Jean-Claude Moutet, Directeur de Recherche au CNRS. Je le remercie vivement de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir co-dirigé mes recherches. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité, ses compétences scientifiques et sa culture littéraire (merci pour les bouquins !). Je le remercie également pour m'avoir donné l'opportunité de partir au Chili au cours de ma thèse.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Vittori, Professeur à l'université de Lyon, et à Monsieur Barbe, Directeur de recherche au CNRS pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger ce travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame Maldivi, Directeur de recherche au CEA, qui a accepté de présider le jury. Je la remercie également de m'avoir accueillie dans son laboratoire au cours de notre collaboration.

Je tiens à remercier vivement Guy Royal, Maître de Conférence à l'université de Grenoble, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur. Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique mais aussi musical.

Je remercie également Pascale Delangle pour son encadrement lors de mon travail au CEA de Grenoble, sa rigueur scientifique, sa disponibilité et pour toute l'attention qu'elle a portée sur cette collaboration. Merci également à Colette Lebrun pour avoir réalisé les spectres de masse et surtout pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Enfin, un grand merci à Christelle Gateau pour la synthèse du Taci(Fc)₃ mais aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité professionnelle et extra professionnelle, tout simplement son amitié. Merci aussi à Florence Bravard d'avoir toujours été présente et de l'être encore.

Je n'oublie pas mes chefs chiliens! Merci au Professeur Rivas de m'avoir accueillie dans son université, mais aussi pour sa disponibilité, son attention quotidienne et ce superbe séjour à Pucon! Merci également à Eduardo Pereira pour son encadrement, sa bonne humeur, sa gentillesse et sa participation à mon jury de thèse.

*Merci à Francisco Brovelli pour sa disponibilité pour le café et les fins de semaine!
Un énorme merci à Lucia pour sa présence...Merci à Gerardo pour sa patience lors de nos
leçons d'espagnol et ses pisco sour!*

*Je remercie tous les permanents du LEOPR, particulièrement Bruno Galland pour la
synthèse des produits, Jean-Paul Riboud pour ses qualités de "bricoleur" et Danielle
Limousin pour sa formation sur l'électropolymérisation. Merci aussi à Jean-Claude Leprêtre
et Christophe Bucher pour leurs discussions scientifiques et leur bonne humeur quotidienne.
Merci également à Eric Saint-Aman pour son aide précieuse et sa formation accélérée en
chromatographie...*

*Enfin un ENORME MERCI à Sophie, Naoufel, Aymeric, Charles, Ludovic, Jean,
Marie-P, Marie-W, Julien et les anciens, Olivier et Carole pour les très bons moments que
nous avons passés ensemble.*

*Merci à mes parents pour m'avoir encouragée et soutenue pendant mes études, merci
à Céline d'être là quoi qu'il arrive, merci à Philippe d'avoir relevé le challenge de lire ce
pavé!*

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : INTRODUCTION	5
I. Enjeux de la détection des cations métalliques	5
I. 1. Origine et devenir des métaux dans l'environnement	5
I. 1. a. Apports telluriques naturels : érosion, transport, sédimentation	5
I. 1. b. Autres apports d'origine naturelle	6
I. 1. c. Apports anthropiques	7
I. 1. d. Devenir des métaux dans l'environnement aquatique	8
I. 2. Comportement des métaux et biodisponibilité	8
I. 3. Réglementation	10
I. 4. Les cations métalliques dans les processus biologiques	11
I. 5. Mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en métaux et traitement thérapeutique des intoxications	15
I. 5. a. Surcharge en plomb	16
I. 5. b. Surcharge en cuivre	18
I. 5. c. Surcharge en mercure	19
I. 5. d. Surcharge en cadmium	20
II. Les lanthanides	21
II. 1. Propriétés fondamentales	21
II. 1. a. Configuration électronique et états d'oxydation	22
II. 1. b. Propriétés des ions Ln^{3+}	23
II. 2. Nature de la liaison métal-ligand	25
II. 3. Propriétés magnétiques / spectroscopiques et applications	26
II. 3. a. Propriétés magnétiques	26
II. 3. b. Propriétés optiques des ions Ln^{3+}	30
Références du chapitre I	33

CHAPITRE II : RECONNAISSANCE ELECTROCHIMIQUE DE CATIONS METALLIQUES PAR DES REPECTEURS A MULTIPLES CENTRES REDOX _____ 39

I. Récepteurs moléculaires rédox _____ 39

I. 1. Principe général de la reconnaissance moléculaire ou ionique _____	39
I. 2. Principe de la reconnaissance électrochimique _____	41
I. 3. Etude thermodynamique du phénomène de reconnaissance électrochimique __	42
I. 4. Les sondes rédox _____	44
I. 5. Les différents types de reconnaissance électrochimique _____	45
I. 5. a. Comportement à une vague _____	45
I. 5. b. Comportement à deux vagues _____	46
I. 5. c. Comportement intermédiaire _____	48
I. 6. Les récepteurs à centres rédox multiples _____	48
I. 6. a. Théorie des récepteurs à centres rédox multiples _____	48
I. 6. b. Exemples de la littérature _____	51

II. Reconnaissance électrochimique cationique par le récepteur

multirédox $\text{Tren}(\text{Fc})_3 (\text{L}_1)$ _____ 57

II. 1. Synthèse et caractérisation de L_1 _____	58
II. 2. Etude de la complexation _____	60
II. 2. a. Etude de la complexation de cations métalliques par le récepteur L_1 par spectrométrie de masse _____	61
II. 2. b. Etude potentiométrique de la complexation de cations métalliques par le ligand L_1 _____	62
II. 3. Caractéristiques électrochimiques du ligand L_1 libre _____	64
II. 3. a. Ligand L_1 seul _____	64
II. 3. b. Ligand L_1 protoné _____	65
II. 4. Propriétés de reconnaissance électrochimique de L_1 vis-à-vis des cations Eu^{3+} et Y^{3+} _____	67
II. 4. a. Etude électrochimique des complexes isolés $(\text{L}_1)\text{Eu}$ et $(\text{L}_1)\text{Y}$ _____	67
II. 4. b. Comportement électrochimique du ligand L_1 lors de l'ajout de quantité croissante d'yttrium(III) _____	68

II. 4. c. Etude électrochimique du ligand L_1 en présence d'europlum(III)	71
II. 5. Bilan	71
III. Reconnaissance électrochimique cationique par le récepteur	
multirédox Taci(Fc)₃ : L₂	72
III. 1. Le TACI : une plate-forme polyfonctionnelle remarquable	72
III. 2. Synthèse de L ₂	75
III. 3. Caractéristiques physico-chimiques du ligand L ₂	76
III. 3. a. Structure en solution	76
III. 3. b. Propriétés acido-basiques du ligand L ₂	77
III. 4. Caractéristiques électrochimiques du ligand L ₂ non complexé	79
III. 5. Propriétés de reconnaissance électrochimiques de L ₂ vis-à-vis des cations métalliques et des ions lanthanides	82
III. 5. a. Etude de L ₂ en présence de nickel(II)	82
III. 5. b. Etude de L ₂ en présence d'europlum(III)	84
III. 5. c. Etude de L ₂ en présence de plomb(II)	87
III. 5. d. Etude de L ₂ en présence d'aluminium(III)	90
III. 6. Bilan	91
IV. Conclusion et perspectives	93
Références du chapitre II	95

CHAPITRE III : ELECTROANALYSE DE CATIONS METALLIQUES PAR DES ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLYMERES COMPLEXANTS

I. Introduction	103
I. 1. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode de mercure	106
I. 2. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode solide	108

I. 3. Les électrodes chimiquement modifiées (ECM) appliquées à la détection d'ions métalliques _____	109
<i>I. 3. a. Définition</i> _____	109
<i>I. 3. b. Intérêts des ECMs</i> _____	110
<i>I. 3. c. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées</i> _____	111
I. 3. c. i. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées _____	111
I. 3. c. ii. Les électrodes chimiquement modifiées par auto- assemblage ou greffage _____	112
I. 3. c. iii. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique _____	112
I. 4. Modes d'accumulation de l'espèce cible : application à l'analyse de métaux _	113
<i>I. 4. a. Accumulation par échange d'ions</i> _____	114
<i>I. 4. b. Accumulation par complexation</i> _____	115
I. 4. b. i. Electrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées (EPCCM) _____	115
I. 4. b. ii. Electrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage _____	117
I. 4. b. iii. Electrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique _____	118
I. 5. Application des ECMs à la détection d'ions métalliques _____	122
<i>I. 5. a. Conditions pratiques requises</i> _____	122
<i>I. 5. b. Techniques électrochimiques d'acquisition</i> _____	124
I. 6. Conclusion _____	125

II. Electrodes modifiées par des films de poly(pyrrole-acide malonique) : application à l'électroanalyse de cations métalliques _____ 127

II. 1. Synthèse et électropolymérisation du monomère pyrrole-acide malonique L ₃	130
<i>II. 1. a. Synthèse de L₃</i> _____	130
<i>II. 1. b. Préparation d'électrodes modifiées par des films de polyL₃</i> _____	130
II. 1. b. i. Généralités _____	130
II. 1. b. ii. Electropolymérisation du monomère L ₃ _____	132
II. 2. Complexation et analyse de cations métalliques par des films de polyL ₃ : étude préliminaire _____	134
<i>II. 2. a. Complexation de cations métalliques par le monomère L₃ : étude par électrochimie et spectrométrie de masse</i> _____	134
<i>II. 2. b. Complexation et électroanalyse de cations métalliques avec des électrodes modifiées par des films de polyL₃ : choix des conditions optimales</i> _____	139
II. 2. b. i. Effet du pH _____	140

II. 2. b. ii. Effet de la température _____	140
II. 2. b. iii. Potentiel et temps de réduction _____	141
II. 2. b. iv. Temps de pré-concentration _____	142
<i>II. 2. c. Répétabilité des analyses de cations métalliques avec des films de polyL₃</i> _____	142
<i>II. 2. d. Stabilité opérationnelle</i> _____	144
II. 3. Application des électrodes modifiées C/polyL ₃ à l'analyse voltampérométrique de cations métalliques _____	145
<i>II. 3. a. Généralités</i> _____	145
<i>II. 3. b. Analyse voltampérométrique de Pb(II)</i> _____	146
<i>II. 3. c. Analyse voltampérométrique de Cu(II)</i> _____	147
<i>II. 3. d. Analyse voltampérométrique de Hg(II)</i> _____	149
<i>II. 3. e. Analyse voltampérométrique de Cd(II)</i> _____	150
<i>II. 3. f. Analyse voltampérométrique de Eu(III)</i> _____	151
<i>II. 3. g. Analyse simultanée de plusieurs cations métalliques</i> _____	153
<i>II. 3. h. Interférences et sélectivité</i> _____	155
II. 3. h. i. Interférence du cuivre sur l'analyse du plomb _____	156
II. 3. h. ii. Interférence du cadmium sur l'analyse du cuivre _____	157
II. 3. h. iii. Interférence du plomb sur l'analyse du cuivre _____	158
<i>II. 3. i. Exactitude des mesures</i> _____	159
<i>II. 3. j. Analyse d'un échantillon réel</i> _____	160
II. 4. Etude thermodynamique de la complexation de cations métalliques dans des films de polyL ₃ _____	162
<i>II. 4. a. L'adsorption</i> _____	162
<i>II. 4. b. Les isothermes d'adsorption</i> _____	164
<i>II. 4. c. Application de la théorie de Langmuir au phénomène de complexation des cations Cu(II) et Pb(II) par le film de polyL₃</i> _____	165
<i>II. 4. d. Conclusion de l'étude thermodynamique de la complexation de cations métalliques dans les films de polyL₃</i> _____	172
II. 5. Conclusion _____	172

III. Analyse voltammétrique de cations métalliques avec des électrodes modifiées par des films de poly(pyrrole-"EDTA")	174
III. 1. Synthèse du monomère pyrrole-"EDTA" L ₄	174
III. 2. Etude par électrochimie et spectrométrie de masse de la complexation de cations métalliques par le monomère L ₄	175
III. 2. a. Caractéristiques électrochimiques en milieu aqueux du plomb(II) et du cuivre(II) en présence de L ₄	175
III. 2. b. Etude de la complexation de L ₄ par spectrométrie de masse	177
III. 2. c. Conclusion	180
III. 3. Synthèse et complexation des films de polyL ₄	180
III. 3. a. Conditions d'électropolymérisation du monomère L ₄	180
III. 3. b. Optimisation des conditions d'analyse de cations métalliques par des films de polyL ₄	182
III. 3. b. i. Influence du pH sur la réponse voltammétrique des films de polyL ₄ en présence de Pb(II)	183
III. 3. b. ii. Influence du potentiel de réduction sur la réponse voltammétrique des films de polyL ₄ en présence de Pb(II)	183
III. 3. b. iii. Influence du temps de préconcentration et de l'épaisseur des films de polyL ₄ sur complexation compétitive des ions Pb(II) et Cu(II)	186
VI. Conclusion et perspectives	188
Références du chapitre III	191
CONCLUSION GENERALE	201
PARTIE EXPERIMENTALE	205
I. Synthèse	205
I. 1. Réactifs et solvants utilisés	205
I. 2. Synthèse du tris (2-aminoéthyl(N-méthylferrocène)) amine : L ₁	205
I. 2. a. Première étape	205
I. 2. b. Deuxième étape	206

I. 2. c. Complexes de L_1	207
I. 3. Synthèse du 1,3,5-tridesoxy-1,3,5-tris(méthylferrocèneamino)-cis-inositol : L_2	207
I. 4. Synthèse de l'acide(3-(pyrrole-1-yl)propyl) malonique : L_3	208
I. 5. Synthèse du N,N'-éthylènebis[N-[(3-(pyrrole-1-yl)propyl) carbamoyl) méthyl]-glycine] : L_4	209
I. 5. a. Première étape : synthèse du 3-(pyrrole-1-yl)propylamine	209
I. 5. b. Deuxième étape	210
II. Analyses physico-chimiques	211
II. 1. Appareillages utilisés	211
II. 2. Potentiométrie	212
II. 2. a. Matériels et réactifs	212
II. 2. b. Calibration de l'électrode	214
II. 2. c. Mesures des constantes d'acidité des ligands L_1 et L_2	215
II. 2. d. Mesures des constantes de complexation à 298 K	215
II. 2. e. Traitement par Hyperquad 2000	216
II. 3. Electrochimie	216
II. 3. a. Réactifs et solutions	216
II. 3. b. Electrochimie du ligand L_1	216
II. 3. c. Electrochimie du ligand L_2	217
III. Partie expérimentale du Chapitre III	217
III. 1. Réactifs et solutions	217
III. 2. Appareillage électrochimique	218
III. 3. Préparation des électrodes modifiées	219
III. 3. a. Electrodes modifiées par les films de poly L_3	219
III. 3. a. Electrodes modifiées par les films de poly L_4	219
III. 4. Procédure analytique de détection des cations métalliques	219
Références de la partie expérimentale	221

INTRODUCTION

GENERALE

Abréviations utilisées

Å	Angstrom (10^{-10} m).
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane.
CH ₃ CN	Acétonitrile.
CV	Voltammétrie cyclique.
DMF	Diméthylformamide.
DMSO	Diméthyl sulfoxyde.
DPV	Voltammétrie à impulsion dérivée.
ϵ	Coefficient d'extinction molaire.
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague ($(E_{p_a} + E_{p_c})/2$).
ECM	Electrode chimiquement modifiée.
ECS	Electrode au calomel saturé.
EDTA	Ethylène diamine tétraacétique de disodium.
EPC	Electrode à pâte de carbone.
ESI	Ionisation par électrospray.
FT-IR	Infra-rouge à transformée de Fourier.
λ	Longueur d'onde.
UV	Ultraviolet.
Py	Pyrrole.
RX	Rayons X.
RMN	Résonance magnétique nucléaire.
TACI	1,3,3-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol.
TBAP	Perchlorate de tétra- <i>n</i> -butylammonium.
TBAOTf	Trifluorométhanesulfonate de tétra- <i>n</i> -butylammonium.
TEAP	Perchlorate de tétraéthylammonium.
Tf	Triflate : trifluorométhanesulfonate.
TREN	Tris(2-aminoéthyl)amine.

Introduction générale

La conception de capteurs chimiques pour la détection et le dosage d'espèces cationiques dans des échantillons réels et sur site révèle toute son importance si l'on considère le rôle primordial joué par les cations métalliques dans les processus environnementaux et biologiques. Plusieurs approches analytiques sont possibles, en particulier les méthodes optiques (spectroscopies d'absorption et d'émission) et les méthodes électrochimiques. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à deux approches électrochimiques pour l'analyse de cations métalliques : la reconnaissance électrochimique cationique et la redissolution anodique.

La reconnaissance électrochimique cationique est une approche originale et prometteuse, basée sur le principe de la reconnaissance moléculaire. Cette méthode nécessite la conception de récepteurs moléculaires synthétiques, capables de complexer sélectivement un cation cible. Ces récepteurs doivent en outre être fonctionnalisés par une unité signalétique rédox capable de rendre compte qualitativement et quantitativement de l'évènement de complexation.

La deuxième technique que nous avons étudiée est plus classique, puisqu'elle concerne l'analyse de cations métalliques par « stripping voltammetry ». Cette technique est habituellement basée sur la préconcentration de métaux par réduction électrochimique sur électrode de mercure, suivie de leur analyse qualitative et quantitative suite à leur redissolution anodique. Notre originalité dans ce domaine a été d'étudier la possibilité de remplacer l'électroréduction des cations métalliques sur mercure par leur préconcentration par complexation dans des films de polymères complexants déposés sur électrode de carbone.

Dans le chapitre I, nous présentons les propriétés des cations métalliques et des ions lanthanides, leur influence et leur utilité dans les processus environnementaux et biologiques.

Le chapitre II concerne l'étude fondamentale en solution de deux récepteurs moléculaires possédant plusieurs centres rédox communicant électroniquement entre eux.

Nous nous sommes intéressés à leurs propriétés de reconnaissance électrochimique cationique. Si la complexation de l'espèce cible par le récepteur entraîne une modification sensible de la communication électronique entre les centres rédox, il est alors possible de détecter et de quantifier cette espèce. Nous rappelons tout d'abord le principe de la reconnaissance électrochimique cationique illustré par quelques exemples de la littérature. Ensuite, nous abordons l'étude d'un récepteur rédox comportant trois centres ferrocéniques et un site de complexation de type tripode tétraaminé (**TREN**) et ses propriétés de reconnaissance électrochimique vis-à-vis de cations métalliques, en particulier des ions lanthanides. Enfin, la dernière partie de ce chapitre concerne l'étude des propriétés de reconnaissance cationique d'un récepteur triferrocénique à plate forme cyclohexanique possédant des fonctions amine et alcool (**TACI**).

Le chapitre III est consacré à l'étude d'électrodes modifiées par des films de polypyrrole complexants, électrodéposés sur électrode de carbone, pour la détection et la quantification de traces de métaux lourds en milieux aqueux. Dans une première partie, sont présentées les différentes méthodes d'immobilisation de groupes complexants ainsi que la technique de préconcentration par complexation, suivie de la séquence réduction-redissolution anodique. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude en solution d'un monomère pyrrole-acide malonique et à l'application du polymère poly(pyrrole-acide malonique) déposé sur électrode à l'électroanalyse de traces de cations métalliques en milieu aqueux. Enfin, la troisième partie concerne l'étude d'un monomère pyrrole-EDTA en solution et les propriétés de détection de cations métalliques par les électrodes modifiées par des films de poly(pyrrole-EDTA).

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présenterons, au travers d'exemples significatifs, le rôle joué par les cations métalliques dans les processus environnementaux et biologiques, ainsi que le développement des chélateurs thérapeutiques en cas d'intoxication par ces métaux. Puis nous verrons le cas particulier des lanthanides et leurs différentes applications

I. Enjeux de la détection des cations métalliques

La détection des cations métalliques a toute son importance dans deux domaines : l'environnement et la médecine. En effet, la présence de cations métalliques dans les écosystèmes influe directement sur la santé des êtres vivants. Le développement de nouvelles méthodes de détection et de dosage de ces espèces cibles est donc un objectif de première importance.

I. 1. Origine et devenir des métaux dans l'environnement

I. 1. a. Apports telluriques naturels : érosion, transport, sédimentation

Les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Ce sont des éléments lourds, concentrés dans le magma granitique. Les métaux sont également présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (traces). Depuis la formation de la Terre, ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leur concentration à la surface du globe [1]. Des concentrations importantes peuvent ainsi être mesurées dans certains sites, tout particulièrement autour des massifs granitiques. Quatre fractions minéralogiques majeures peuvent être distinguées : carbonates (calcaires), quartz (silices), argiles (aluminosilicates), matière organique. L'érosion de l'écorce terrestre est susceptible d'enrichir les cours d'eau en éléments métalliques.

En tête de bassin, les roches sont altérées et désagrégées par l'action mécanique de l'érosion (agents météoriques) et par l'attaque des acides formés dans l'atmosphère (acide carbonique) ou issus de la décomposition de la matière organique (acides humiques) :

- les métaux fixés dans les roches sous forme d'oxydes ou de silicates sont peu altérables chimiquement ; les oxydes et silicates métalliques sont libérés de la roche par érosion et transportés sous forme de particules ;
- les métaux présents dans les roches sous forme de sulfures et de carbonates sont au contraire attaqués chimiquement et très facilement dissous dans l'eau.

L'eau transporte en aval les débris rocheux et les divers sels solubilisés. En plaine, lorsque le courant de l'eau devient insuffisant pour assurer le transport des particules rocheuses, celles-ci s'accumulent dans le lit du cours d'eau : il y a sédimentation.

Dans les conditions environnementales, les métaux sont relativement peu solubles dans l'eau et restent majoritairement associés à la phase solide. Les concentrations en éléments métalliques dans la phase aqueuse sont comparativement bien moindres par rapport à celles dans la phase solide. Ainsi, le dépôt de particules au fond du lit des cours d'eau conduit potentiellement à une accumulation des éléments métalliques dans les sédiments. Ces particules solides sont plus ou moins riches en éléments métalliques selon la nature géologique du terrain dont elles sont issues. Comparativement aux terrains siliceux, les terrains carbonatés sont pauvres en éléments métalliques, les métaux (électropositifs) étant préférentiellement associés chimiquement aux aluminosilicates (chargés négativement). Les métaux inclus dans la matrice rocheuse des particules sédimentaires ne sont pas susceptibles de se dissoudre directement dans l'eau. Les métaux dissous dans l'eau, notamment ceux apportés ultérieurement par l'activité humaine, ont tendance à s'adsorber à la surface des particules en suspension. Ces métaux adsorbés peuvent être remis en solution en cas de changement des conditions physico-chimiques du milieu [2]. L'adsorption sur les particules dépend de la surface exposée et donc de la granulométrie du sédiment : plus les particules sédimentaires sont petites et plus la surface de contact avec le milieu est importante. Les métaux s'adsorbent en particulier très facilement sur les argiles, très fines particules d'aluminosilicates. L'adsorption est également favorisée lorsque les concentrations en matière organique sont élevées.

I. 1. b. Autres apports d'origine naturelle

Des apports de métaux par la voie atmosphérique existent également : volcanisme, érosion et transport éoliens de poussières, transport d'aérosols d'origine océanique, feux de forêts, etc. Certaines eaux souterraines, en particulier dans les régions volcaniques ou dans

les nappes profondes, sont très riches en métaux. Pour le cas particulier des eaux marines, l'activité tectonique et le volcanisme sous-marins sont également à l'origine d'un apport en éléments métalliques important.

I. 1. c. Apports anthropiques

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes (bons conducteurs de chaleur et d'électricité, caractéristiques de dureté, de malléabilité, possibilités d'alliages, propriétés catalytiques, etc.) les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation n'a apporté aucun changement quant aux quantités de métaux présentes sur Terre : l'activité humaine ne crée ni ne détruit d'éléments métalliques. En revanche, elle modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans l'environnement [3]. Les gisements et les filons métallifères sont exploités, parfois de très longue date et l'activité minière peut être à l'origine d'une dispersion des métaux dans l'environnement. Le milieu aquatique, notamment, peut être contaminé *via* les eaux de ruissellement. Même si grâce à un durcissement des réglementations et également aux efforts importants des industriels eux-mêmes, les émissions industrielles en métaux ont fortement diminué, l'industrie est néanmoins responsable de la majorité des rejets directs dans l'eau et le traitement des minerais et l'industrie métallurgique restent à l'origine d'émissions atmosphériques importantes.

La combustion du charbon et du fioul lourd, souvent chargés en métaux, est aussi responsable d'une dispersion atmosphérique significative de ces derniers. L'utilisation du plomb comme antidétonant dans l'essence a constitué un mode de contamination majeur de l'environnement par cet élément. Les rejets associés à la mise en décharge ou à l'incinération des produits arrivés en fin de vie sont également notables : c'est le cas par exemple du plomb et du cadmium des piles, batteries et accumulateurs, ou du mercure des instruments de mesure (e.g. thermomètres, baromètres). Les activités agricoles sont également à l'origine d'une contamination de l'environnement. Le sulfate de cuivre (bouillie bordelaise) est utilisé pour traiter les vignes et les arbres fruitiers. L'arséniate de plomb ou des dérivés mercuriels ont été utilisés dans le passé comme pesticides. Certains engrais riches en phosphates peuvent aussi contenir du cadmium, présent comme impureté. Les boues des stations d'épuration, les composts d'ordures ménagères, ou le lisier utilisés pour amender les surfaces agricoles, sont également susceptibles d'être contaminés par les

métaux. Certaines utilisations posent encore des problèmes particuliers, comme par exemple la dispersion des plombs de chasse ou l'usure des pneus, le zinc (accompagné du cadmium comme impureté) étant utilisé comme durcisseur pour la fabrication des pneus. On peut citer également le problème de la viande porcine provenant dans sa majeure partie d'élevages industrialisés dans l'ouest de la France qui assure 75% de cette production (55% en Bretagne, 20% en Normandie et Pays de Loire) et qui engendre une pollution considérable des sols et de l'eau par les nitrates, le phosphore et différents métaux (cuivre, zinc) apportés par l'alimentation (comme facteurs de croissance) et présents dans les déjections des porcs.

I. 1. d. Devenir des métaux dans l'environnement aquatique

Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changement de pH ou de conditions rédox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau par exemple. A mesure que le cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente, ce qui favorise la formation de complexes stables entre les métaux et la matière organique. Par ailleurs, par l'activité bactérienne les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices ; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques. C'est également dans ces conditions réductrices que le mercure est méthylé par des bactéries, puis très fortement accumulé par les organismes vivants.

I. 2. Comportement des métaux et biodisponibilité

Dans les milieux aqueux, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques. Ils peuvent être complexés par différents types de ligands présents dans ces milieux :

- les éléments et composés chimiques inorganiques ; parmi les ligands possibles pour les métaux, on trouve les anions suivants : chlorure, bromure, cyanure, nitrite, carbonate, hydroxyde, etc ;
- les éléments et composés organiques (e.g. composés formant la matière organique dissoute, MOD).

Il s'agit dans le premier cas de la complexation inorganique et de la complexation organique dans le second cas.

Par analogie, on appelle également complexation avec le ligand biotique la fixation du métal par les organismes. L'interaction entre les organismes vivants et le métal dépend entre autres de la forme sous laquelle ce dernier se trouve dans le milieu. Les phénomènes de complexation faisant intervenir les métaux sont gouvernés par un ensemble de paramètres physico-chimiques. Ceux-ci modifient la spéciation des métaux, c'est à dire qu'ils influent sur la répartition des différentes formes chimiques métalliques, mais agissent également sur l'assimilation par les organismes vivants. Parmi ces paramètres, on peut citer le pH, le potentiel d'oxydoréduction et bien sûr la quantité de ligands disponible (aussi appelée capacité complexante). C'est ainsi que, dans la plupart des cas, les concentrations métalliques totales (voir définitions dans le tableau I. 1) sont connues pour être de mauvais indicateurs d'effets sur les organismes du compartiment aquatique [4]. Pour quelques métaux (e. g. Ag, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), les concentrations en ions métalliques libres ainsi que celles de certains complexes sont, semble-t-il, principalement responsables de la toxicité [5].

Tableau I. 1 : quelques définitions des termes fréquemment utilisés pour qualifier la fraction des métaux mesurée dans l'eau.

Métal total	Quantité totale de métal, sous toutes ses formes. Le métal total englobe à la fois les quantités fixées sur les particules (métal particulaire) et celles dissoutes dans le milieu (métal dissous).
Métal particulaire	Quantité de métal fixée sur des particules retenues par un filtre de 0,45 µm.
Métal «libre»	Espèce métallique la plus simple, sous sa forme ionisée, accompagnée, en solution aqueuse, de sa sphère d'hydratation. Les espèces «libres» appartiennent à la fraction métallique dissoute.

Pour que les métaux présents dans les différents compartiments de l'environnement aquatique exercent un effet sur les organismes, ils doivent être sous une forme chimique ayant la capacité d'atteindre les cibles biologiques. En d'autres termes, il est nécessaire qu'ils soient biodisponibles. Certains auteurs considèrent qu'un métal est biodisponible s'il

est assimilable par les organismes, pour d'autres il faut en plus qu'il soit susceptible d'induire un effet :

- Selon Newman et Jagoe [6], la biodisponibilité est définie comme la possibilité qu'un contaminant soit assimilé et/ou adsorbé sur un organisme vivant.
- Selon Campbell [5], un métal est considéré comme biodisponible quand il est assimilé par un organisme et peut entraîner un effet sur celui-ci.

Les effets biologiques associés aux métaux (M) ont souvent été reliés à la concentration de l'ion métallique libre (M^{n+}) mais aussi à celles de certaines formes complexées à des ligands inorganiques et organiques [5]. Des méthodes d'analyse de ces différentes formes chimiques, c'est à dire d'évaluation des concentrations en ions libres et en complexes inorganiques et organiques, sont donc nécessaires à une bonne interprétation des effets des métaux sur les organismes vivants.

I. 3. Réglementation

La directive européenne 2000/60/CE établit un cadre pour maintenir et améliorer la qualité des eaux d'ici 2015. Cette directive présente, en particulier, une stratégie pour le contrôle de la pollution par les substances les plus préoccupantes en imposant de définir des normes de qualité. Ces normes de qualité sont des concentrations seuils qui ne doivent pas être dépassées dans l'eau pour assurer la protection des écosystèmes et de la santé humaine. Quatre métaux font partie de la liste des substances prioritaires accompagnant cette directive : le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel.

Les eaux potables doivent respecter des valeurs inférieures ou égales aux limites de qualité définies dans l'article 56 du décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2002 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exception des eaux minérales naturelles (Journal Officiel du 22 décembre 2001). Les limites de qualité (tableau I. 2) sont définies comme étant les concentrations maximales admises et qui sont donc des critères de qualité à respecter. L'objectif de ce décret est de présenter les éléments remarquables et de donner les limites quantitatives que les producteurs et distributeurs d'eau potable doivent respecter.

Tableau I. 2 : limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, selon l'article 56 du décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2002.

Elément métallique	Limites de qualité	
	Concentration en mol/L	Concentration en ppb
Plomb	$4,83 \times 10^{-8}$	10
Nickel	$3,41 \times 10^{-7}$	20
Mercure	$4,98 \times 10^{-9}$	1
Cuivre	$3,15 \times 10^{-5}$	2000
Chrome	$9,62 \times 10^{-7}$	50
Cadmium	$4,45 \times 10^{-8}$	5
Arsenic	$1,33 \times 10^{-7}$	10
Antimoine	$4,11 \times 10^{-8}$	5

I. 4. Les cations métalliques dans les processus biologiques

Les organismes vivants ont évolué en présence des éléments métalliques et certains métaux sont mêmes essentiels et nécessaires à de faibles doses aux processus biologiques : ce sont les oligo-éléments, comme le fer qui est présent dans de nombreux cytochromes. D'autres métaux sont non essentiels et éventuellement toxiques, comme par exemple le plomb et l'argent. Les éléments métalliques ont en effet la propriété de se fixer sur des protéines et ainsi de modifier la structure moléculaire et le mode d'action de ces dernières. Ces modifications de structure peuvent être essentielles à la bonne fonctionnalité de certaines protéines (enzymes, pigments respiratoires), ou au contraire induire un effet toxique en les inactivant. Les organismes sont capables, dans une certaine mesure, d'utiliser et de réguler les concentrations en métaux qui leur sont essentiels. Des effets toxiques apparaissent lorsque cette régulation ne peut plus avoir lieu. Le tableau I. 3 établit la liste des éléments dont on a constaté qu'ils étaient essentiels ou toxiques, ainsi que des notes sur leurs fonctions biologiques [7].

Tableau I. 3 : fonctions et toxicité des métaux dans les éléments biologiques [7].

Z	Métaux	Fonctions biologiques	Toxicité	Commentaires
21	Scandium	Aucune connue	A peine toxique.	
22	Titane	Aucune connue.	Relativement inoffensif.	Relativement indisponible à cause de l'insolubilité de TiO ₂ .
23	Vanadium	Essentiel pour les poulets et les rats.	Extrêmement toxique pour les mammifères par injection intraveineuse.	Polluant possible venant des fumées industrielles.
24	Chrome	Essentiel ; impliqué dans le métabolisme du glucose et du diabète.	Extrêmement toxique sous forme de Cr(VI) ; cancérigène ; modérément toxique sous forme de Cr(III).	Polluant potentiel depuis que la quantité utilisée industriellement est grande par rapport aux niveaux biologiques normaux ; normalement peu disponible à cause de sa faible solubilité. Cr(VI) utilisé dans les tours de réfrigération est un danger pour l'environnement.
25	Manganèse	Essentiel pour tous les organismes ; active de nombreuses enzymes.	Modérément toxique.	
26	Fer	Essentiel pour tous les organismes.	Une consommation excessive peut provoquer de la sidérose et des dommages aux organes à cause d'un stockage excessif de fer (hémochromatose).	Elément très abondant (5% de la croûte terrestre) ; peut ne pas être disponible aux pH élevés.
27	Cobalt	Essentiel pour de nombreux organismes, y compris les mammifères.	Très toxique pour les plantes et modérément toxiques pour les mammifères par injection intraveineuse.	
28	Nickel	Oligo-élément essentiel. Métal actif dans plusieurs hydrogénases et dans les uréases de plantes.	Très toxique pour la plupart des plantes ; modérément toxique pour les mammifères ; cancérigène.	Polluant industriel local de l'air et de l'eau.

Z	Métaux	Fonctions biologiques	Toxicité	Commentaires
29	Cuivre	Essentiel pour tous les organismes ; constituant des enzymes rédox et de l'hémocyanine.	Très toxique pour la plupart des plantes ; extrêmement toxique pour les invertébrés, modérément pour les mammifères.	Pollution par les fumées industrielles et peut être par l'utilisation de l'agriculture. La maladie de Wilson, génétiquement récessive, provoque une augmentation toxique du stockage du cuivre.
30	Zinc	Essentiel pour tous les organismes. Utilisé par plus de 70 enzymes.	Modérément à légèrement toxique.	Pollution par les fumées industrielles, peut provoquer des affections pulmonaires.
<i>La plupart des métaux lourds sont comparativement sans importance biologique. Quelques-unes des exceptions sont :</i>				
42	Molybdène	Essentiel pour tous les organismes ; utilisé par les enzymes en relation avec la fixation de l'azote et la réduction des nitrates.	Modérément toxique et antagoniste du cuivre.	La pollution par les fumées industrielles peut être reliée à des affections pulmonaires.
48	Cadmium	Début de preuve du caractère essentiel à l'état d'ultra traces chez les rats.	Modérément toxique pour tous les organismes ; poison cumulatif chez les mammifères.	A provoqué des maladies graves (« itai itai ») au Japon à cause de la pollution. Peut aussi poser des problèmes de pollution dans son association avec l'utilisation industrielle du zinc.
50	Étain	Début de preuve du caractère essentiel à l'état d'ultra traces chez les rats.	Les composés organostanniques sont utilisés comme produits bactériostatiques et fongistatiques ; leur utilisation comme stabilisants des peintures navales est maintenant déconseillé à cause des dangers pour les êtres vivants des estuaires et de la mer.	
74	Tungstène	Rare.	Antagoniste du molybdène.	Présent dans de enzymes de bactéries thermophiles.

Chapitre I

Z	Métaux	Fonctions biologiques	Toxicité	Commentaires
78	Platine	Aucune connue.	Modérément toxique pour les mammifères par injection intraveineuse.	Cis-diamminedichloroplatine(II) utilisé comme médicament anticancéreux.
79	Or	Aucune connue.	Rarement toxique.	Utilisé dans certains traitements de l'arthrite.
80	Mercure	Aucune connue.	Très toxique, poison cumulatif chez les mammifères.	Graves problème de pollution venant de l'utilisation de composés organomercuriels comme fongicides et des usages industriels du mercure.
82	Plomb	Aucune connue.	Très toxique pour la plupart des plantes ; poison cumulatif pour les mammifères. Inhibe la synthèse de l'hémoglobine chez les mammifères. Toxique du système nerveux central.	Polluant universel de l'atmosphère, concentré dans les zones urbaine, venant de la combustion du tétraéthylplomb dans l'essence ; empoisonnements dus à des pigments de peintures à base de plomb.

En résumé, certains métaux sont donc indispensables aux organismes vivants alors que d'autres, en revanche, ne sont pas essentiels. La toxicité, même à de très faibles concentrations, de certains de ces métaux non essentiels (cadmium, plomb, mercure, arsenic) est reconnue alors que les métaux essentiels peuvent également devenir dangereux à de fortes concentrations (zinc, cuivre). On soupçonne que les métaux non essentiels interviennent dans les voies métaboliques d'éléments essentiels de structure chimique apparentée, nuisant ainsi aux fonctions de ces éléments. Inversement, les métaux essentiels peuvent modifier les effets nocifs des éléments toxiques.

I. 5. Mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en métaux et traitement thérapeutique des intoxications

L'étude des mécanismes biologiques de défense contre les surcharges en métaux toxiques permet de concevoir des chélateurs synthétiques mimant les molécules naturelles de défense des êtres vivants. La conception de chélateurs à visée thérapeutique nécessite de plus la connaissance parfaite de la sélectivité du ligand synthétisé et de la stabilité du complexe métal-ligand [8, 9]. La théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) développée par Pearson [10, 11] permet de prévoir l'affinité d'un ligand pour le métal cible. Selon cette théorie, l'interaction entre deux entités est assimilée à un équilibre acide-base. Les ions ou les atomes aisément polarisables sont considérés comme mous, tandis que ceux qui possèdent une densité de charge plus élevée sont dits durs car leur nuage électronique est moins apte à se déformer. Dans le premier cas, les liaisons formées possèdent un caractère covalent contrairement au second, où la liaison est de type ionique. Les ions susceptibles d'être présents dans l'eau du robinet, ainsi que certains métaux toxiques, peuvent être ainsi répartis en trois catégories rappelées dans le tableau I. 4. L'affinité d'un ion métallique pour un atome donneur peut ainsi être prévue puisqu'un métal mou se lie préférentiellement à des ligands mous (groupes thiol ou thiolate par exemple). Il en va de même pour les partenaires durs (amines, groupements oxygénés...) (tableau I. 4).

Tableau I. 4 : classification selon la théorie HSAB des cations métalliques susceptibles d'être contenus dans l'eau et de quelques groupes fonctionnels [10, 11].

Acides durs	Acides intermédiaires	Acides mous
Sn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+}	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}	Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+}
Bases dures	Bases intermédiaires	Bases molles
H_2O , OH^- , F^- , CH_3CO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	C_6H_5^- , NH_2^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P , CN^- , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-

Une partie de notre étude a été consacrée à l'électroanalyse des cations cuivre(II), cadmium(II), mercure(II) et plomb(II). Nous allons voir plus en détail quels types de chélateurs thérapeutiques ont été et sont encore utilisés pour ces quatre cations métalliques.

I. 5. a. Surcharge en plomb

La toxicité du plomb, amplement décrite dans la littérature [12], est intimement liée aux propriétés électroniques particulières de l'ion Pb^{2+} et notamment de son caractère acide intermédiaire dans la classification HSAB. De par ce caractère intermédiaire, le plomb ne présente pas de préférence marquée pour l'une ou l'autre catégorie des atomes donneurs puisqu'il s'accommode bien à un environnement oxygéné, azoté ou soufré, avec une grande adaptabilité de la géométrie de coordination. Ainsi, l'ion Pb^{2+} peut former de deux à dix liaisons avec les atomes qui l'entourent.

Contrairement à d'autres métaux tels que le fer, le cuivre ou le zinc indispensables au bon fonctionnement du corps humain, le plomb n'intervient dans aucun processus physiologique de notre organisme. En l'absence de rôle biologique, aucun récepteur naturel spécifique du plomb n'a été identifié à ce jour. Les organismes vivants ont toutefois développé des mécanismes de défense contre la contamination par les métaux toxiques qui sont essentiellement passifs et non spécifiques. Ainsi, les végétaux sécrètent des phytochélatines, polypeptides de faible masse moléculaire dont la structure primaire est constituée d'un enchaînement de résidus gamma-glutamate, cystéine et glycine (figure I. 1), bien que d'autres amino-acides aient été identifiés à la place de la glycine [13].

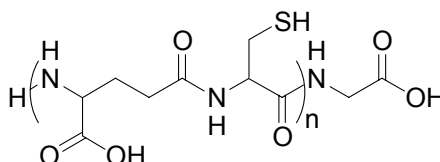


Figure I. 1 : Structure primaire d'une phytochélatine ($n = 2 - 5$).

Dans le règne animal, la réponse aux surcharges de plomb repose sur la biosynthèse de métallothionéines, polypeptides de faible masse moléculaire ($\sim 6\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) constitués d'une soixantaine d'acides-amino, riches en résidus soufrés cystéine qui favorisent l'élimination des métaux toxiques [13, 14]. Paradoxalement la pharmacopée ne dispose pas d'antidote spécifique au plomb en dépit d'une riche chimie de coordination de cet élément [15]. Quelques exemples de substances médicamenteuses testées chez l'animal et l'homme dans le but d'éliminer le plomb immobilisé *in-vivo* sont représentés figure I. 2 [16]. Il s'agit d'agents chélatants dérivés de l'acide éthylènediaminetétraacétique (H_4EDTA) ou d'antidotes qui incorporent des groupements thiol tels que le 2,3-dimercapto-1-propanol (BAL), le 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate de sodium (DMPS), la N-(2-mercapto-propyl)glycine, l'acide *méso*-2,3-dimercaptosuccinique (DMSA) ou la *D*-pénicillamine.

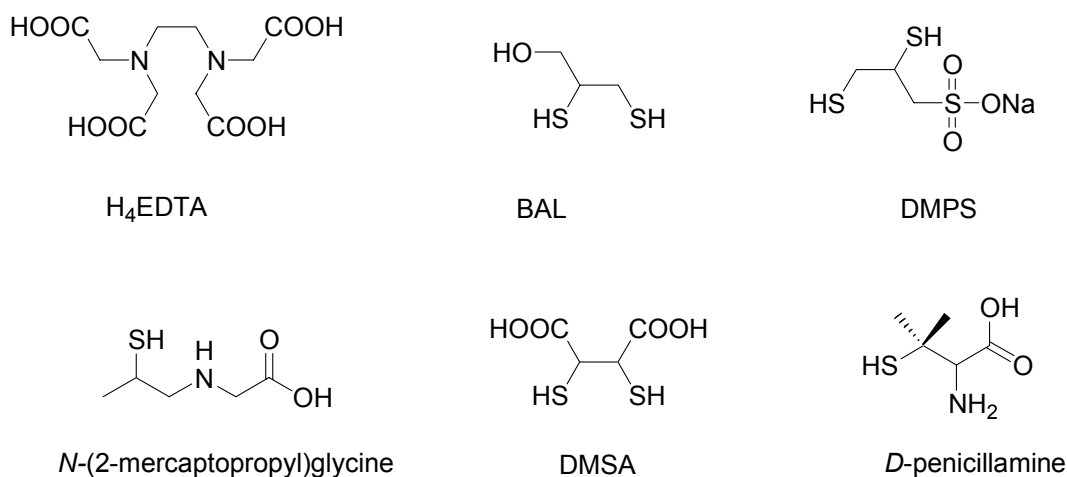
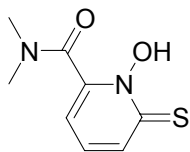


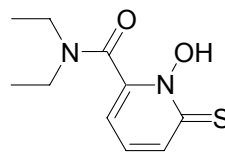
Figure I. 2 : structure moléculaire de quelques agents complexants du plomb utilisés en médecine.

Plus récemment, d'autres séquestrants soufrés du plomb ont été proposés tels que des dérivés thiohydroxamate [17] ou hydroxypyridinethione [18] mais aucun n'a été soumis à des tests cliniques (figure I. 3).

Exemples de dérivés hydroxypyridinethione

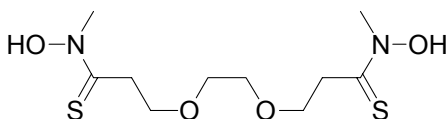


6-(Diméthylcarbamoyl)-
1-hydroxy-2(1H)-pyridine-2-thione

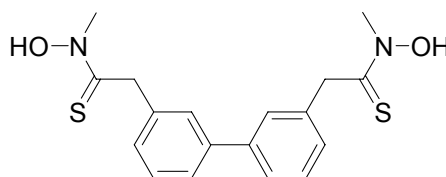


6-(Diéthylcarbamoyl)-
1-hydroxy-2(1H)-pyridine-2-thione

Exemples de dérivés thiohydroxamate



N-hydroxy-3-{2-[2-(hydroxyméthylthiocarbamoyl)
éthoxy]éthoxy}-N-méthyl thiopropionamide



N-hydroxy-3-{3'-[(hydroxyméthylthiocarbamoyl)
méthyl]biphényl-3-yl}-N-méthyl thioacétamide

Figure I. 3 : structure moléculaire de quelques agents complexants du plomb non testés cliniquement [17, 18].

I. 5. b. Surcharge en cuivre

Le cuivre est un métal doué de puissantes propriétés catalytiques. Il est incorporé à de nombreuses enzymes dont la plus importante, la cytochrome oxydase, active les processus respiratoires des cellules animales et végétales. Il intervient dans la synthèse de la lysyl oxydase (impliquée dans le processus de maturation des réseaux de collagène et d'élastine), dans celle de la superoxyde dismutase (SOD), puissant anti-oxydant qui intervient aussi dans les processus anti-inflammatoires ; la SOD protège les cellules des effets toxiques des radicaux libres et de la peroxydation lipidique [19]. Lors d'une intoxication à dose élevée, le cuivre s'accumule dans le foie et les organes nobles provoquant une hépatite, puis une cirrhose dite "cirrhose pigmentaire du cuivre". Des lésions des reins apparaissent (néphrite), ainsi que de l'ostéomalacie (responsable de fractures spontanées) et des lésions du système nerveux (qui provoquent des tremblements et de l'épilepsie). Une telle situation se rencontre dans la maladie de Wilson, maladie héréditaire rare et récessive, caractérisée par un déficit de la synthèse de la céruloplasmine, protéine plasmatique porteuse du cuivre. La toxicité aiguë est essentiellement le fait d'une

inhalation accidentelle (fièvre des fondeurs) qui se manifeste par de la fièvre, une irritation des voies respiratoires, des maux de tête et des douleurs musculaires.

Le cuivre(II) est classé comme un acide intermédiaire (tableau I. 4), et le traitement de l'intoxication par le cuivre fait appel à divers chélateurs possédant des fonctions amine et/ou thiol comme la D-pénicillamine (figure I. 2) ou la triéthylènetétramine (TRIEN). La molécule de D-pénicillamine comporte un seul atome de soufre, mais l'azote du groupe amine peut également jouer le rôle de donneur d'électrons pour la complexation des ions cuivre(II). La TRIEN comporte quatre fonctions amine et possède des propriétés assez semblables à celles de l'EDTA, mais elle provoque une déficience en fer qu'il faut compenser.

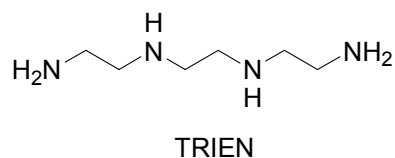


Figure I. 4 : formule développée de la TRIEN (N,N'-bis(2-aminoéthyl)-1,2-éthanediamine).

I. 5. c. Surcharge en mercure

Le mercure est un métal qui change facilement d'état et de propriétés. Très volatil, il passe aisément de l'état liquide à l'état gazeux à température ambiante. C'est un métal très réactif au milieu dans lequel il se trouve (température, composition chimique...). En présence d'oxygène, le mercure s'oxyde très facilement passant de l'état métallique (Hg^0), liquide ou gazeux, à l'état ionisé (Hg^{2+}). C'est aussi un métal qui s'associe facilement aux molécules organiques formant de nombreux dérivés mercuriels.

Le mercure se présente en deux familles distinctes :

- Le mercure métallique ou inorganique qui prend lui-même trois formes différentes :
 - le mercure métallique élémentaire, sous forme liquide (Hg^0).
 - le mercure sous forme gazeuse (Hg^0).
 - le mercure inorganique, sous forme ionique (Hg^{2+}).
- L'autre grande famille est constituée par le mercure organique, quand il se combine avec une molécule organique, à la base de tout élément vivant (ou qui a été vivant). Les composés de mercure organique les plus connus sont le méthylmercure et le diméthylmercure.

Il existe des échanges permanents entre ces différentes formes, car le mercure a une grande capacité à se transformer, notamment sous l'effet de l'acidité du milieu et en présence de molécules assurant ces combinaisons (chlore, soufre). Il peut se lier dans l'organisme aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...), modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques. Le mercure est à l'origine de maladies professionnelles. L'intoxication par le mercure s'appelle l'hydrargie ou hydrargyrisme, caractérisée par des lésions des centres nerveux et se traduisant par des tremblements, des difficultés d'élocution ou des troubles psychiques.

En dehors du milieu professionnel, le mercure est repéré comme un élément toxique, plus particulièrement néphrotoxique, c'est-à-dire agissant sur les reins, ainsi que neurologique, c'est-à-dire agissant sur le système nerveux. Cette toxicité est renforcée par un phénomène de concentration qu'on appelle la bioaccumulation ou bioamplification. La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des métaux lourds dans l'organisme. Le processus se déroule en deux temps : la bioaccumulation commence par l'individu (le mercure soluble, très peu éliminé, est assimilé par l'individu, animal ou poisson) et continue par une transmission entre individus (herbivore, piscivore,...), par "empilements" successifs. Les concentrations augmentent au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne trophique. C'est ce qu'on appelle la bioamplification ou la biomagnification. Ce phénomène de biomagnification représente le principal danger du méthylmercure, car en partant d'un milieu apparemment peu pollué on peut atteindre des concentrations un million de fois supérieures à celle de départ et le milieu devient de ce fait très toxique.

Le mercure(II) est classé comme un acide mou (tableau I. 4) et le traitement de l'intoxication par le mercure fait appel à divers chélateurs soufrés, comme la D-pénicillamine. Le dimercaptopropane sulfonate de sodium (DMPS), plus sélectif au mercure, est considéré comme un médicament de premier choix pour le traitement de l'intoxication mercurielle (figure I. 2).

I. 5. d. Surcharge en cadmium

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi le chlorure de cadmium, qui est soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium, très insoluble. La principale préoccupation vis-à-vis du cadmium correspond aux possibilités

d'expositions prolongées et à de faibles doses. Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. L'essentiel du cadmium ingéré provient de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards et dans une moindre mesure des céréales. La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente. L'accumulation du cadmium s'effectuant principalement dans les reins, cet organe est considéré de ce fait comme un organe "cible". Parmi les expositions professionnelles aux sels de cadmium, on peut noter la métallurgie du zinc, la production de pigments, la fabrication d'accumulateurs, ou le décapage de peintures.

Le cadmium(II) est classé comme un acide mou (tableau I. 4) et le traitement de l'intoxication par le cadmium fait appel à divers chélateurs soufrés, comme le 2,3-dimercapto-1-propanol (BAL), le 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate de sodium (DMPS), la N-(2-mercaptopropyl)glycine, l'acide *méso*-2,3-dimercaptosuccinique (DMSA), la *D*-pénicillamine (figure I. 2), le diéthylthiocarbamate de sodium ou le disulfirame (figure I. 5) [20, 21].

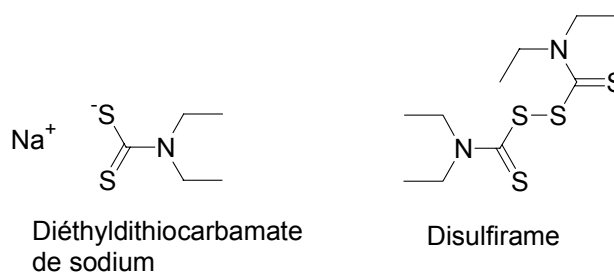


Figure I. 5 : Structure moléculaire de quelques agents complexants du cadmium utilisés en médecine.

II. Les lanthanides

II. 1. Propriétés fondamentales

Les lanthanides, découverts principalement au 19^{ème} siècle, constituent une série de quinze éléments occupant une place particulière au sein de la classification périodique de Mendeleïev. Ils ont été classés en famille à partir de 1940, suite aux travaux de Seaborg [22]. Les lanthanides, ainsi que les éléments yttrium ($Z = 39$) et scandium ($Z = 21$), sont communément appelés "terres rares" [23], même si certains éléments tels que le lanthane (34 ppm), le cérium (60 ppm) et le néodyme (33 ppm) se trouvent en quantité plus abondante que par exemple le plomb (0,0063 ppm) dans la croûte terrestre.

II. 1. a. Configuration électronique et états d'oxydation

La connaissance de ses formes ioniques et de la structure électronique d'un élément est fondamentale pour la compréhension de ses propriétés chimiques et physiques. Les lanthanides aussi appelés "éléments f" présentent la particularité de remplir la sous-couche 4f avant la sous-couche d [24].

Tableau I. 5 : structure électronique et états d'oxydation des lanthanides (les chiffres en gras représentent les états d'oxydation les plus probables) [22].

Z	Configuration électronique	Etats d'oxydation
La (57)	[Xe] 5d ¹ 6s ²	3
Ce (58)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹	3-4
Pr (59)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ³	3-4
Nd (60)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁴	2-3-4
Pm (61)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁵	2-3
Sm (62)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁶	2-3
Eu (63)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁷	2-3
Gd (64)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁷	3
Tb (65)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁹	3-4
Dy (66)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁰	2-3-4
Ho (67)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹¹	2-3
Er (68)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹²	3
Tm (69)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹³	2-3
Yb (70)	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁴	2-3
Lu (71)	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴	3

Le remplissage commence par le lanthane, formé par l'ajout d'un électron à la configuration du baryum. Cet électron occupe la première orbitale 5d plus basse en énergie que l'orbitale 4f. Ensuite, le remplissage des orbitales 4f est progressif jusqu'à l'ytterbium pour lequel la sous-couche 4f est pleine. La configuration particulière du gadolinium

résulte de l'effet stabilisant apporté par la présence des orbitales 4f à demi remplies (tableau I. 5).

Le degré d'oxydation +III prédomine pour toute la série des lanthanides. En effet, les électrons 4f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons 6s et 5d. De plus, certains lanthanides présentent également des états d'oxydation +II et +IV. Ce comportement s'explique par l'apport des orbitales f inoccupées, à demi remplies ou totalement remplies, sur la stabilité de l'élément considéré.

II. 1. b. Propriétés des ions Ln^{3+}

Le nombre de coordination (CN)

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par des nombres de coordination et des géométries associés très variables. La stéréochimie des complexes est donc dictée essentiellement par les répulsions stériques et électrostatiques des ligands [25, 26]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre de petits ligands (8-9) de façon à satisfaire leur demande électronique. De nombreuses études ont montré que la coordination par les ions aquo passe de 9 pour le début de la série ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) à 8 pour les ions plus petits ($\text{Ln} = \text{Tb-Lu}$) [27, 28].

D'un autre côté, des contraintes stériques peuvent avoir une grande influence sur la sphère de coordination et un ligand multidentate donné peut ainsi imposer une coordination particulière autour de l'ion. A l'état solide, des nombres de coordination de 3 à 14 sont observés, les plus fréquents se situant entre 7 et 12 [29]. Les polyèdres associés sont le plus souvent très déformés par rapport aux polyèdres modèles. En solution, des nombres de coordination élevés sont généralement observés, les coordinations 8 et 9 étant les plus communes. Les ions Ln^{3+} vont avoir tendance à compléter leur sphère de coordination avec des molécules de solvant ou des anions si le nombre de sites donneurs offerts par le ligand est trop petit, ou leurs densités électroniques trop faibles. Le nombre de coordination et le rayon ionique des lanthanides sont étroitement liés [30].

Le rayon ionique

La série 4f présente une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique (Z) des éléments augmente. Cette contraction monotone [31, 32] du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible, entraînant une contraction progressive des orbitales 5s, 5p et 6s, 6p vers le cœur (tableau I. 6).

Tableau I. 6 : rayons ioniques (en Å) des ions lanthanides (III) pour différents nombres de coordination [30].

Ln (III)	CN = 6	CN = 7	CN = 8	CN = 9	CN = 10	CN = 12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,270	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,250	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Pm	0,970		1,093	1,144		
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132		1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,120		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861		0,977	1,032		

L'une des conséquences de la contraction des lanthanides est que, lorsqu'on arrive à l'holmium, il n'y a pas d'augmentation de taille de l'ion lorsqu'on passe de $n = 5$ à $n = 6$ et Ho^{3+} a la même taille que Y^{3+} (104 pm), qui est beaucoup plus léger et qui possède des propriétés similaires. Pour cette raison l'yttrium est souvent traité comme un "pseudo-

lanthanide", qui possède une charge, un rayon ionique et une chimie de coordination similaires à ceux des lanthanides. Il constitue d'une certaine façon un pont entre les lanthanides au sens strict et les métaux de transition [33].

II. 2. Nature de la liaison métal-ligand

Le tableau I. 7 compare les ions lanthanides avec les ions métalliques de la première série de transition. Ces deux types d'éléments diffèrent sur plusieurs points, notamment sur le type liaison métal-ligand.

Tableau I. 7 : comparaison des ions des métaux de transition et des lanthanides [33].

	Ions lanthanides	Ions métalliques de la première série de transition
Orbitales du métal	4f	3d
Nombres de coordination courants	6, 7, 8, 9	4, 6
Polyèdres de coordination typiques	Prisme triangulaire, antiprisme carré, dodécaèdre	Carré plan, tétraèdre, octaèdre
Liaison	Peu d'interaction orbitale métal-ligand	Forte interaction orbitale métal-ligand
Direction de liaison	Peu de préférence directionnelle pour les liaisons	Forte préférence directionnelle pour les liaisons
Forces des liaisons	Force des liaisons liée à l'électronégativité, décroissante dans l'ordre : F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Force des liaisons déterminée par l'interaction des orbitales, normalement décroissante dans l'ordre suivant : CN ⁻ , NH ₃ , H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻
Complexes en solution	Ioniques ; échange rapide des ligands	Souvent covalents ; les complexes covalents peuvent échanger lentement leurs ligands

Les cations lanthanides au degré d'oxydation +III possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables du fait de la faible extension spatiale des orbitales f. Ils sont donc considérés comme des acides durs selon la classification de Pearson [10]. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands à atomes donneurs durs, tels que l'oxygène, pour former des liaisons à caractère électrostatique. Ces cations ont une forte affinité pour les molécules d'eau, mais des ligands oxygénés chargés du type carboxylate sont capables de déplacer ces molécules d'eau pour former avec les lanthanides des complexes stables en milieu aqueux. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers et les groupes donneurs carboxamides et sulfoxides interagissent mieux que des ligands moins polaires comme les alcools. D'une manière générale, le caractère électrostatique de la liaison métal-ligand rend ces complexes "labiles", avec des cinétiques de complexation rapides.

II. 3. Propriétés magnétiques / spectroscopiques et applications

II. 3. a. Propriétés magnétiques

Une propriété caractéristique des cations lanthanides trivalents est leur paramagnétisme résultant de la présence d'au moins un électron non-apparié dans leurs orbitales 4f. Seuls les cations lanthane ($4f^0$) et lutécium ($4f^{14}$) sont diamagnétiques. Pour les éléments 3d, le paramagnétisme est déterminé uniquement par le moment de spin, la contribution angulaire orbitale du moment magnétique de l'ion étant annulée par l'interaction avec le champ environnant des ligands. Dans ce cas, le maximum du paramagnétisme coïncide avec le nombre maximum d'électrons non appariés dans les orbitales 3d. Pour les ions lanthanides, l'interaction spin-orbite est importante, ce qui implique un couplage fort entre le moment angulaire orbitale L et le moment angulaire de spin S. Le moment magnétique de l'ion libre pour un état J est donné par :

$$\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2} \text{ (Equation 1)}$$

où J est le nombre quantique associé au moment cinétique total et g le facteur de dédoublement de Landé pour l'électron définis par :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{et} \quad |L - S| \leq J \leq L + S$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{Equation 2})$$

Les valeurs des moments magnétiques des ions lanthanides sont rassemblées dans le tableau I. 8 [33]. Les valeurs expérimentales et calculées des moments magnétiques des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} sont différentes. En effet, à température ambiante ces ions présentent un faible degré de population d'un ou plusieurs des plus bas niveaux électroniques excités. Pour l'ion Sm^{3+} , il faut tenir compte du premier état excité $J = 7/2$ et, pour Eu^{3+} , la proximité des niveaux excités $J = 1$ et $J = 2$ explique la différence constatée. Ces ions sont donc bien des espèces paramagnétiques.

Tableau I. 8 : propriétés électroniques des ions lanthanides Ln^{3+} (μ_{eff} et g_J sont calculés à l'état fondamental à partir des équations 1 et 2 ; les moments magnétiques sont exprimés en magnéton de Bohr ; (a) observé pour les systèmes cristallins $[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ [33].

Ions Ln^{3+}	Nombre d'électrons f	Terme fondamental $^{2S+1}L_J$	g_J	μ_{eff} théorique	μ_{eff} expérimental ^(a)
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	6/7	2,54	2,46
Pr^{3+}	2	3H_4	4/5	3,58	3,47
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	8/11	3,62	3,52
Pm^{3+}	4	5I_4	3/5	2,68	-
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	2/7	0,84	1,58
Eu^{3+}	6	7F_0		0	3,54
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	2	7,94	7,90
Tb^{3+}	8	7F_6	3/2	9,72	9,60
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	4/3	10,65	10,30
Ho^{3+}	10	5I_8	5/4	10,61	10,40
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	6/5	9,60	9,40
Tm^{3+}	12	3I_6	7/6	7,56	7,00
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	8/7	4,53	4,30

Agents de déplacement chimiques

Les complexes d'ions lanthanides (III) paramagnétiques sont utilisés depuis longtemps en RMN ^1H comme agents de déplacement chimiques. En effet, quand une molécule organique s'associe à un complexe de ces ions, la valeur élevée du moment magnétique du cation Ln^{3+} induit de larges déplacements du signal de résonance des protons de la molécule. Ce comportement permet de résoudre des structures compliquées. En 1969, Hinckley [34] a montré que le spectre RMN ^1H d'une grosse molécule telle que le cholestérol peut être interprété en ajoutant un agent de déplacement chimique, à savoir l'adduit formé entre la phénanthroline et le tris(dipivaloylméthanato)europium(III), noté $\text{Eu}(\text{dpm})_3$. L'interaction entre le réactif β -dicétonate et la molécule étudiée conduit à des déplacements paramagnétiques qui varient, entre autres, avec l'inverse de la distance au cube (distance métal paramagnétique - proton). Cet effet a été exploité par la suite pour obtenir des informations structurales sur des molécules organiques et des métallo-supramolécules (figure I. 6).

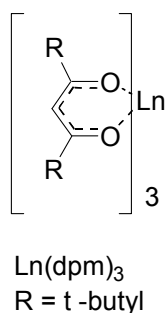


Figure I. 6 : agent de déplacement chimique tris(dipivaloylméthanato)europium(III).

Une autre classe de complexes de lanthanide est employée comme agents de déplacement chiraux, pour par exemple déterminer la configuration absolue d'acides aminés et les excès énantiomériques dans leurs mélanges [25, 35].

Agents de contraste en IRM

L'utilisation de substances paramagnétiques est également nécessaire dans le but d'augmenter et de contrôler la relaxation nucléaire dans les techniques de RMN pour l'imagerie et le diagnostic médical. L'attention s'est notamment portée sur les complexes de gadolinium (III). En effet, la configuration électronique fondamentale ($^8\text{S}_{7/2}$) de l'ion

Gd^{3+} lui confère un moment magnétique élevé par la présence de sept électrons célibataires et un temps de relaxation de spin électronique long ($10^{-9,5}$ s) en raison de l'état symétrique S du Gd(III). Deux autres ions lanthanides Dy(III) et Ho(III) présentent des moments magnétiques plus élevés que ceux du Gd(III), mais l'asymétrie des états électroniques conduit à des vitesses de relaxation trop rapides ($\sim 10^{-13}$ s). Ces deux propriétés du Gd(III) assurent une relaxivité de spin nucléaire efficace des noyaux avec lesquels il interagit [36].

L'imagerie par Résonance Magnétique repose sur la détection locale des signaux de résonance magnétique nucléaire des protons des molécules d'eau [25]. L'intensité du signal des protons de l'eau dépend de nombreux facteurs, particulièrement des valeurs des temps de relaxation T_1 et T_2 et de la séquence d'impulsion utilisée [25, 37]. L'addition d'un agent paramagnétique augmente à la fois les vitesses de relaxation longitudinale ($1/T_1$) et transversale ($1/T_2$) des protons présents en sphère interne et externe du métal [38].

Le gadolinium est un métal très toxique sous la forme $Gd(H_2O)_8^{3+}$. Il est hydrolysé très rapidement au pH physiologique et se dépose sous la forme $Gd(OH)_3$ dans le foie et les tissus osseux dans lesquels il est éliminé très lentement. De plus, comme d'autres métaux lourds, il est capable d'entrer en compétition avec des ions physiologiques tels que le calcium et le zinc pour se fixer sur des sites normalement occupés par ces ions [39]. Ces facteurs montrent que le Gd(III) est très toxique in vivo, c'est pourquoi les complexes utilisés en IRM doivent être thermodynamiquement stables à pH physiologique. Le ligand ne doit pas saturer la sphère de coordination de l'ion Gd^{3+} , mais laisser un site de coordination libre pour qu'au moins une molécule d'eau puisse se coordonner et s'échanger rapidement avec le reste de la solution pour assurer un bon transfert de l'information paramagnétique. La relaxivité sera d'autant plus grande que le nombre de sites de coordination accessibles sera élevé [25, 37].

Les polyaminocarboxylates ont été la première famille de ligands étudiés comme agent de contraste car ce sont des ligands dont l'affinité est forte pour les lanthanides (III). Les ligands utilisés cliniquement se classent en deux groupes, les acycliques (DPTA et dérivés) et les cycliques (DOTA et dérivés). Les complexes macrocycliques sont plus inertes que les acycliques comme le montrent des études sur des polyaminocarboxylates analogues du DOTA qui forment des complexes stables aussi bien d'un point de vue cinétique que thermodynamique [40, 41]. Le complexe $Gd(DOTA)H_2O^-$ (Dotarem®) a ainsi été le premier à être introduit dans le domaine de l'IRM.

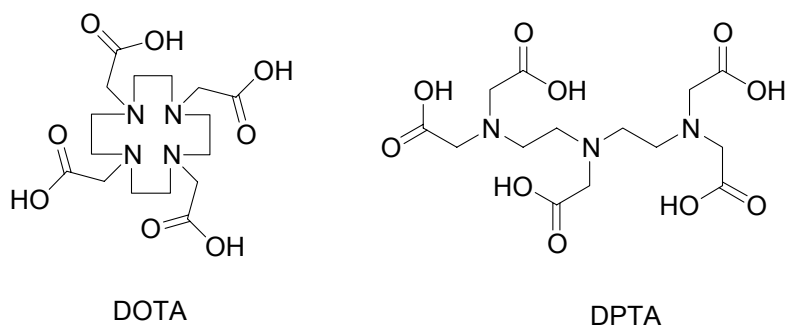


Figure I. 7 : structures des molécules de DOTA et DPTA.

II. 3. b. Propriétés optiques des ions Ln^{3+}

Les orbitales 4f ont une faible extension spatiale et sont protégées des perturbations extérieures par les couches pleines $5s^25p^6$. Ces électrons 4f sont donc très peu perturbés par l'effet du champ des ligands, qui peut être considéré comme une perturbation des niveaux de l'ion libre. Cet effet est très faible (entre 100 et 250 cm^{-1}) par rapport aux complexes des métaux de transition, où il peut atteindre 15000 à 25000 cm^{-1} , ainsi que par rapport aux effets plus importants de la répulsion interélectronique et du couplage spin-orbite qui provoquent une levée de dégénérescence des termes spectroscopiques de l'ordre de 10^4 et 10^3 cm^{-1} respectivement. Ainsi, contrairement aux transitions d-d larges des éléments de transition, les transitions f-f des lanthanides sont presque aussi fines à l'état solide et en solution qu'en phase gazeuse pour les ions libres. Ces transitions f-f sont responsables de la couleur de certains ions (rose pour Nd^{3+} , vert pour Pr^{3+}). Mais ces transitions étant "interdites" selon la règle de Laporte [7], le coefficient d'extinction molaire est donc faible (entre 1 et $10 \text{ L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) réduisant ainsi considérablement l'utilisation directe du cation Ln^{3+} comme chromophore. Certaines transitions f-f des ions Ln^{3+} varient beaucoup en intensité et/ou en forme quand des changements ont lieu dans la sphère de coordination de l'ion (symétrie et champ de ligands).

De nombreux cations Ln^{3+} ont des propriétés de luminescence intéressantes. Ainsi, Eu^{3+} et Tb^{3+} sont très utilisés car ils présentent de longs temps de vie de luminescence (de l'ordre de la milliseconde comparé à la microseconde voire nanoseconde pour les molécules organiques). A titre d'exemple, les cryptates photoactifs d'euporium(III) et de terbium(III) décrits par Lehn *et coll.* sont des luminophores efficaces qui agissent comme des convertisseurs moléculaires d'énergie lumineuse, transformant le rayonnement UV

absorbé par les groupes α,α' -bipyridine en un rayonnement visible provenant de l'émission des ions lanthanides, *via* un transfert d'énergie intramoléculaire (figure I. 8) [42].

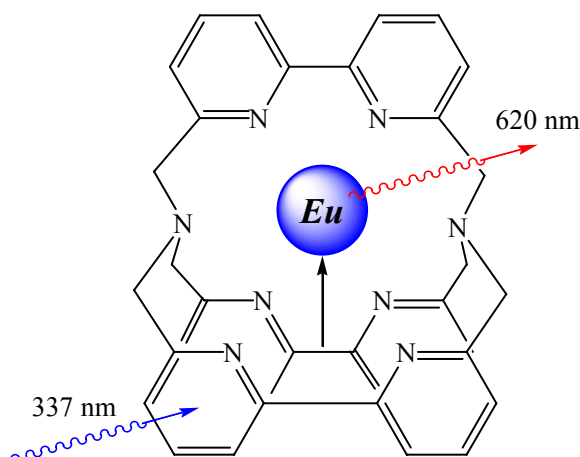


Figure I. 8 : exemple de complexe de lanthanide utilisé comme traceur biologique luminescent pour l'analyse médicale [42].

Les applications utilisant la luminescence de ces ions en solution sont nombreuses dans le domaine de l'analyse médicale, de la biologie (marqueur biologique dans un procédé de fluoroimmunologie homogène [29]) mais aussi pour la mise au point de convertisseurs supramoléculaires de lumière ce qui explique l'intense activité de recherche dans ce domaine ces dernières années [25, 43-48].

Ainsi, grâce à leur chimie de coordination très variée, les complexes des ions lanthanides possèdent des propriétés spectroscopiques, magnétiques et photophysiques remarquables qui peuvent être appliquées en détection et diagnostic médical. De plus, certains cations lanthanides présentent une activité rédox ; c'est le cas de l'euporium(III), de l'ytterbium(III), du samarium(III) et du gadolinium(III), qui peuvent être réduits dans différents types de solvant [49-51].

Dans ce chapitre, nous avons donc vu l'intérêt de concevoir des récepteurs capables de détecter les cations métalliques et lanthanides dans le but d'élaborer des capteurs pour ces espèces.

Dans le chapitre II, nous développerons dans un premier temps le cas particulier de la reconnaissance électrochimique cationique, ainsi que les propriétés de reconnaissance électrochimique en milieu organique de récepteurs contenant plusieurs centres rédox

Chapitre I

chimiquement équivalents. La détection du phénomène de complexation provient dans ce cas du signal émis par le récepteur rédox suite au processus de reconnaissance d'une espèce cible (cation métallique).

Le chapitre III est consacré à l'électroanalyse de cations métalliques, en milieu aqueux, grâce à des électrodes chimiquement modifiées par des films de polymères complexants. Le processus de détection est dans ce cas basé sur l'électroactivité des cations étudiés.

Références du chapitre I

1. R. G. Garrett, *Natural sources of metals to the environment*. Human & Ecological Risk Assessment, **6** (2000) 945-63.
2. H. Windom, *A guide of the interpretation of metal concentration in estuarine sediments*. Skidaway Institute of Oceanography, Savannah, Georgia, (1988).
3. M. Miquel, *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques., N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat., (2001).
4. J. S. Meyer, *The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals*. Marine Environ. Res., **53** (2002) 417-23.
5. P. G. C. Campbell, *Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, **3** (1995) 45-102.
6. M. C. Newman et C. H. Jagoe, *Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments* dans P. F. L. J. M. Heamelinck, H. L. Bergman and W. H. Benson., Lewis Publishers, Boca Raton, (1994).
7. J. E. Huheey, E. A. Keiter et R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity*. HarperCollins College Publishers, New York, (1993).
8. M. M. Jones, *New developments in therapeutic chelating agents as antidotes for metal poisoning*. Critical Reviews in Toxicology, **21** (1991) 209-33.
9. R. C. Hider, *Design of therapeutic chelating agents*. Biochem. Soc. Trans., **30** (2002) 751-54.
10. R. G. Pearson, *Hard and soft acids and bases*. J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 3533-9.
11. R. G. Pearson, *Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry*. Inorg. Chem., **27** (1988) 734-40.
12. J. J. Chisolm, *Current status of lead exposure and poisoning in children*. Southern medical journal, **69** (1976) 529-31.
13. M. Vasak et J. H. R. Kaegi, dans *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. R. B. King, Wiley Interscience, Chichester, (1994).
14. R. B. Martin, dans *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. R. B. King, Wiley Interscience, Chichester, (1994).
15. A. E. Martell et R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*. Plenum, New York, (1996).

16. O. Andersen, *Principles and Recent Developments in Chelation Treatment of Metal Intoxication*. Chem. Rev., **99** (1999) 2683-10.
17. S. Rupperecht, K. Langemann, T. Luegger, J. M. McCormick et K. N. Raymond, *Coordination chemistry of bis-thiohydroxamic acids: synthesis and characterization of their lead(II) complexes and stability constant determination*. Inorg. Chim. Acta, **243** (1996) 79-90.
18. K. Abu-Dari, T. B. Karpishin et K. N. Raymond, *Lead sequestering agents. 2. Synthesis of mono- and bis(hydroxypyridinethione) ligands and their lead complexes. Structure of bis(6-(diethylcarbamoyl)-1-hydroxy-2(1H)-pyridine-2-thionato-O,S)lead(II)*. Inorg. Chem., **32** (1993) 3052-55.
19. S. J. Lippard, *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 38: Bioinorganic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, (1990).
20. M. M. Jones et M. G. Cherian, *The search for chelate antagonists for chronic cadmium intoxication*. Toxicology, **62** (1990) 1-25.
21. M. G. Cherian, *Chelation of cadmium with BAL and DTPA in rats*. Nature, **287** (1980) 871-72.
22. G. T. Seaborg, *Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements*. Radiochimica Acta, **61** (1993) 115-22.
23. F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text.*, 3th Ed, Interscience, New York, (1972).
24. C. J. Jones, *d- and f- Block Chemistry*. Royal Soc. Chem., Cambridge, (2001).
25. J. C. G. Buezli, G. R. Choppin et Editors, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*. Elsevier, Amsterdam, (1989).
26. G. R. Choppin, *Lanthanide complexation in aqueous solutions*. J. Less.-common Met., **100** (1984) 141-51.
27. K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin et Editors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 19: Lanthanides/Actinides: Physics-II*. Elsevier, Amsterdam, (1994).
28. C. Cossy, L. Helm, D. H. Powell et A. E. Merbach, *A change in coordination number from nine to eight along the lanthanide(III) aqua ion series in solution: a neutron diffraction study*. New J. Chem., **19** (1995) 27-35.
29. J. C. G. Buezli, N. Andre, M. Elhabiri, G. Muller et C. Piguet, *Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties*. J. Alloys and Compounds, **303-304** (2000) 66-74.
30. R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst., **A32** (1976) 751-67.

31. E. A. Quadrelli, *Lanthanide Contraction over the 4f Series Follows a Quadratic Decay*. Inorg. Chem., **41** (2002) 167-69.
32. K. S. Pitzer, *Relativistic effects on chemical properties*. Acc. Chem. Res., **12** (1979) 271-5.
33. J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*. 3rd Ed, Harper and Row, New York, (1983).
34. C. C. Hinckley, *Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyridine adduct of trisdipivalomethanatoeuropium(III). A shift reagent*. J. Am. Chem. Soc., **91** (1969) 5160-2.
35. H. Tsukube, S. Shinoda, J. i. Uenishi, T. Kanatani, H. Itoh, M. Shiode, T. Iwachido et O. Yonemitsu, *Molecular Recognition with Lanthanide(III) Tris(b-diketonate) Complexes: Extraction, Transport, and Chiral Recognition of Unprotected Amino Acids*. Inorg. Chem., **37** (1998) 1585-91.
36. I. Solomon, *Relaxation processes in a system of two spins*. Phys. Rev., **99** (1955) 559-65.
37. P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry et R. B. Lauffer, *Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications*. Chem. Rev., **99** (1999) 2293-352.
38. R. B. Lauffer, *Paramagnetic metal complexes as water proton relaxation agents for NMR imaging: theory and design*. Chem. Rev., **87** (1987) 901-27.
39. G. R. Choppin et K. M. Schaab, *Lanthanide(III) complexation with ligands as possible contrast enhancing agents for MRI*. Inorg. Chim. Acta, **252** (1996) 299-310.
40. K. Kumar, T. Jin, X. Wang, J. F. Desreux et M. F. Tweedle, *Effect of Ligand Basicity on the Formation and Dissociation Equilibria and Kinetics of Gd³⁺ Complexes of Macrocyclic Polyamino Carboxylates*. Inorg. Chem., **33** (1994) 3823-9.
41. K. Kumar, C. A. Chang et M. F. Tweedle, *Equilibrium and kinetic studies of lanthanide complexes of macrocyclic polyamino carboxylates*. Inorg. Chem., **32** (1993) 587-93.
42. B. Alpha, J. M. Lehn et G. Mathis, *Energy-transfer luminescence of europium(III) and terbium(III) with macrobicyclic polypyridine ligands*. Angew. Chem., **99** (1987) 259-61.
43. C. Piguet, *Toward programmed molecular lanthanide probes and sensors*. Chimia, **50** (1996) 144-53.
44. C. Piguet, J.-C. G. Buenzli, G. Bernardinelli, C. G. Bochet et P. Froidevaux, *Design of luminescent building blocks for supramolecular triple-helical lanthanide complexes*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1995) 83-97.
45. V. Balzani, E. Berghmans, J. M. Lehn, N. Sabbatini, R. Terorde et R. Ziessel, *Luminescence properties of Eu³⁺ complexes of tripode and tetrapode ligands containing 2,2'-bipyridine units*. Helv. Chim. Acta, **73** (1990) 2083-89.

46. V. Balzani, J. M. Lehn, J. Van de Loosdrecht, A. Mecati, N. Sabbatini et R. Ziessel, *Luminescence properties of europium(3+) and terbium(3+) complexes with branched macrocyclic ligands containing four 2,2'-bipyridine units*. *Angew. Chem.*, **103** (1991) 186-87.
47. L. Prodi, M. Maestri, R. Ziessel et V. Balzani, *Luminescent europium(3+), terbium(3+) and gadolinium(3+) complexes of a branched-triazacyclononane ligand containing three 2,2'-bipyridine units*. *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3798-802.
48. R. Ziessel et J. M. Lehn, *Synthesis and metal-binding properties of polybipyridine ligands derived from acyclic and macrocyclic polyamines*. *Helv. Chim. Acta*, **73** (1990) 1149-62.
49. E. Steeman, E. Temmerman et F. Verbeek, *Electrochemical reduction of the lanthanide ions. Part I. First reduction step of ytterbium(III) in acidic 1 M sodium perchlorate solution*. *J. Electroanal. Chem.*, **89** (1978) 97-111.
50. E. Steeman, E. Temmerman et F. Verbeek, *Electrochemical reduction of the lanthanide ions. Part II. Second reduction step of europium(III), ytterbium(III) and samarium(III) in acidic tetramethylammonium perchlorate solution*. *J. Electroanal. Chem.*, **89** (1978) 113-22.
51. C. Musikas, R. G. Haire et J. R. Peterson, *Electrochemical studies of trivalent californium and selected trivalent lanthanides in aqueous solution*. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **43** (1981) 2935-40.

CHAPITRE II

RECONNAISSANCE ELECTROCHIMIQUE DE CATIONS METALLIQUES PAR DES RECEPTEURS A MULTIPLES CENTRES REDOX

I. Récepteurs moléculaires rédox

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, l'utilité de nouveaux systèmes de détection et de dosage des cations métalliques dans de nombreux domaines comme l'environnement et le biomédical n'est plus à démontrer. Dans ce contexte, les ionophores rédox-actifs sont une voie séduisante pour le développement de nouveaux dispositifs analytiques, basés sur l'immobilisation au sein d'une même couche sensible d'un récepteur moléculaire synthétique. Ces récepteurs rédox doivent être capables de complexer sélectivement un analyte et de traduire ce phénomène de reconnaissance par la modification de leur électroactivité, qui peut alors être détectée et amplifiée *via* un dispositif extérieur. Ces récepteurs doivent donc être sensibles et spécifiques vis-à-vis d'une espèce cible.

I. 1. Principe général de la reconnaissance moléculaire ou ionique

La reconnaissance moléculaire ou ionique peut être définie comme étant le processus d'interaction sélective, au niveau moléculaire, entre un substrat (molécule ou ion invité) et un récepteur, le fragment moléculaire hôte (schéma II. 1). Dans le cas d'une espèce cible chargée, on parle de reconnaissance ionique, alors que la reconnaissance moléculaire fait intervenir un analyte neutre. Le processus d'interaction substrat-récepteur doit être rapide, réversible et peu endergonique. Les interactions mises en jeu à l'échelle moléculaire peuvent être :

- des forces d'interaction électrostatique ;
- des forces d'interaction hydrophobe ;
- des liaisons de coordination ;
- des liaisons hydrogène ;
- des transferts de charge.

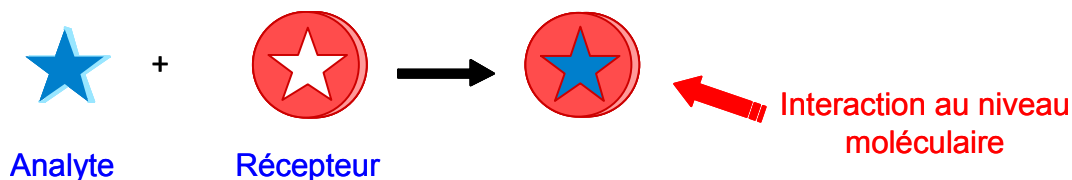


Schéma II. 1 : principe de la reconnaissance moléculaire ou ionique.

Il est possible de mettre à profit les propriétés de reconnaissance moléculaire ou ionique pour réaliser la détection d'espèces cibles. Toutefois, le phénomène de reconnaissance moléculaire ou ionique n'est pas suffisant pour réaliser la détection de l'espèce cible. Il faut en effet doter le système d'une unité signalétique permettant de mettre en évidence l'interaction entre le récepteur et le substrat (schéma II. 2).

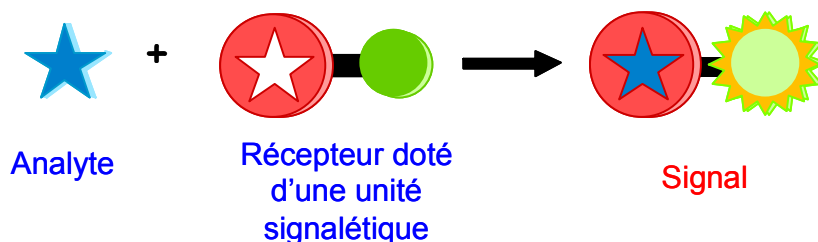


Schéma II. 2 : récepteur bi-fonctionnel pour la reconnaissance moléculaire.

Le récepteur "actif" est donc constitué d'un site de complexation, dont les caractéristiques structurales et physico-chimiques doivent permettre de complexer sélectivement le substrat, ainsi que d'une unité signalétique qui permettra de mettre en évidence, grâce à l'apparition d'un "signal" spécifique, la formation du complexe analyte-récepteur. Ce signal spécifique est lié à la modification mesurable d'une des propriétés physico-chimiques (luminescence, électroactivité, ...) du récepteur [1, 2] et sera de préférence de nature optique ou électrique. De plus, si l'ampleur de la modification est corrélée à la concentration en espèce cible, il est alors possible de réaliser son dosage.

Un des buts affichés de la reconnaissance de cations métalliques est l'élaboration de capteurs chimiques. Cet objectif implique donc la synthèse de récepteurs "actifs" adaptés à la complexation sélective des cations cibles visés, ainsi que leur immobilisation sur un support solide pour réaliser des couches sensibles.

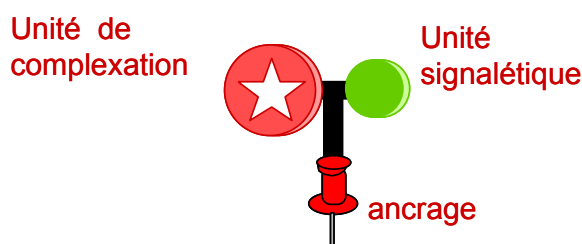


Schéma II. 3 : récepteur immobilisé sur surface.

I. 2. Principe de la reconnaissance électrochimique

Pour réaliser la reconnaissance électrochimique d'une espèce cible, il est nécessaire de doter un récepteur spécifique de cette espèce cible d'une dimension rédox supplémentaire, qui va permettre de mettre en évidence le phénomène de reconnaissance moléculaire, donc de détecter, voire doser, l'espèce cible. En d'autres termes, il faut fonctionnaliser le récepteur moléculaire par une unité signalétique rédox, généralement un groupement caractérisé par un simple transfert monoélectronique et réversible. La propriété physico-chimique modifiée au cours de la reconnaissance est donc de nature électrochimique (modification de E_{app}^0) et cette variation de l'activité électrochimique du récepteur en présence de l'espèce cible peut permettre la détection, voire la quantification de cette dernière.

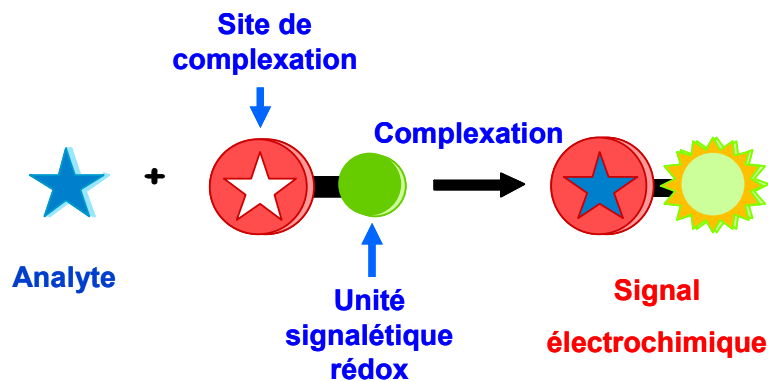


Schéma II. 4 : processus de reconnaissance électrochimique par un récepteur constitué par l'assemblage d'un site de complexation et d'un site électroactif.

Dans le récepteur, la connexion entre le site de complexation et l'unité signalétique rédox a une importance capitale sur l'efficacité du système : elle doit permettre de transmettre de manière optimale l'information "complexation de l'espèce cible par le site de complexation" à l'unité signalétique. Dans le cas général d'un récepteur rédox, le transfert de cette information peut s'effectuer selon 5 voies différentes qui sont décrites dans le schéma II. 5 :

- à travers l'espace *via* des interactions électrostatiques entre l'unité signalétique et l'espèce cible complexée [3] ;
- par formation de liaisons additionnelles entre l'unité signalétique et l'espèce cible complexée [4] ;

- c) à travers un système de liaisons chimiques conjuguées reliant l'unité signalétique au site de complexation [5] ;
- d) par interférence de l'espèce cible dans la communication entre deux unités signalétiques voisines [6] ;
- e) par un changement de conformation du récepteur suite à la complexation de l'espèce cible, ce qui induit une perturbation des propriétés de l'unité signalétique [7].

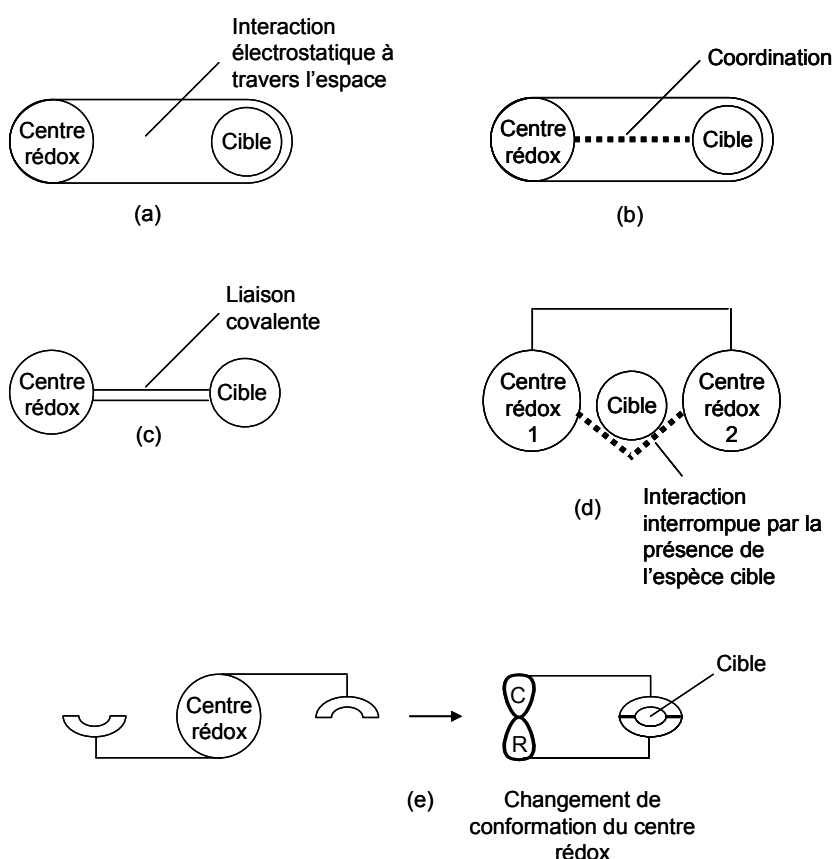


Schéma II. 5 : mécanismes de transfert de l'information entre le site de reconnaissance et le centre électroactif d'un récepteur rédox-actif [2].

I. 3. Etude thermodynamique du phénomène de reconnaissance électrochimique

Dans le cas particulier de la reconnaissance électrochimique, le phénomène de complexation n'est pas seulement défini par un simple équilibre entre un état libre et un état complexé du récepteur, mais par une série d'équilibres mettant en jeu plusieurs processus [1, 2]. En effet, l'unité signalétique des récepteurs rédox-actifs peut intervenir au niveau de la complexation de l'espèce cationique en favorisant ou défavorisant la

complexation du cation selon l'état rédox (oxydé ou réduit) du récepteur. Le mécanisme global mis en jeu peut être décrit à l'aide du schéma carré représenté dans le schéma II. 6.

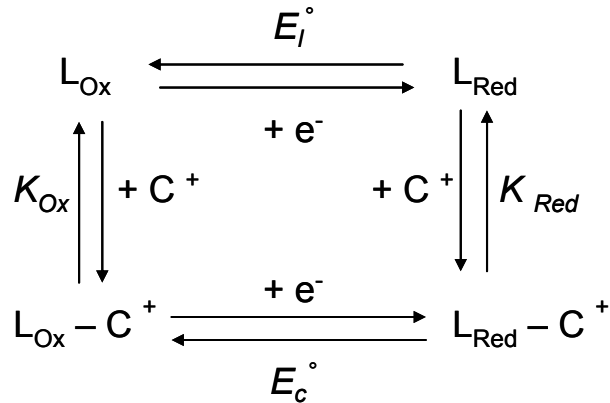


Schéma II. 6 : schéma carré résumant les équilibres mis en jeu au cours de la complexation d'un cation par un récepteur rédox-actif [8].

E_l° et E_c° représentent respectivement les potentiels standard d'oxydation du récepteur libre et du récepteur complexé. K_{Ox} est la constante d'association entre le récepteur sous sa forme oxydée et le cation et K_{Red} est la constante d'association entre le récepteur sous sa forme réduite et le cation.

L'analyse thermodynamique de ce schéma carré conduit à la relation suivante :

$$\Delta E = E_c^\circ - E_l^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}} \right) \quad (1)$$

$$\text{avec } K_{Red} = \frac{[L_{Red} - C^+]}{[L_{red}][C^+]} \text{ et } K_{Ox} = \frac{[L_{Ox} - C^+]}{[L_{Ox}][C^+]}$$

Cette relation est générale (ligand oxydable ou réductible, complexation d'anion ou de cation) et permet, par la mesure de ΔE , de déterminer la balance des forces de complexation entre l'analyte et les formes oxydée et réduite du récepteur. Il apparaît ainsi que si les valeurs de K_{Ox} et K_{Red} sont proches, ΔE est faible (même pour des valeurs de K_{Ox} et K_{Red} élevées) et aucun phénomène de reconnaissance électrochimique n'est observable. ΔE devient important lorsque les valeurs de K_{Ox} et K_{Red} sont très différentes. Pour que cette condition soit vérifiée, il est nécessaire que l'introduction d'une charge positive (par oxydation) ou d'une charge négative (par réduction) sur le récepteur entraîne une dissymétrie dans la balance des interactions. Ceci nécessite que le site de complexation soit

dans un environnement suffisamment proche du centre rédox pour traduire cette interaction électrostatique. Il apparaît donc qu'il n'existe pas de bijection entre les propriétés de complexation d'un récepteur rédox-actif et ses propriétés de reconnaissance électrochimique : une complexation forte n'est pas une condition suffisante pour une reconnaissance électrochimique efficace. C'est le premier obstacle qui est rencontré dans la conception de récepteurs rédox-actifs.

I. 4. Les sondes rédox

Les unités signalétiques les plus fréquemment utilisées dans la conception de récepteurs rédox-actifs de cations sont des composés organométalliques de la famille des métallocènes, comme le cobaltocénium ($\text{Co}(\text{Cp})_2^+$) et surtout le ferrocène, Fc, ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$) [1, 2]. Ces unités signalétiques sont constituées de cations métalliques Fe(II) ou Co(III) pris en "sandwich" entre deux cycles cyclopentadiényles. Leur électroactivité est simple et caractérisée par un système monoélectronique réversible. Le transfert électronique s'effectue formellement sur le centre métallique entraînant la réduction du Co(III) en Co(II) ou l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) pour former respectivement les espèces cobaltocène ($\text{Co}(\text{Cp})_2$) et ferricinium, Fc^+ , ($\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$) (schéma II. 7).

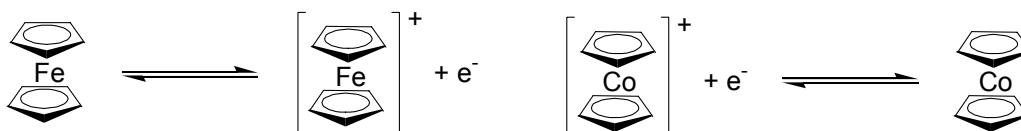


Schéma II. 7 : oxydation du ferrocène et réduction du cobaltocénium.

Un autre avantage de ces composés est qu'il est possible de fonctionnaliser facilement les groupes cyclopentadiényles, ouvrant ainsi des possibilités de synthèse assez larges.

Le centre rédox peut être directement impliqué dans le phénomène de complexation. Ainsi, dans le cas du cobaltocénium, sa réduction conduit à une espèce neutre ce qui entraîne une diminution des interactions électrostatiques répulsives initiales entre le récepteur (*via* l'unité signalétique) et le cation complexé.

Au contraire, l'oxydation du ferrocène en ferricinium a pour effet d'abaisser la force de complexation, suite à la formation d'interactions électrostatiques défavorables entre le cation métallique complexé et le ferricinium. Par exemple, dans le cas de la

reconnaissance électrochimique cationique (schéma II.6), suite à l'établissement de répulsions électrostatiques entre la forme oxydée (L_{Ox}) d'un récepteur ferrocénique et un cation complexé, la valeur de la constante K_{Ox} sera plus faible que celle de K_{Red} . Le rapport K_{Red}/K_{Ox} devenant supérieur à 1, ΔE est alors positif (déplacement du potentiel de demi-vague du complexe formé vers les potentiels positifs). Toutefois, dans certains cas particuliers, lorsque le phénomène de complexation entraîne une modification structurale importante pour le récepteur, à la relation (1) s'ajoute alors un terme ΔG_{MS} (enthalpie libre correspondant à la modification structurale) et dans ce cas, ΔE ne dépend plus uniquement du rapport entre K_{Red} et K_{Ox} (schéma II. 6).

Expérimentalement, l'étude de la modification de l'électroactivité du récepteur en présence de l'espèce cible est principalement réalisée selon les deux méthodes électrochimiques suivantes :

- la voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de tension (VC)
- la voltampérométrie à impulsion différentielle (DPV). Cette technique consiste à appliquer non plus une tension en croissance monotone, mais des impulsions sur une rampe en potentiel. Elle permet d'obtenir une réponse électrochimique mieux définie qu'en voltammétrie cyclique : la sensibilité de cette technique est plus élevée et la résolution de la réponse des différents systèmes rédox meilleure.

I. 5. Les différents types de reconnaissance électrochimique

Pour des valeurs de constantes cinétiques situées dans le domaine usuel pour ces phénomènes de complexation ($1-10^9 \text{ s}^{-1}$), l'étude cinétique du schéma carré (schéma II. 6) permet de déduire trois types de comportement, qui vont dépendre des valeurs des constantes de complexation [8].

I. 5. a. Comportement à une vague

Lorsque le rapport K_{Red}/K_{Ox} ($>10^4$ par exemple) est élevé et K_{Ox} est faible ($< 10^5 \text{ M}^{-1}$ par exemple), le comportement observé expérimentalement est appelé "*comportement à une vague*". Il correspond à un déplacement progressif du potentiel de la vague initiale du récepteur libre lors de l'ajout de quantités croissantes de l'espèce cible. Le suivi du

déplacement du potentiel de demi-vague en fonction de la quantité d'analyte ajoutée permet de tracer une courbe d'étalonnage. Le dosage et la détection sont alors réalisés de manière potentiométrique. Par exemple, l'addition progressive de cations sodium ou potassium dans une solution contenant le ligand ferrocène-ether couronne **1** provoque le déplacement vers les potentiels positifs du potentiel de demi vague de couple Fc/Fc^+ . Ce déplacement est maximal ($\Delta E = 50 \text{ mV}$) lorsque 5 équivalents de cations Na^+ ou K^+ ont été ajoutés (figure II. 1) [9].

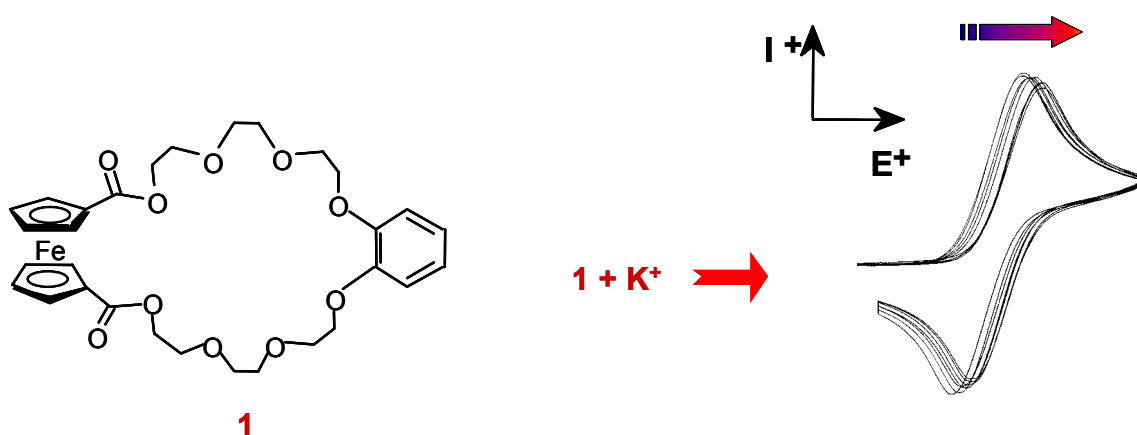


Figure II. 1 : courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de platine (5 mm de diamètre) du composé **1** dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ mol/L TBAP}$, suite à l'ajouts de quantités croissantes de cations potassium [9].

I. 5. b. Comportement à deux vagues

Pour un rapport $K_{\text{Red}}/K_{\text{Ox}}$ élevé et K_{Ox} grand, le comportement observé expérimentalement est du type "à deux vagues", quelles que soient les valeurs des constantes cinétiques. Ce comportement se caractérise par l'apparition d'une nouvelle vague voltampérométrique, différente de celle du récepteur rédox-actif libre, qui correspond à l'électroactivité du récepteur complexé. L'intensité de cette nouvelle vague va croître avec la quantité d'analyte ajoutée, au détriment de la vague correspondant au récepteur non-complexé. Ce type de comportement est en général préférable car le suivi du dosage de l'espèce cible peut être effectué par une mesure ampérométrique plus sensible qu'une détermination potentiométrique.

Lorsque la stœchiométrie du complexe récepteur-espèce cible est atteinte, le voltampérogramme ne comporte plus qu'une seule vague correspondant à l'électroactivité du centre rédox-actif dans le récepteur complexé. En présence d'un excès d'analyte, il n'y a plus de modification du voltampérogramme.

A titre d'exemple, lorsqu'on examine le comportement en voltammétrie cyclique du cryptant ferrocénique **2** [10], l'apparition d'une seconde vague dont l'intensité augmente au détriment de la première vague initiale est observée lors de l'ajout progressif de cations Na^+ (figure II. 2).

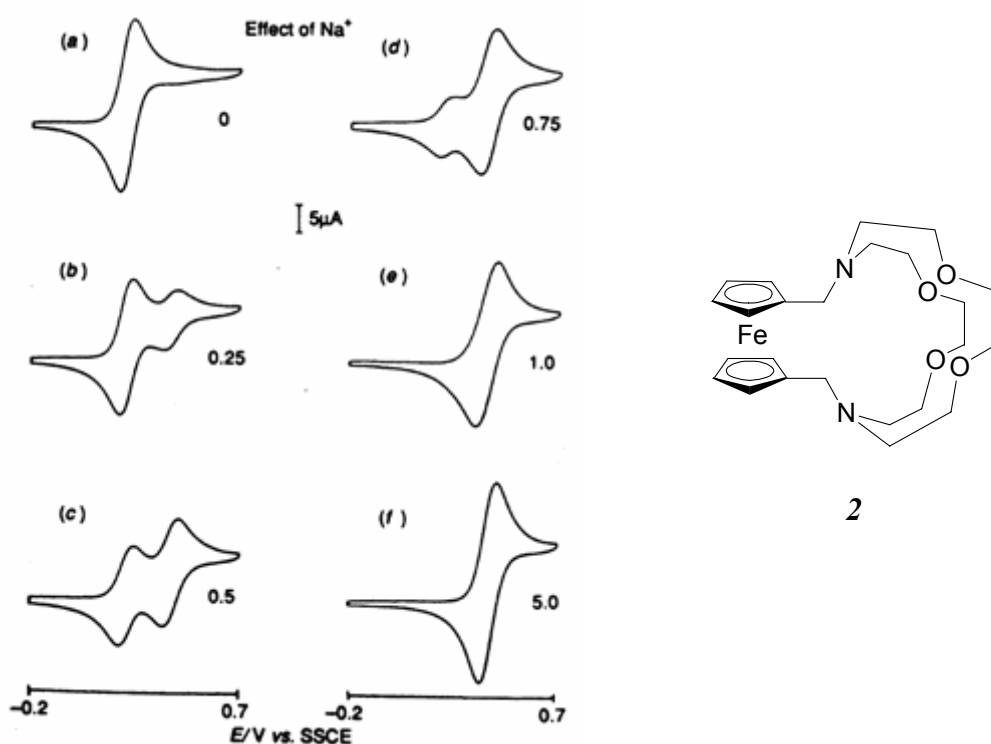


Figure II. 2 : courbes de voltammétrie cyclique pour le ferrocenyldiméthyl-[2,2]-cryptand **2** dans CH_3CN / 0,1 mol/L TBAPF_6 ; $\nu = 50\text{mV/s}$; (a) sans Na^+ ; (b) 0,25 équivalent, (c) 0,50 équivalent, (d) 0,75 équivalent, (e) 1,0 équivalent et (f) 3,0 équivalents de Na^+ [10].

Ainsi, la complexation de Na^+ par le cryptand **2** déplace l'oxydation du centre ferrocénique vers les potentiels positifs, ce qui est dû en grande partie aux répulsions électrostatiques. Dans ce cas, la détection (variation de E^0) et surtout le dosage de l'analyte sont réalisables à partir d'une courbe de dosage ampérométrique :

- soit en considérant la baisse de l'intensité du courant pour la vague correspondant à l'électroactivité du récepteur rédox-actif libre,

- soit en suivant l'augmentation de l'intensité du courant correspondant à l'électroactivité du récepteur complexé.

I. 5. c. Comportement intermédiaire

Dans les cas intermédiaires, le type de comportement observé expérimentalement dépendra de la cinétique des réactions de complexation et de décomplexation. Par exemple, un comportement à deux vagues sera observable lorsque $K_{\text{Red}}/K_{\text{Ox}}$ est grand et K_{Ox} intermédiaire si les cinétiques sont lentes à l'échelle de temps de l'expérience, ce qui permet de considérer les équilibres comme "gelés".

I. 6. Les récepteurs à centres rédox multiples

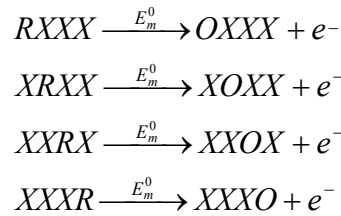
Les systèmes macromoléculaires contenant plusieurs centres rédox actifs ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés rédox et électriques intrigantes, ainsi que pour leur intérêt potentiel comme matériaux fonctionnels nanostructurés [11-13]. En particulier, des structures comme des métallocènes [13-17], des métallodendrimères [16, 18, 19] ou des polymères contenant des métallocènes [12, 20, 21] peuvent présenter une importante communication intramoléculaire électrostatique grâce à la proximité des centres rédox.

Dans le cadre de notre travail, il nous a semblé très séduisant de mettre à profit les propriétés rédox particulières de composés contenant de multiples centres rédox pour des applications dans le domaine de la reconnaissance électrochimique. Notre objectif a donc été de réaliser des études de reconnaissance électrochimique cationique à partir de composés contenant plusieurs centres rédox chimiquement équivalents.

I. 6. a. Théorie des récepteurs à centres rédox multiples

Le comportement électrochimique de molécules contenant plusieurs sites électroactifs a été largement étudié [14, 15, 17, 18]. Les différences de potentiel rédox correspondant aux différents transferts électroniques successifs au sein de telles molécules dépendent de l'interaction entre les sites rédox. Ainsi, pour des molécules contenant n centres rédox chimiquement identiques et indépendants, en l'absence de réorganisation

moléculaire ou de changement de solvatation la séparation entre les potentiels standard des différents centres rédox va dépendre uniquement du nombre de centres rédox présents et les transferts électroniques successifs vont alors suivre une loi statistique simple [22]. Par exemple, avec deux centres rédox chimiquement équivalents, la séparation $\Delta E_{1/2}$ est égale à $(2RT/F) \ln 2$, soit 35,6 mV. La situation est alors analogue à la séparation des pK_a d'un polyacide à groupements acides identiques et indépendants. Ammar et Savéant [23] ont ainsi montré que dans ce cas la vague voltammétrique nernstienne résultante a l'allure d'une vague unique. De manière générale, la théorie statistique d'un système à n centres rédox identiques permet de calculer la différence entre le potentiel formel du premier centre rédox et le potentiel formel du $n^{\text{ième}}$ centre rédox. En effet, chaque site a le même potentiel standard d'oxydation E_m^0 :



O et R représentent respectivement les états oxydés et réduits du site, tandis que X représente le site dans un état quelconque (O ou R). La probabilité d'oxydation d'un site i est déterminée par la relation suivante :

$$P_{(i=O)} = \frac{[O]}{[R] + [O]} = \frac{1}{1 + \theta}$$

Où $\theta = \frac{[R]}{[O]} = \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_m^0)\right)$

On peut déterminer la fraction f_j du nombre de molécules avec exactement j sites oxydés par une simple distribution binomiale (n représente le nombre total de sites électroactifs) :

$$f_j = \left(\frac{n!}{j!(n-j)!}\right) \left(\frac{\theta}{1+\theta}\right)^j \left(\frac{1}{1+\theta}\right)^{n-j}$$

On obtient ainsi la formule donnant le potentiel formel d'oxydation en fonction de n et j :

$$E_j = E_m^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{j}{n-j+1}\right)$$

et on peut ainsi calculer la différence entre les potentiels formels extrêmes :

$$\Delta E_{1/2} = E_1^0 - E_n^0 = \left(\frac{2RT}{F}\right) \ln n$$

Le schéma II. 8 montre la répartition des potentiels formels pour $n = 2$ à $n = 6$.

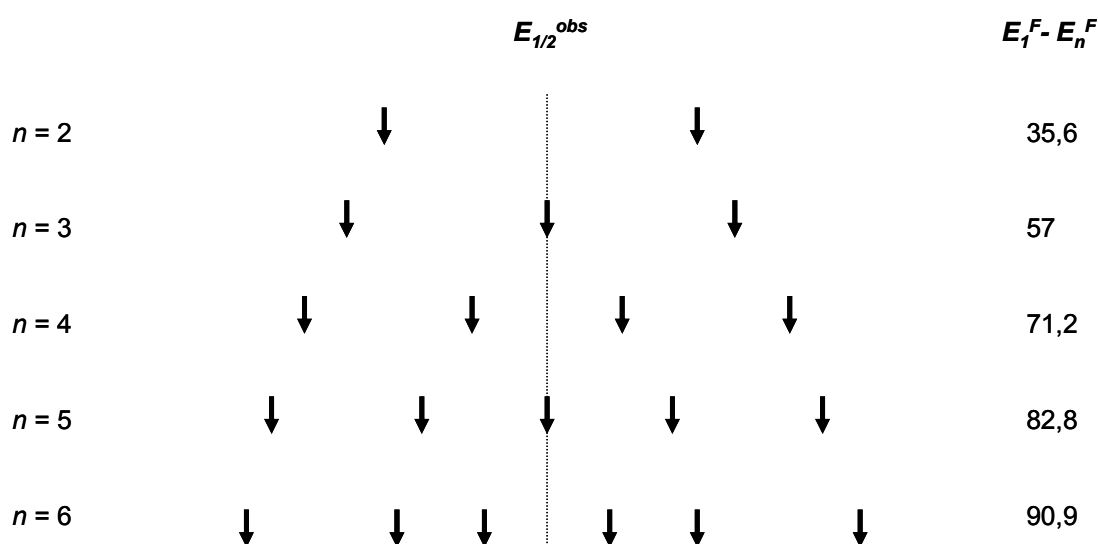


Schéma II. 8 : Séparations des potentiels standard successifs d'une molécule possédant n centres rédox identiques et indépendants. $E_1^F - E_n^F$ est la différence entre les potentiels standard du premier et du dernier état d'oxydation. Pour $n \geq 4$, la séparation devient non uniforme.

La mesure de la séparation $\Delta E_{1/2}$ entre chaque centre rédox permet donc de quantifier la communication électronique entre les multiples centres rédox.

- Si les centres rédox sont chimiquement équivalents et qu'ils n'interagissent pas, $\Delta E_{1/2}$ suit alors la loi statistique énoncée précédemment et la vague voltamétrique nernstienne résultante a l'allure d'une vague correspondant à une réaction de transfert monoélectronique.
- Si les centres rédox chimiquement équivalents interagissent, $\Delta E_{1/2}$ est plus élevé que la différence entre les potentiels formels et sa valeur permet de quantifier le degré de communication entre les centres rédox.

I. 6. b. Exemples de la littérature

Nous allons voir que l'étude des systèmes multirédox montre de multiples possibilités pour moduler et contrôler la communication entre les centres rédox. En effet, plusieurs phénomènes peuvent modifier cette communication, comme la protonation ou l'alkylation des composés multirédox [14-17, 24], le changement de polarité du solvant [6, 15] ou encore le changement de composition de l'électrolyte support [25].

Parmi les polymères contenant des groupements métallocènes, les polyferrocènes conjugués sont actuellement les plus étudiés. En effet, l'intérêt de tels systèmes provient de l'interaction possible métal-métal et de l'impact des centres métalliques au sein du système π . Par exemple, les données électrochimiques du poly(ferrocènesilane) de masse molaire élevée indiquent qu'il y a de fortes interactions métal-métal, avec l'apparition par voltammétrie cyclique de deux oxydations réversibles séparées de 210 mV (figure II. 3) [26]. Ces interactions entre sites métalliques sont exacerbées pour le poly(ferrocenylnsulfide), puisque $\Delta E_{1/2}$ est compris entre 310 et 330 mV. L'étude électrochimique de séries d'oligomères a confirmé que la première vague correspondait à l'oxydation de sites métalliques séparés le long de la chaîne [21]. Les autres sites restants, qui sont alors plus difficilement oxydables du fait de leur interaction avec les sites métalliques adjacents oxydés. Ils sont oxydés au niveau de la deuxième vague.

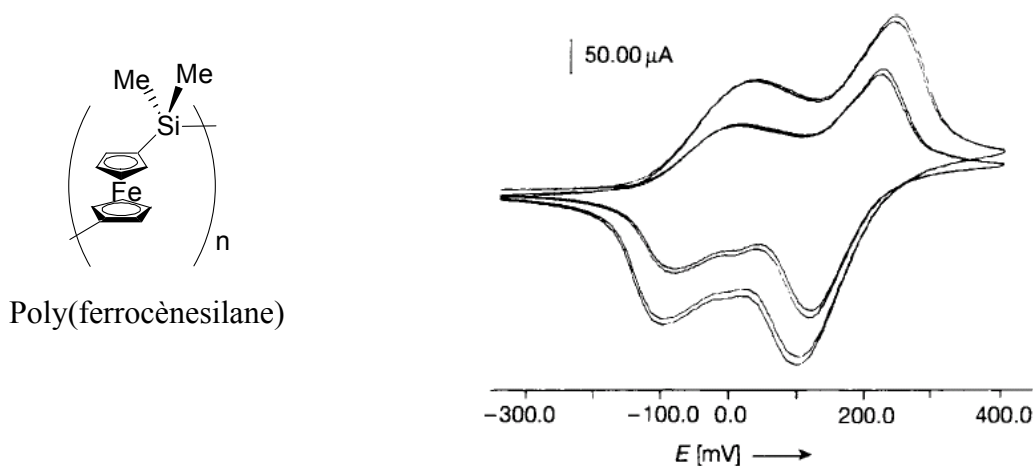


Figure II. 3 : courbes de voltammétrie cyclique du poly(ferrocènesilane) dans CH_2Cl_2 + 0,1 mol/L de Bu_4NPF_6 ($\nu = 0,5$ et 1 V/s) [26].

La séparation des deux vagues ($\Delta E_{1/2}$) permet de quantifier la force de cette interaction. Le tableau II. 1 récapitule les valeurs de $\Delta E_{1/2}$ pour une série de polyferrocènes possédant différents groupes pontants.

Tableau II. 1 : différence de potentiel entre les deux vagues d'oxydation pour des polyferrocènes possédant différents groupes pontants [27].

Groupe pontant	$\Delta E_{1/2}$
—SiMe ₂ —	210
—S—	310–330
—CH ₂ —CH ₂ —	90
—C≡C—Ph—C≡C— [28]	< 30

Ainsi, $\Delta E_{1/2}$ est faible pour un polyferrocène possédant un pont carboné saturé (éthane) mais il existe quand même une communication entre les centres métalliques, qui peut s'expliquer par une interaction à travers l'espace plutôt qu'à travers les liaisons pontantes. L'importance de la communication à travers l'espace est confirmée par le fait que la plus grande interaction ($\Delta E_{1/2}$ le plus élevé) est observée dans le système possédant le pont le plus court (thioéther). Cette conclusion est également confirmée par le fait que avec un pont fortement conjugué mais relativement long (5 liaisons [28]), l'interaction entre les sites métalliques est très faible.

- ***Modification de la communication par changement de polarité du solvant***

L'interaction entre les sites rédox peut également dépendre de la polarité du solvant d'étude. Beer *et coll.* [6] ont effectué des études électrochimiques du triferrocène **3** en solution dans le dichlorométhane ($\epsilon = 8,9$) (Figure II. 4). Il apparaît que l'ajout d'un solvant polaire comme le DMF ($\epsilon = 36,7$) provoque la disparition de la communication entre les centres rédox. En effet, un milieu apolaire favorise la communication électronique entre les multiples centres rédox et l'activité électrochimique de **3** est caractérisée par deux vagues observables en voltammétrie cyclique. En revanche, en milieu fortement polaire les trois centres rédox deviennent équivalents et la réponse électrochimique du composé **3** se réduit alors à un seul système observable.

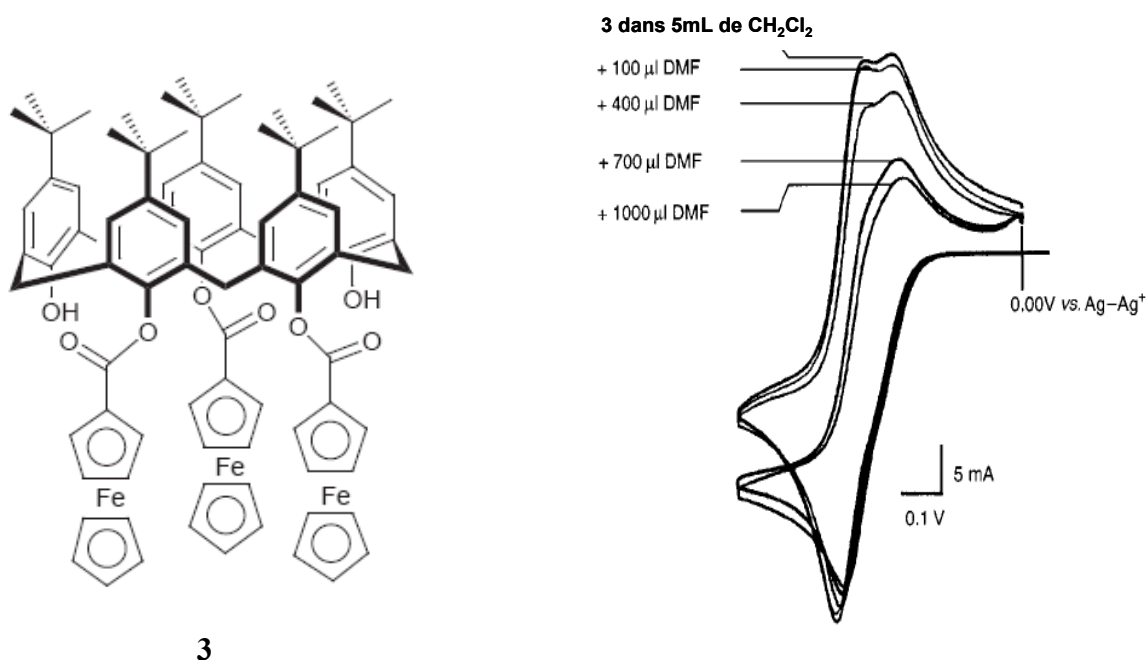


Figure II. 4 : les deux processus rédox observés pour le composé 3, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans le dichlorométhane + Bu_4NBF_4 0,1 mol/L, deviennent équivalents lors de l'ajout de DMF [6].

La diminution de l'interaction intramoléculaire entre les centres ferrocéniques lors de l'addition d'un solvant polaire est expliquée par le fait que les molécules de solvant s'intercalent entre les centres ferrocènes, comme le montre le schéma II.9.

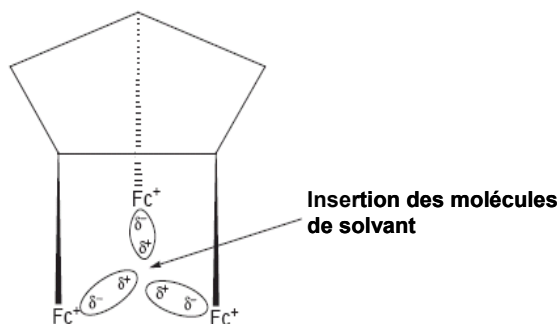


Schéma II. 9 : insertion de molécules de solvant polaire au sein du composé 3, provoquant la diminution de l'interaction intramoléculaire entre les groupes ferrocène [6].

De telles interactions électrostatiques à travers l'espace ont été observées dans divers composés contenant de multiples groupes ferrocènes chimiquement équivalents, connectés à des groupements calixarènes [6, 29], oxazole [17], silicone [18] ou aminés [14-16, 30]. Dans ces systèmes, le degré de communication entre les groupes rédox est apparu fortement dépendant de la polarité du solvant : la communication intramoléculaire est maximale dans des solvants de faible polarité et peut être complètement annihilée par

addition d'un solvant polaire. Cette diminution de l'interaction peut être attribuée à l'insertion d'espèces polaires entre les unités ferricinium [6, 29].

- **Modification de la communication par protonation ou alkylation des composés multirédox**

De la même façon, la protonation du récepteur multi rédox peut être responsable d'une annihilation totale de la communication électrochimique pour des récepteurs polyferrocéniques à pont azotés [14-16, 30]. Par exemple, Alvarez et Kaifer ont montré qu'une modification de l'interaction entre des centres rédox peut être obtenue par protonation ou alkylation d'un dérivé possédant deux unités ferrocène reliées par un pont azoté (figure II. 5) [14]. C'est le cas dans le composé **4** qui présente un degré de communication électronique modéré entre les deux unités signalétiques rédox ($\Delta E_{1/2} = 82$ mV) et cette communication peut être réduite par protonation ou par N-méthylation de l'amine tertiaire du pont, comme le montre les valeurs des $\Delta E_{1/2}$ pour les différentes formes du composé **4** : libre, protonée ou N-méthylée (tableau II. 2).

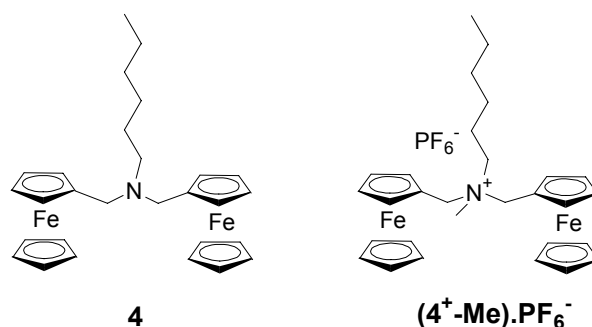


Figure II. 5 : composé **4** et son dérivé N-méthylé [14].

Pour deux unités ferrocéniques identiques et indépendantes, nous avons vu précédemment que $\Delta E_{1/2}$ devrait être de 35,6 mV ; le composé **4** présente donc un degré modeste de communication électronique entre les deux centres rédox, communication qui diminue lorsque le doublet libre de l'azote pontant n'est plus disponible.

Tableau II. 2 : différences de potentiel entre les 2 centres ferrocène du composé **4** et de ses dérivés [14].

Composé	4	4⁺-H	4⁺-Me
$\Delta E_{1/2}$ (mV)	82	46	56

Tarraga *et coll.* ont étudié des ligands oxazolo-ferrocènes, dont le 1,1'-bis(5-ferrocenyloxazol-2-yl)ferrocène (figure II. 6). L'étude par voltammétrie cyclique de ce composé montre la présence d'une communication électronique entre les deux centres rédox périphériques. Suite à sa protonation (ajout de deux équivalents de protons), la communication électronique entre les centres rédox est rompue [17].

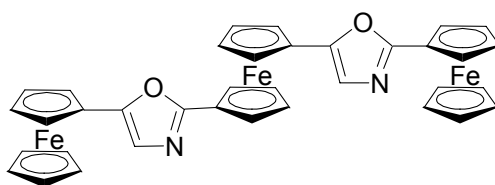


Figure II. 6 : structure du 1,1'-bis(5-ferrocenyloxazol-2-yl)ferrocène [17].

- **Modification de la communication par changement de composition de l'électrolyte support**

Barrière *et coll.* [25] ont étudié l'impact de la composition de l'électrolyte sur les réactions multiélectroniques au sein du bis(fulvalène)dinickel **5** (figure II. 7). Ce composé est caractérisé par deux oxydations monoélectroniques et réversibles :

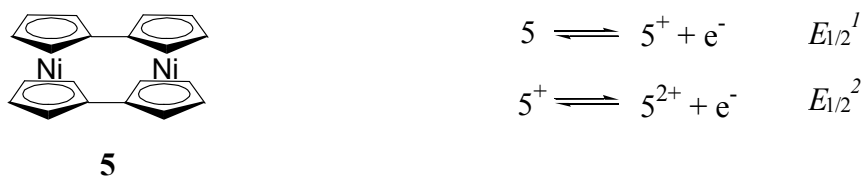


Figure II. 7 : structure et réactions d'oxydation du bis(fulvalène)dinickel

Les valeurs de $\Delta E_{1/2}$ pour ce composé dans différents électrolytes sont indiquées dans le tableau II.3 suivant.

Tableau II. 3 : $E_{1/2}$ et $\Delta E_{1/2}$ pour le bis(fulvalène)dinickel 5 dans différents électrolytes ; la concentration en électrolyte support est de 0,1 mol/L , les potentiels sont donnés par rapport au couple Fc/Fc⁺ [25]

Solvant-électrolyte	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)
CH ₃ CN-[NBu ₄][PF ₆]	-0,682	-0,223	459
CH ₃ CN-[NBu ₄][B(C ₆ F ₅) ₄]	-0,683	-0,203	480
CH ₂ Cl ₂ -[NBu ₄][B(C ₆ F ₅) ₄]	-0,727	+0,026	753
CH ₂ Cl ₂ -[NBu ₄][PF ₆]	-0,708	-0,228	480
CH ₂ Cl ₂ -[NBu ₄]Cl	-0,733	-0,460	273

Pour cette étude, trois types d'anions ont été choisis pour leur différence de taille et de capacité à former des paires d'ions : (i) Cl⁻, anion de petite taille mais formant de fortes paires d'ions ; (ii) [PF₆]⁻, anion de taille intermédiaire et (iii) [B(C₆F₅)₄]⁻ gros anion peu coordonnant. Dans le dichlorométhane, avec [NBu₄]⁺ comme contre-ion, une forte augmentation de $\Delta E_{1/2}$ est observée par passage de l'anion de type (i) à celui de type (iii). Cette augmentation est due au déplacement du deuxième potentiel d'oxydation vers les potentiels positifs : l'augmentation de la taille de l'anion défavorise la formation de la paire d'ion **5**²⁺ avec l'anion, et rend la deuxième oxydation monoélectronique plus difficile. Le même comportement est observé dans l'acétonitrile, mais la variation de $\Delta E_{1/2}$ est plus faible.

II. Reconnaissance électrochimique cationique par le récepteur multirédox Tren(Fc)₃ (L₁)

Comme nous nous venons de le voir, il est possible de modifier l'interaction électrostatique entre différents centres rédox au sein d'une même molécule *via* plusieurs facteurs (protonation, changement de solvant, d'électrolyte support...). Notre objectif a été de pouvoir réaliser la détection de cations métalliques à partir de récepteurs contenant plusieurs sondes rédox. En effet, si la complexation d'un cation métallique par un récepteur comportant plusieurs groupements rédox peut entraîner une modification (augmentation ou inhibition) de la communication électrostatique entre ces groupements rédox, il semble alors possible de mettre à profit cette propriété pour réaliser la détection, voire la quantification de ce cation métallique.

Afin de valider ce concept, nous avons étudié le composé L₁ qui possède un squelette tétraaminé de type **Tren**, le tris(2-amino-éthyl)amine, fonctionnalisé par trois unités rédox chimiquement identiques de type ferrocène (figure II. 8).

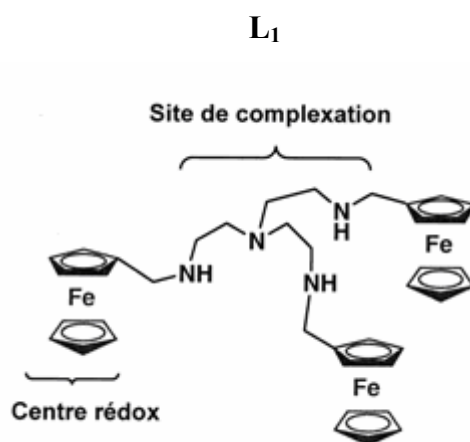


Figure II. 8 : structure du ligand L₁.

Nous nous sommes en particulier intéressés à la reconnaissance électrochimique des cations yttrium(III), europium(III), lanthane(III) et samarium(III) par le récepteur rédox-actif L₁, constitué d'un site de complexation de type **Tren** connecté à trois sondes rédox ferrocène. Le tripode tétraaminé **Tren** est en effet reconnu comme étant un très bon complexant des cations métalliques, imposant en général une géométrie de type

bipyramide trigonale. Il est également une excellente plate forme sur laquelle peut être basé un système de détection grâce à l'effet de matrice des atomes d'azote (effet chélate).

II. 1. Synthèse et caractérisation de L_1

La synthèse du ligand L_1 , réalisée à partir d'éléments moléculaires simples, s'effectue en deux étapes (schéma II. 9). La première étape consiste en l'addition électrophile du ferrocène carboxaldéhyde sur le tris(2-aminoéthyl)amine en milieu biphasique eau/éther. Le dérivé iminique isolé par simple filtration est ensuite réduit par le borohydrure de sodium en milieu méthanolique pour conduire au récepteur L_1 avec un rendement quasi-quantitatif.

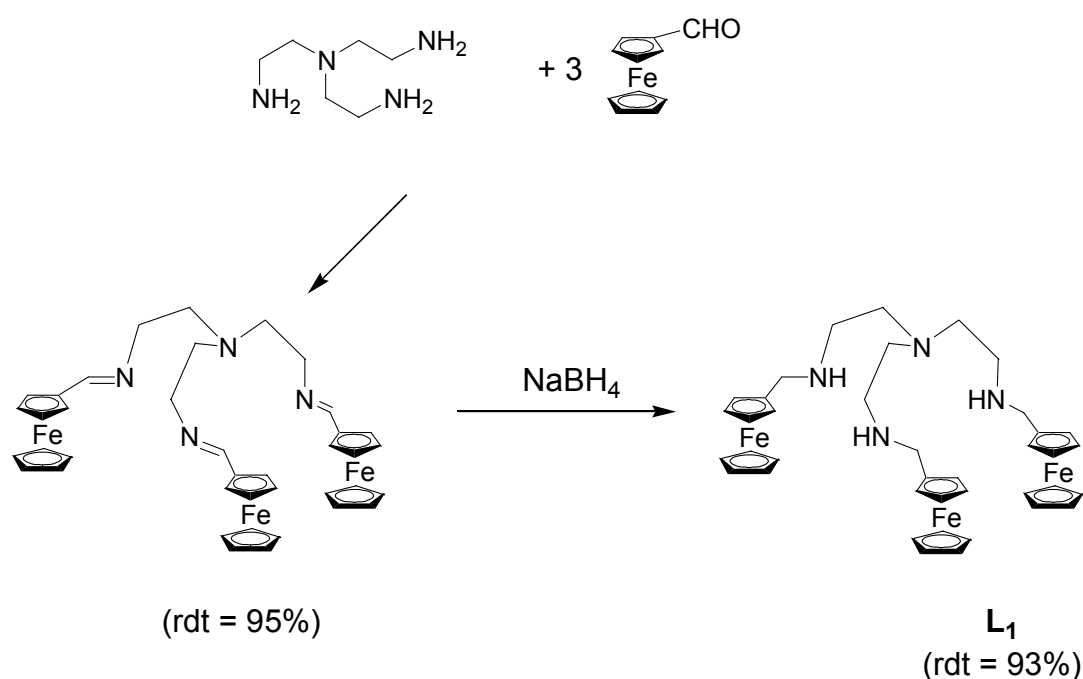


Schéma II. 9 : synthèse de L_1 .

Le composé L_1 est huileux à température ambiante. Cependant, des données cristallographiques ont pu être obtenues avec sa forme tri-protonée $(L_1)H_3^{3+}$ et ont permis de décrire sa structure moléculaire (figure II. 10 et tableau II. 4). Des cristaux de $(L_1)H_3^{3+}$, $3Cl^-$ de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution contenant le ligand L_1 et 10 équivalents d' HCl_{aq} en milieu acétate d'éthyle-acétonitrile.

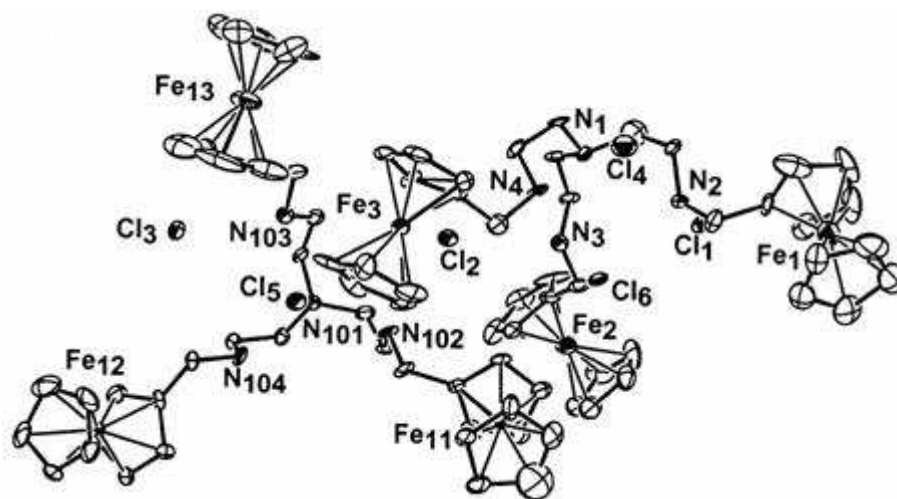


Figure II. 10 : Structure cristallographique de deux entités $(L_1)H_3^{3+}$, $3 Cl^-$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté. Longueurs des liaisons hydrogènes (Å) : Cl(1)...H-N(2), 2,31 ; Cl(6)...H-N(2), 2,26 ; Cl(2)...H-N(3), 2,27 ; Cl(4)...H-N(4), 2,20 ; Cl(6)...H-N(4), 2,27 ; Cl(2)...H-N(102), 2,24 ; Cl(3)...H-N(103), 2,21 ; Cl(5)...H-N(103), 2,22 ; Cl(1)#...H-N(104), 2,24 ; Cl(5)...H-N(104), 2,23. (Transformation de symétrie : # $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; $d(N-H) = 0,92$ Å).

Le composé $(L_1)H_3^{3+}$, $3 Cl^-$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système cristallin orthorhombique et révèle deux entités moléculaires indépendantes. Ces deux entités ont des géométries très proches (tableau II. 4). La structure moléculaire, formulée par $[C_{39}H_{51}Fe_3N_4]Cl_3 \cdot 2CH_3CN \cdot C_2H_5CO_2CH_3 \cdot H_2O$, consiste en un trication $(L_1)H_3^{3+}$, trois contre ions Cl^- et quatre molécules de solvant désordonnées (deux molécules d'acétonitrile, une molécule d'acétate d'éthyle et une molécule d'eau). Les centres fer(II) des unités ferrocéniques sont séparés d'environ 11 Å et la distance entre un centre fer(II) et l'azote secondaire d'un même bras est d'environ 4,4 Å. Les trois anions chlorure sont plus proches des atomes d'azote des groupements amines secondaires (N(2-4)...Cl = 3,1 Å) que de l'atome d'azote apicale (N(1)...Cl entre 3,73 et 4,43 Å).

Il est intéressant de noter que Cl(5) et Cl(6) sont localisés dans les cavités formées par chaque unité Tren, définies respectivement par N(101-104) et N(1-4). Ceci suggère que ces anions chlorures sont complexés par $(L_1)H_3^{3+}$ via trois liaisons hydrogènes N-H...Cl convergentes (par exemple, les distances entre Cl(6) et N(2-4) sont proches de 3,1 Å). En revanche, Cl(3) et Cl(4) interagissent seulement avec H-N(103) et H-N(4) respectivement.

Tableau II. 4 : données cristallographiques du composé (L₁)H₃³⁺, 3Cl⁻.

Formule	C ₃₉ H ₅₁ Fe ₃ N ₄ .Cl ₃ .2CH ₃ CN.C ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃ .H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	1037,97
Système cristallographique	orthorhombique
Groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	19,274(4)
<i>b</i> [Å]	22,753(5)
<i>c</i> [Å]	23,361(5)
<i>V</i> [Å ³]/ <i>Z</i>	10245(4)/8
D _x [g/cm ³]	1,346
λ [Å]	0,71073
<i>T</i> [K]	143(2)
Taille [mm]	0,2x0,2x0,2
Couleur	marron
μ [cm ⁻¹]	1,039
<i>F</i> (000)	4352
Nombre de rayons collectés	18436
Largeur de balayage [°]	1,64-28,97
Donnée/contraintes/paramètres	16889/0/996
G.O.F	1,242
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ [e Å ⁻³]	1,956/-1,029
R { <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)}*	0,1008

$$* R = \Sigma || F_0 | - | F_c || / \Sigma | F_0 |.$$

II. 2. Etude de la complexation de L₁

Comme nous l'avons vu précédemment, la détection de cations lanthanide par voie électrochimique présente un intérêt important. Pour cette raison, notre étude a porté sur la complexation des cations yttrium(III), europium(III), lanthane(III) et samarium(III).

II. 2. a. Etude par spectrométrie de masse de la complexation de cations métalliques par le récepteur L_1

La spectrométrie de masse par électrospray est une technique de choix pour la mise en évidence de la complexation de cations métalliques. Cette technique douce permet notamment d'obtenir, grâce à l'étude des profils isotopiques, la stœchiométrie du complexe formé ainsi que sa charge.

Les solutions de complexes ont été préparées en mélangeant des solutions équimolaires de L_1 (1 mg/mL) et de sel de nitrate du cation métallique étudié, le solvant d'étude étant un mélange acétonitrile-eau (1:1, v/v). Les spectres obtenus à partir des complexes L_1 -Y et L_1 -Eu en solution sont représentés sur la figure II. 11. Les cations Sm(III) et La(III) ont également été étudiés.

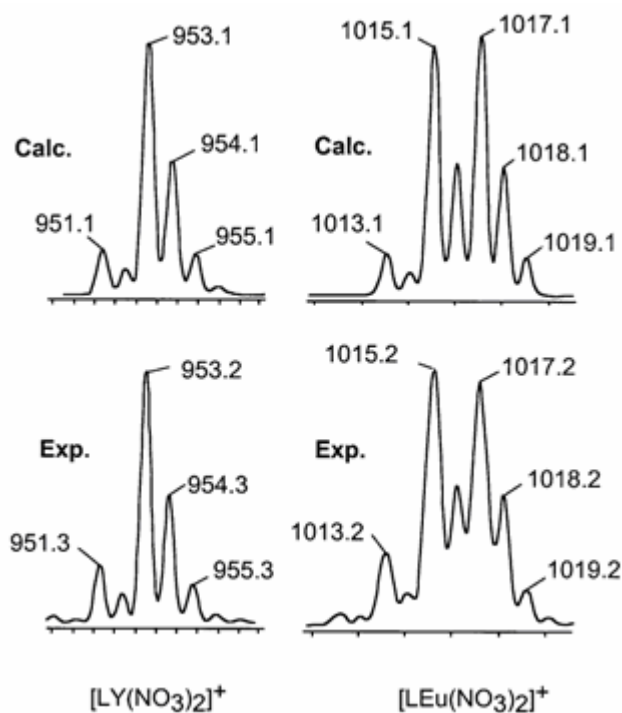


Figure II. 11: spectres simulés et expérimentaux d'électrospray des systèmes L_1 -M.

Dans tous les cas, une complexation de type 1:1 a été mise en évidence. Tous les pics isotopiques sont séparés de 1,0 m/z unité, indiquant une charge de +1 des ions correspondants. De plus, la simulation des profils isotopiques expérimentaux montre clairement que ces signaux correspondent aux complexes $[L_1M(NO_3)_2]^+$ de stœchiométrie 1:1 ($L:M^{3+}$) avec deux anions nitrate coordonnés au centre métallique. Un deuxième signal, plus faible (10% de l'intensité observée pour le signal de $[L_1M(NO_3)_2]^+$), correspondant au

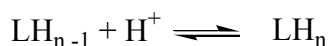
complexe $[\mathbf{L}_1\text{M}(\text{NO}_3)_3]^+$, est observé sur le spectre de masse (tableau II. 5). La charge positive de cette espèce semble provenir de l'oxydation d'une unité ferrocène du complexe dans les conditions de l'expérience de spectrométrie de masse par électrospray. Des résultats similaires ont été obtenus à partir des complexes $(\mathbf{L}_1)\text{Y}$ et $(\mathbf{L}_1)\text{Eu}$ qui ont été isolés d'un mélange dans le méthanol de ligand \mathbf{L}_1 avec un équivalent de cation métallique sous forme nitrate ou chlorure, puis précipitation après ajout d'éther éthylique.

Tableau II. 5 : données des spectres de masse par électrospray (m/z) pour les complexes de \mathbf{L}_1 avec différents cations métalliques.

Espèces	Eu ³⁺	Y ³⁺	Sm ³⁺	La ³⁺
$[\mathbf{L}_1\text{M}(\text{NO}_3)_2]^+$	1017,2	953,2	1016,2	1003,3
$[\mathbf{L}_1\text{M}(\text{NO}_3)_3]^+$	1079,2	1015,2	1078,3	1065,3

II. 2. b. Etude potentiométrique de la complexation de cations métalliques par le ligand \mathbf{L}_1

Pour accéder aux constantes de stabilité des complexes étudiés, la première étape a consisté à déterminer les constantes de protonation du ligand \mathbf{L}_1 . Cette étude a été réalisée par dosage potentiométrique en milieu méthanol-eau 80/20 (v/v). L'analyse des courbes de titrage potentiométrique par le programme HYPERQUAD a donné les valeurs des pK_n définies par les équations suivantes :



$$K_n = \frac{[\text{LH}_n]}{[\text{LH}_{n-1}][\text{H}^+]}$$

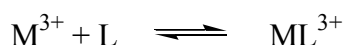
Tableau II. 6 : équations et valeurs des constantes de protonation de \mathbf{L}_1 à 25°C.

pK_1	pK_2	pK_3
9,37	8,13	6,47

L'espèce LH_4^{4+} n'ayant pu être mise en évidence du fait de son pK trop bas pour être mesurable, seules trois constantes de protonation ont pu être mesurées. Les trois protons de LH_3^{3+} sont liés aux groupements amine secondaire, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Fabrizzi *et coll.* [31] avec d'autres dérivés à base de **Tren**. De plus, comme cela a déjà été observé, les valeurs de pK obtenues sont plus faibles que celles du

Tren non fonctionnalisé [32, 33]. En effet, la fonctionnalisation des groupes amines primaires de la base **Tren** entraîne un affaiblissement de l'effet donneur des trois atomes d'azote.

Les constantes de stabilité des complexes métalliques ont été déterminées à partir de la titration potentiométrique d'une solution L_1 -ion lanthanide dans un rapport molaire 1:1. Au delà de pH 7, la courbe de titrage présente un plateau. Ce comportement est dû à la formation de complexes hydroxo : une précipitation se produit et exclue l'utilisation de ces données dans le programme d'affinement. L'analyse de ces courbes a donc été réalisée sur l'échelle de pH allant de 4 à 7 par le programme HYPERQUAD [34, 35] donnant ainsi les constantes K_{LM} et $K(LM(OH)_2)$. Le meilleur ajustement des données a été obtenu en considérant les seules espèces 1:1.



$$K(LM) = \frac{[LM^{3+}]}{[L][M^{3+}]}$$



$$K(LM(OH)_2) = \frac{[LM^{3+}]}{[(LM(OH)_2)^+][H^+]^2}$$

Tableau II. 7 : valeurs des constantes de complexation de L_1 avec les cations Y(III) et Eu(III)

	Y-L	Eu-L
pK(L₁M)	9,48 (0,05)	9,17 (0,05)
pK(L₁M(OH)₂)	13,00 (0,05)	13,50 (0,05)

Cette étude confirme donc la formation de complexes 1:1. Des constantes de complexation de l'ordre de 10^9 ont été mesurées, ce qui est conforme aux résultats attendus pour ce type de ligand [36].

II. 3. Caractéristiques électrochimiques du ligand L_1 libre

II. 3. a. Ligand L_1 seul

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la réponse électrochimique du ligand L_1 seul. Une étude a donc été réalisée par voltammétrie cyclique et par voltammétrie à impulsions dérivées (figure II. 12). Le solvant d'étude était le méthanol contenant 0,1 mol/L de perchlorate de tetra-n-butylammonium (TBAP).

La courbe de voltammétrie cyclique de L_1 est représentée sur la figure II. 12 (A). Elle montre la présence de deux vagues quasi-réversibles à des potentiels apparents de +25 mV et +135 mV par rapport au potentiel du couple de référence (Fc/Fc^+), avec $\Delta E_p = 90$ mV dans les deux cas. L'étude de L_1 par voltampérométrie à impulsion différentielle (DPV), représentée sur la figure II. 12 (B), met en évidence deux pics séparés de 100 mV.

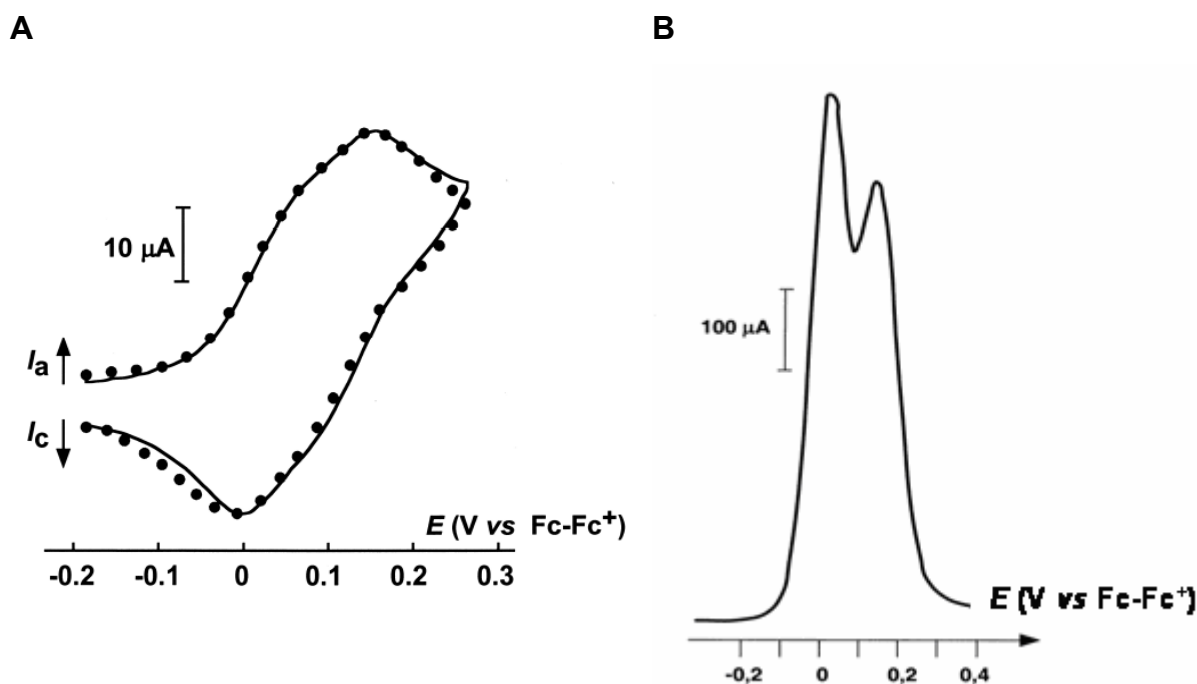


Figure II. 4 : (A) courbes de voltammétrie cyclique expérimentale (trait plein) et simulée (pointillé ; logiciel ESP) pour le ligand L_1 libre. (B) Courbe de voltammétrie à impulsions dérivées pour L_1 libre.

Les trois groupements ferrocène du récepteur L_1 étant chimiquement équivalents, le voltammogramme devrait donner une réponse électrochimique à une seule vague correspondant à l'oxydation successive des trois groupes ferrocènes à des potentiels E°_1 , E°_2 et E°_3 très proches (schéma II. 10). Or, l'électroactivité du récepteur est caractérisée par deux systèmes rédox distincts observables et la présence de ces deux systèmes est donc

logiquement attribuée à des phénomènes de communication électrostatiques entre les trois groupes ferrocène : les trois potentiels E°_1 , E°_2 et E°_3 sont suffisamment séparés pour permettre l'obtention de deux signaux distincts [37]. Ce comportement met en évidence l'inéquivalence des trois centres ferrocéniques lors du processus d'oxydation de L_1 .

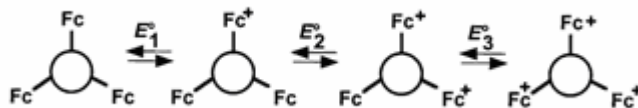


Schéma II. 10 : équation bilan schématique du processus d'oxydation du ligand L_1 libre.

Afin de quantifier ce phénomène de communication, nous avons réalisé une étude de simulation électrochimique à l'aide du logiciel ESP [38]. La courbe obtenue est représentée sur la figure II. 12 (A). La simulation de l'oxydation du système étudié permet d'une part de confirmer l'inéquivalence des trois centres ferrocéniques et d'autre part de déterminer leur potentiel de demi vague respectif (tableau II. 8). Les trois potentiels formels, E°_1 , E°_2 et E°_3 associés aux trois transferts successifs d'électrons, sont séparés d'environ 70 mV ($\Delta E^{\circ}_{2-1} = 67$ mV et $\Delta E^{\circ}_{3-2} = 71$ mV), ce qui montre une communication modérée mais non négligeable entre les trois centres ferrocéniques de L_1 [15, 39], un écart de $E^{\circ}_3 - E^{\circ}_1 = 57$ mV étant attendu en absence de toute communication.

II. 3. b. Ligand L_1 protoné

Des expériences de voltammétrie cyclique et de voltammétrie à impulsion différentielle ont ensuite été effectuées en milieu acide. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. 5. La protonation par l'acide perchlorique engendre l'apparition d'un seul pic par DPV à $E_p = 175$ mV et d'une seule vague par CV à $E_{1/2} = 180$ mV ($\Delta E_p = 140$ mV). Le potentiel de la première oxydation d'un des centres ferrocène est donc déplacé vers les potentiels positifs. Ceci est attribué à l'accumulation de charges positives sur le récepteur L_1 qui rend son oxydation plus difficile. Ces résultats illustrent clairement la forte diminution des interactions entre les trois centres rédox lors de la protonation de L_1 , en accord avec les résultats précédemment obtenus dans la littérature pour des dérivés polyferrocéniques à ponts azotes [14-17, 24]. Malheureusement, à cause de phénomènes d'adsorption, les voltammogrammes obtenus sont complexes et les potentiels des trois transferts électroniques de l'espèce $L_1H_3^{3+}$ n'ont pas pu être déterminés par simulation

électrochimique. Cependant, la différence de potentiel entre la première oxydation de l'espèce L_1 et la première oxydation de l'espèce $L_1H_3^{3+}$ peut être évalué approximativement à +160 mV. Cette valeur est en accord avec les résultats de Plenio *et al.* [40] qui ont étudié plusieurs composés ferrocéniques azotés et leurs formes protonées. Ils ont montré qu'il existe une relation linéaire entre l'inverse de la distance Fe-N, obtenue par des données cristallographiques, et le déplacement en potentiel du couple ferrocène/ferrocinium observé lors de la protonation du composé neutre. En particulier, un déplacement en potentiel de +190 mV a été obtenu pour une distance fer-ammonium de 4,56 Å [40], ce qui est comparable avec la distance Fe - N de 4,4 Å mesurée pour l'espèce $L_1H_3^{3+}$ à partir des données cristallographiques

Les trois groupes ferrocènes de L_1 étant relativement éloignés les uns des autres et séparés par plusieurs liaisons simples, la communication électronique ne peut probablement pas se faire à travers les liaisons simples. Elle est donc attribuée à l'interaction électrostatique entre un groupe ferrocinium (résultant de l'oxydation d'un premier groupe ferrocène) et un doublet libre d'un azote (schéma II.11), rendant ainsi les deux centres ferrocéniques inéquivalents et plus difficilement oxydables (déplacement de leur vague d'oxydation vers les potentiels positifs). De la même façon, le troisième groupe ferrocène est oxydé à un potentiel plus élevé que le second.

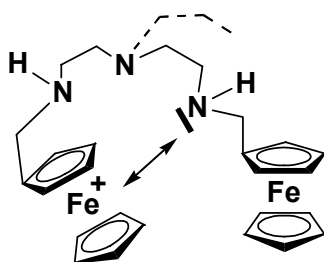


Schéma II. 11 : interaction électrostatique dans L_1 entre un doublet libre d'un azote et un ferrocinium.

Lorsque L_1 est protoné, les doublets libres des atomes d'azote ne sont alors plus disponibles et leur interaction électrostatique avec les espèces ferrocinium ne peut plus avoir lieu. La communication électronique entre les trois groupes ferrocène est alors annihilée.

II. 4. Propriétés de reconnaissance électrochimique de L_1 vis-à-vis des cations Eu^{3+} et Y^{3+}

Ayant étudié la réponse électrochimique de L_1 libre en solution, nous avons réalisé la même étude en présence de cations lanthanide. Le solvant d'étude était le méthanol contenant 0,1 M de perchlorate de tétra-n-butylammonium (TBAP).

II. 4. a. Etude électrochimique des complexes $(L_1)Eu$ et $(L_1)Y$ isolés

Les complexes d'europlum(III) et d'yttrium(III) ont été étudiés par voltammétrie cyclique et voltammétrie à impulsion différentielle. Les résultats obtenus, ainsi que les caractéristiques rédox de L_1 et de sa forme protonée, sont résumés dans le tableau II.8.

Tableau II. 8 : données électrochimiques pour l'oxydation du ligand L_1 et les complexes $(L_1)Eu$ et $(L_1)Y$ (mV/Fc-Fc⁺).^a

	CV (Données expérimentales)		CV (Données calculées)		DPV (Données expérimentales)
L_1 libre	$E_{pa}^1 = 70$ $E_{pc}^1 = -20$ $\Delta E_1 = 90$ $E_{1/2}^1 = 25$	$E_{pa}^2 = 180$ $E_{pc}^2 = 90$ $\Delta E_2 = 90$ $E_{1/2}^2 = 135$	$E^\circ_1 = 1$ $E^\circ_2 = 68$ $E^\circ_3 = 139$	$\Delta E^\circ_{2-1} = 67$ $\Delta E^\circ_{3-2} = 71$ $\Delta E^\circ_{3-1} = 138$	$E_{p1} = 30$ $E_{p2} = 140$
$L_1 + H^+$ (5eq.)^b	$E_{pa} = 270$ $E_{pc} = 130$	$\Delta E = 140$ $E_{1/2} = 180$	—	—	$E_p = 175$
$(L_1)Eu$	$E_{pa}^{Eu} = 190$ $E_{pc}^{Eu} = 98$	$\Delta E^{Eu} = 92$ $E_{1/2}^{Eu} = 144$	$E^\circ_1 = 112$ $E^\circ_2 = 145$ $E^\circ_3 = 171$	$\Delta E^\circ_{2-1} = 33$ $\Delta E^\circ_{3-2} = 26$ $\Delta E^\circ_{3-1} = 59$	$E_p^{Eu} = 140$
$(L_1)Y$	$E_{pa}^Y = 199$ $E_{pc}^Y = 97$	$\Delta E^Y = 102$ $E_{1/2}^Y = 148$	$E^\circ_1 = 122$ $E^\circ_2 = 155$ $E^\circ_3 = 181$	$\Delta E^\circ_{2-1} = 33$ $\Delta E^\circ_{3-2} = 26$ $\Delta E^\circ_{3-1} = 59$	$E_p^Y = 150$

^a En mV ; tous les potentiels sont donnés par rapport au couple (Fc/Fc⁺).

^b Phénomènes d'adsorption.

Ces complexes sont caractérisés par une seule vague voltampérométrique quasi réversible à un potentiel apparent de 144 mV ($\Delta E_p = 92$ mV) pour $(L_1)Eu$ et 148 mV ($\Delta E_p = 102$ mV) pour $(L_1)Y$. Par DPV, on observe un seul pic, à $E_p = 140$ mV pour $(L_1)Eu$ et à 150 mV pour $(L_1)Y$. Ces observations indiquent une forte diminution de la communication électronique entre les unités rédox-actives.

II. 4. b. Comportement électrochimique du ligand L_1 lors de l'ajout de quantité croissante d'yttrium(III).

La complexation progressive de cations Y^{3+} par L_1 a été suivie par voltammétrie cyclique, et par voltammétrie à impulsion différentielle dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour le ligand seul avec des ajouts successifs de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure II. 13.

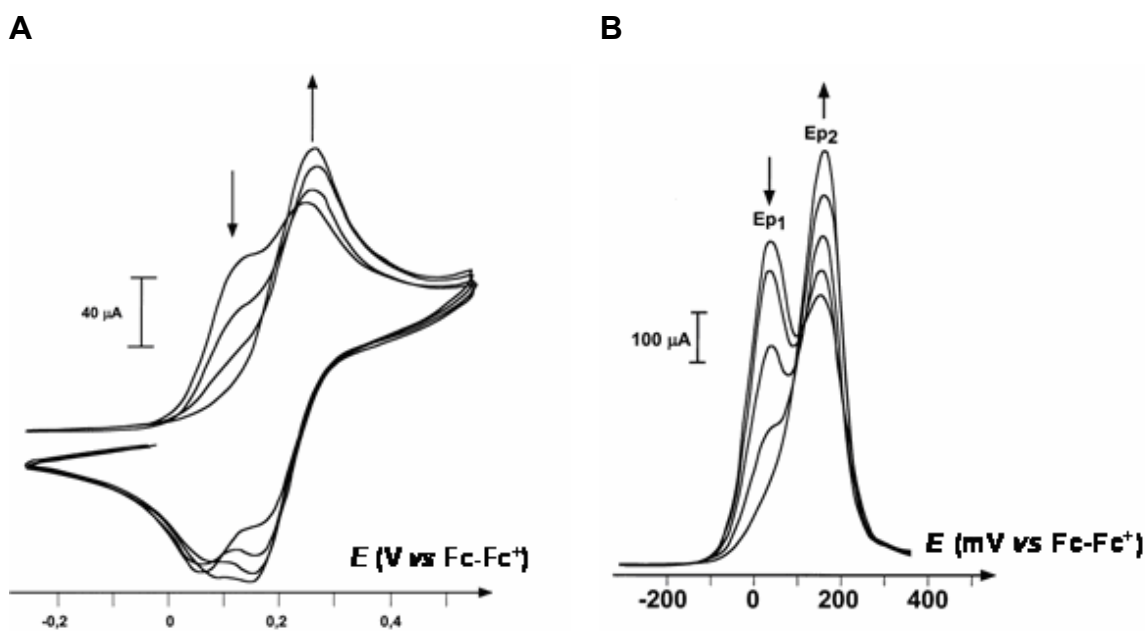


Figure II. 13 : évolution des courbes de (A) voltammétrie cyclique et (B) voltammétrie à impulsion différentielle de L_1 (1 mmol/L) lors de l'ajout progressif de $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ (0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1 équivalent)

L'addition progressive de cation yttrium modifie la réponse voltampérométrique de la solution : on observe la diminution du premier signal et l'augmentation du second signal pour aboutir à un système à une seule vague réversible ou à un seul pic, selon la technique utilisée. Ces deux séries de mesures mettent en évidence l'évolution vers un seul système

rédox observable. Ainsi la complexation du cation yttrium(III) par le récepteur diminue les interactions entre les trois centres redox et, par conséquent, les différences entre les potentiels formels E_1° , E_2° , et E_3° . Comme précédemment, nous avons réalisé une simulation de cette étude afin de quantifier l'évolution observée. La courbe simulée est représentée sur la figure II. 14.

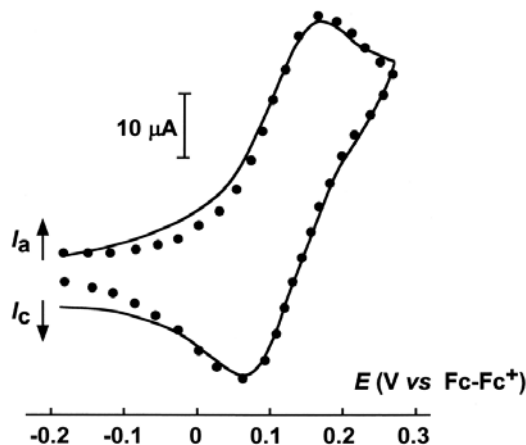


Figure II. 14 : courbes de voltammétrie cyclique du complexe $L_1 Y(III)$ expérimentale (trait plein) et simulée (pointillé).

L'équation bilan du processus d'oxydation est représentée sur le schéma II. 12 :

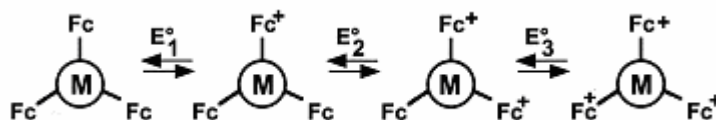


Schéma II. 12 : équation bilan schématique du processus d'oxydation du système L_1+Y .

Les différences de potentiels ΔE_{2-1}° et ΔE_{3-2}° sont respectivement de 33 mV et 26 mV, ce qui montre qu'il y a un abaissement, voire une inhibition quasi totale de la communication électronique entre les trois centres rédox à la suite de la complexation. Comme nous l'avons vu précédemment, la communication électrostatique au sein du ligand libre L_1 fait intervenir les doublets libres des atomes d'azote. Par conséquent, suite à la complexation des cations métalliques par L_1 , les doublets de ces atomes d'azote ne sont plus disponibles, ce qui entraîne logiquement une rupture de la communication intramoléculaire. De plus, le déplacement des potentiels de demi vague vers les potentiels plus positifs s'explique par le fait que ces oxydations successives sont plus difficiles du fait de l'introduction de charges positives supplémentaires par le cation métallique complexé.

Cette évolution de l'activité électrochimique de L_1 en présence de cation Y(III) peut ainsi être mise à profit pour réaliser la détection et le dosage de ce cation. En effet, le suivi de l'intensité des pics observés par DPV, en fonction du nombre d'équivalents de cations en solution permet d'obtenir des courbes de calibration ampérométrique représentées dans la figure II. 15.

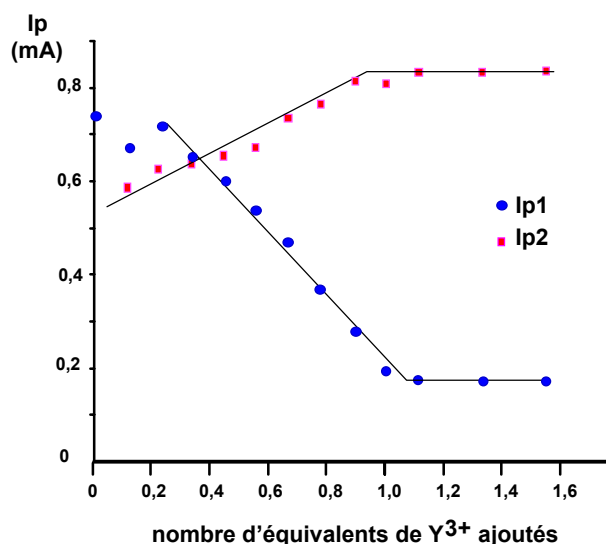


Figure II. 15 : courbes de calibration ampérométrique de Y(III) obtenue par DPV : intensité du signal à 30 mV (I_{p1}) et intensité du signal à 150 mV (I_{p2}) en fonction du nombre d'équivalent de Y(III) ajouté ($[L_2] = 4.10^{-2}$ mol/L) .

La réponse en intensité est linéaire jusqu'à saturation des sites récepteur, ce qui définit le domaine de concentrations analysables et confirme la stœchiométrie 1:1 du complexe $L_1:Y^{3+}$. Un faible phénomène de précipitation est toutefois observé dans la solution lors de l'ajout de 0,1 équivalent d'yttrium(III), ce qui est responsable d'une légère diminution de I_{p1} et I_{p2} . Ce phénomène de précipitation disparaît lorsque les ajouts de cations métalliques sont poursuivis. La formation d'un complexe insoluble intermédiaire, probablement un composé oligomérique, pourrait expliquer ces observations.

La même expérience a été effectuée en milieu méthanol/eau (3:1, v/v) de concentration 0,1 mol/L en TBAP ou $LiClO_4$. Une courbe de calibration ampérométrique similaire a été obtenue, indiquant que ce système permet la détection et l'analyse des cations Y(III) en milieu aqueux.

II. 4. c. Etude électrochimique du ligand L_1 en présence d'euporium(III)

L'étude électrochimique du ligand L_1 en présence de quantités croissantes de cation euporium(III) a été effectuée selon les mêmes conditions opératoires que précédemment. Elle a conduit à des résultats similaires, c'est-à-dire à l'évolution de la réponse électrochimique de L_1 vers un système à une vague quasi-réversible, correspondant à la réponse électrochimique du complexe L_1 -Eu³⁺.

Dans ce complexe, les différences de potentiels ΔE°_{2-1} et ΔE°_{3-2} sont respectivement de 33 mV et 26 mV, ce qui montre qu'il y a un abaissement, voire une inhibition quasi totale de la communication électronique entre les trois centres rédox (tableau II. 8). Ce comportement a pu également être mis à profit pour réaliser la détection ampérométrique des cations Eu(III).

II. 5. Bilan

Le récepteur L_1 mis en oeuvre dans cette étude est constitué d'un site de complexation tétraaminé (tren) et de trois unités rédox ferrocéniques chimiquement équivalentes. Son étude électrochimique en milieu méthanolique a montré qu'il existe une communication électronique entre les trois fragments ferrocéniques au sein du récepteur libre, ce qui se traduit électrochimiquement par l'observation deux signaux distincts.

En présence de cation Y³⁺ ou Eu³⁺, la formation de complexes de type 1:1 (L:M avec un K_{ML} d'environ 10⁹) a été mise en évidence par spectrométrie de masse, titrage potentiométrique et électrochimie. Cette dernière étude montre que la complexation de l'ion métallique par le récepteur rédox inhibe totalement la communication électronique qui existait au sein du récepteur libre entre les trois groupes métallocènes, la réponse électrochimique du complexe étant alors constituée d'un seul signal. Ainsi, ce travail montre que cette interférence, existant au niveau de la communication électronique au sein du récepteur suite à la complexation de l'espèce cible, peut être mise à profit pour réaliser la détection et le dosage de cette dernière. Nous avons pu ainsi réaliser une détection ampérométrique d'ions lanthanide, ce qui, à notre connaissance, n'existait pas dans la littérature.

III. Reconnaissance électrochimique cationique par le récepteur multirédox TACI(Fc)₃ : L_2

A la suite du travail mené avec le ligand L_1 , nous avons étudié les propriétés de reconnaissance électrochimique vis-à-vis de cations métalliques d'un autre récepteur rédox, le 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris(ferrocène-méthylamino)-*cis*-inositol L_2 . Ce composé est constitué d'un ligand TACI, plate forme cyclohexanique substituée par des groupements donneurs alcool et amine offrant de multiples modes de complexation, fonctionnalisé par trois groupements ferrocènes jouant le rôle d'unités signalétiques rédox (figure II. 16).

Le concept visé ici est sensiblement différent du précédent, puisque l'objectif est surtout de mettre à profit les remarquables propriétés de complexation du dérivé TACI (1,3,5-triamino-1,3,5-tridésoxy-*cis*-inositol).

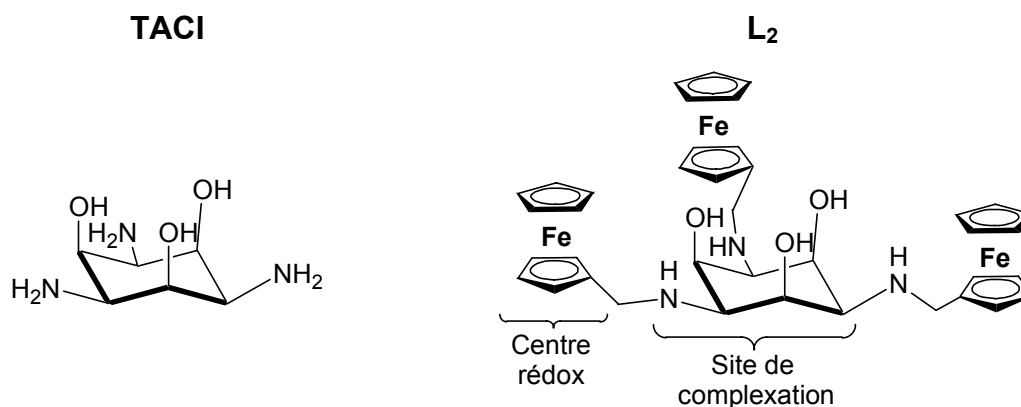


Figure II. 16 : structures des ligands TACI et L_2 .

III. 1. Le TACI : une plate-forme polyfonctionnelle remarquable

Le ligand mixte polyamino-polyalcool à plate-forme cyclohexanique, le 1,3,5-triamino-1,3,5-tridésoxy-*cis*-inositol (TACI : figure II. 17), possède trois fonctions alcool et trois fonctions amine alternées et placées d'un même côté du cycle, impliquant une préorganisation et une modulation des atomes liants. Ce composé est connu depuis plus de quarante ans, mais ce n'est qu'en 1990 que Hegetschweiler *et al.* [41] se sont intéressés à ses capacités de complexation. Ils ont étudié ses complexes avec plus d'une trentaine d'éléments de la classification périodique à la fois en solution et à l'état solide. Nous allons maintenant présenter un bilan des composés formés en soulignant les différents types de coordination rencontrés.

Les complexes métalliques du TACI

Les deux conformations chaises du **TACI** ont une énergie similaire et offrent au total quatre sites de coordination différents (figure III. 2). Les cations métalliques peuvent être complexés par les groupes amine, hydroxyle, ou par ces deux types de fonctions.

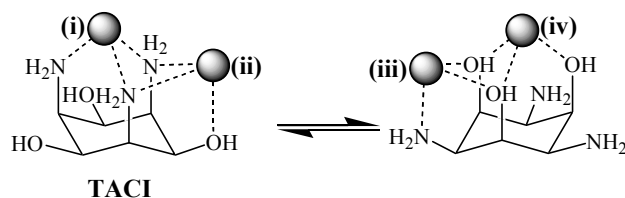


Figure II. 17 : les conformations du TACI et les différents sites de coordination

Il a été démontré par des calculs de mécanique moléculaire que les sites **(i)** et **(iv)** sont particulièrement favorables à la complexation de petits ions, tandis que les cations aux rayons ioniques plus élevés préfèrent les sites asymétriques **(ii)** et **(iii)**.

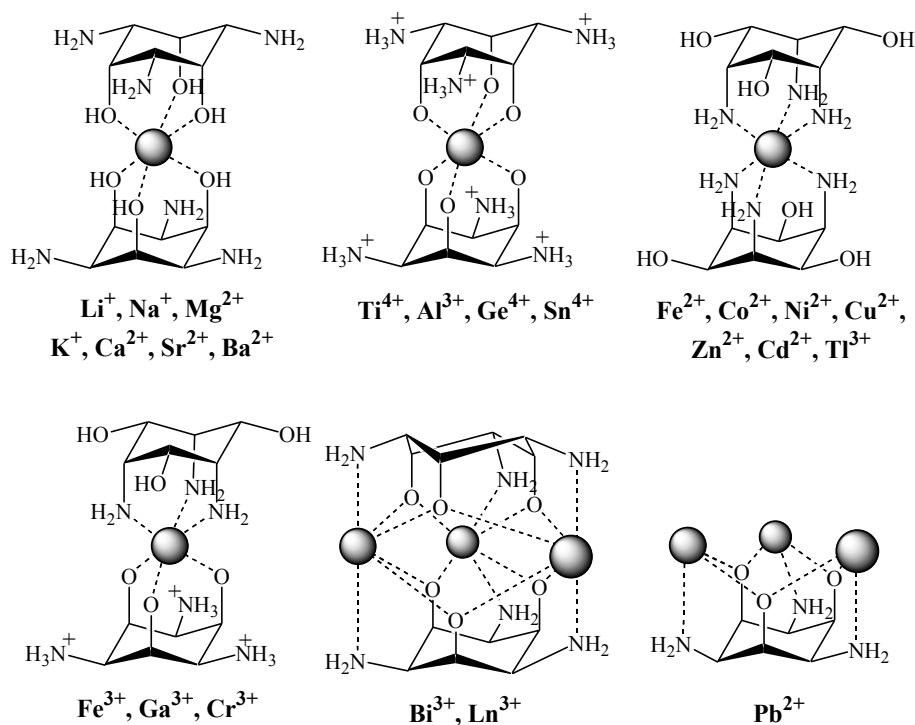


Figure II. 18 : les différentes structures de complexes du TACI obtenues à l'état solide

La capacité de coordonner un métal par des atomes d'oxygène (sous forme alcool ou alcoolate), ou par des atomes d'azote de nature différente sur quatre sites de coordination distincts, font du **TACI** un ligand polyvalent qui montre des capacités

remarquables d'adaptation au cation (dur ou mou) complexé. L'ensemble des structures obtenues par Hegetschweiler *et al.* témoigne des potentialités de ce composé (figure II. 18).

Cinq catégories de complexes ont été mises en évidence [42].

- A l'exception du béryllium (II), les cations du groupe I et II de la classification possédant une configuration d^0 (avec $z \leq 2$, z représentant la charge nucléaire) forment des complexes mononucléaires ML_2 de type (iv). Ces cations sont des acides faibles et la coordination se fait uniquement par des fonctions alcool impliquant une faible stabilité et une rapide dissociation de ces complexes en solution [42].
- Les cations de rayon ionique faible de configuration d^0 et d^{10} (avec $z \geq 3$) forment également des complexes de type ML_2 . Néanmoins, en raison de la forte charge des métaux (Al (III), Ti (IV), Ge (IV), Sn (IV)), les ligands adoptent une configuration zwitterionique avec coordination par six fonctions alcoolate, les amines étant chacune protonée et jouant le rôle de base interne. Ces complexes sont extrêmement stables en solution [43].
- Les métaux de transition divalents, ainsi que Tl(III), adoptent une configuration de type (i) avec coordination par les fonctions amine pour donner des complexes de type ML_2 [44].
- Les métaux de transition trivalents et quelques éléments d^{10} de faible rayon ionique forment également des complexes mononucléaires ML_2 avec une coordination mixte de type (i) et (iv). Un des ligands coordonne le métal par ses fonctions amine, le deuxième par ses trois fonctions alcoolate [42].
- Enfin les métaux trivalents durs tels que le bismuth (III) [42] et les lanthanides [45] (cf. II.2.2.) forment des complexes trinucéaires M_3L_2 avec coordination par des fonctions alcoolate (ponts μ_2 -alkoxo) et des fonctions amine. Le plomb (II) [42] quand à lui donne également des complexes trinucéaires, mais où un seul ligand est mis en jeu.

Ainsi, par ses propriétés remarquables de coordination, la fonctionnalisation du **TACI** par des sondes rédox semble une approche intéressante pour développer un récepteur rédox-actif. C'est dans cette optique que nous avons donc synthétisé et étudié le ligand métallocényle L_2 dérivé du **TACI**. L'objectif était de pouvoir détecter des cations métalliques, mais également de pouvoir déterminer leur nature.

III. 2. Synthèse de L₂

D'une façon similaire à ce qui a été décrit par Delagrange *et al.*[46] pour l'alkylation du TACI, la préparation de L₂ a été effectuée en milieu méthanolique par réaction du sulfate de TACI avec un léger excès de ferrocène carboxaldéhyde, suivie d'une réduction *in situ* par le borohydrure de sodium des trois fonctions imine formées dans cette réaction (Figure II. 19).

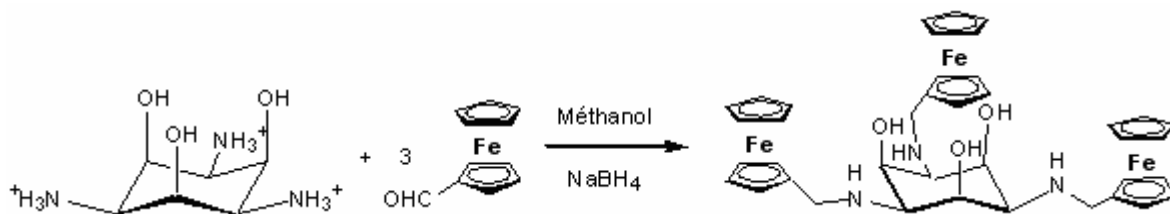


Figure II. 19 : schéma réactionnel de la synthèse de L₂.

Le produit brut est solubilisé dans un minimum de dichlorométhane et purifié par précipitation par addition lente d'acétonitrile, pour donner le composé L₂ avec un rendement de 61 % et une pureté massique de 93 % due à la présence de sel inerte (pureté molaire de 71 %). En effet, l'analyse élémentaire montre la présence de sel inerte à 7 % de la masse totale (tableau II. 9). Ce sel a été identifié par électrophorèse capillaire comme étant du sulfate de sodium (Na, 2,24%).

Tableau II. 9 : résultats de l'analyse élémentaire de L₂

	Calculés pour L ₂	Calculés pour L ₂ .0,41 Na ₂ SO ₄	Expérimentaux
%C	60,73	56,47	56,44
%H	5,88	5,47	5,43
%N	5,45	5,07	5,16
%Na	-	2,27	2,24

III. 3. Caractéristiques physico-chimiques du ligand L₂

III. 3. a. Structure en solution

Le spectre RMN ¹H du ligand L₂ en solution dans CD₃OD à 298 K (figure II. 20) présente six signaux de résonance : trois signaux pour les 27 protons des groupes ferrocène, un signal pour les six protons des ponts méthylène ferrocène-TACI et deux signaux pour les six protons de plate forme cyclohexanique. Cette observation indique que les groupements -CH₂- des trois bras ferrocénylméthyle sont équivalents, ainsi que les deux familles de protons du cycle cyclohexanique. Ceci suggère qu'en solution L₂ est de symétrie C_{3v}.

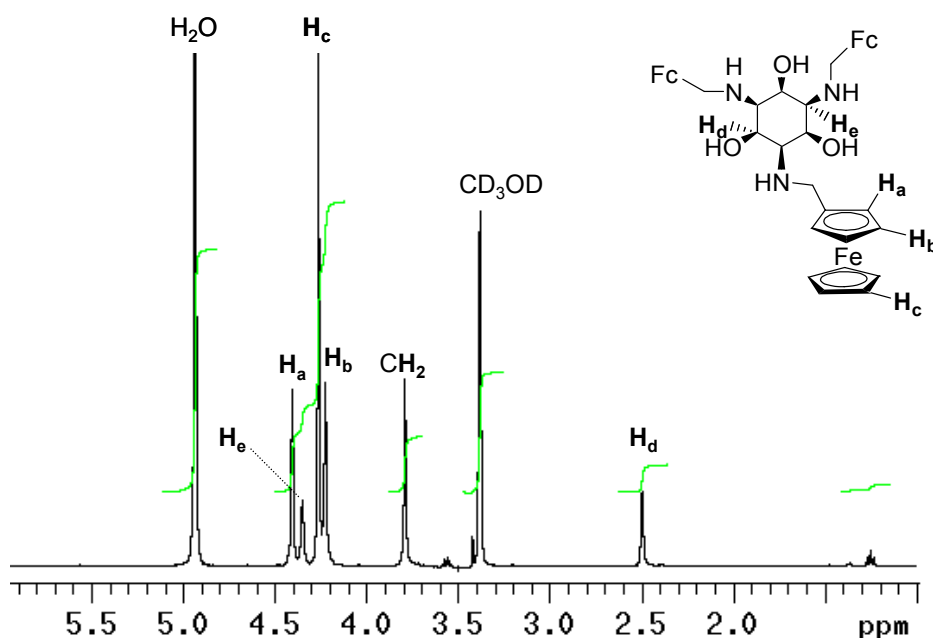


Figure II. 20 : spectre de RMN ¹H du ligand L₂ dans CD₃OD à 298 K.

Le spectre RMN ¹³C montre la présence de six signaux qui confirment cette symétrie. L'ajout d'un étalon externe, l'acétate de sodium, a permis de déterminer la pureté molaire du ligand (70%) lors d'une expérience de spectroscopie RMN ¹H. Ce résultat est en accord avec l'analyse élémentaire qui suggère la présence de sel inerte.

III. 3. b. Propriétés acido-basiques du ligand L_2

Dosages potentiométriques

Le dosage potentiométrique de L_2 permet de mesurer ses constantes de protonation. A la suite de ce dosage, un ajout de cations métalliques M^{n+} est effectué afin de déterminer la constante de complexation $K(L_2:M^{n+})$. Plusieurs électrolytes ont été testés, pour tenter d'éviter la précipitation de complexes (hydroxyde de M^{n+} ou complexe $L_2:M^{n+}$) au cours du dosage :

- MeOH/H₂O (75/25, v/v) et KCl (0,1 mol/L) ;
- MeOH/H₂O (75/25, v/v) et trifluorométhane sulfonate de tétrabutylammonium (TBAOTf) (0,1 mol/L) ;
- MeOH et TBAOTf (0,1 mol/L).

Nous avons donc déterminé trois jeux de constantes de protonation correspondant à ces trois milieux différents. Le mode opératoire en est le suivant : une solution constituée d'un mélange méthanol/eau de L_2 de concentration connue et de force ionique constante est dosée par une solution d'hydroxyde de potassium aqueuse ou méthanolique (0,1 mol/L) et le pH est mesuré après chaque ajout de base. Un dosage retour par une solution d'acide chlorhydrique aqueuse ou d'acide trifluorométhanesulfonique méthanolique (0,1 mol/L) est ensuite réalisé. Les deux dosages aller et retour se superposent, ce qui montre que l'équilibre thermodynamique est atteint pour chaque volume de solution titrante ajoutée. La concentration en ligand est déterminée de façon exacte à partir du saut de pH lors de la déprotonation du ligand. Cette mesure permet de confirmer la pureté molaire de 70% mesurée par la méthode de l'étalon externe en RMN ¹H. La présence de sel n'a en aucun cas perturbé les expériences de potentiométrie.

Les données potentiométriques des dosages aller et retour sont ensuite ajustées par la méthode des moindres carrés non-linéaires utilisée par le programme Hyperquad 2000 [34, 47]. Les résultats sont donnés dans le tableau II. 10.

Dans chaque cas, trois constantes correspondant à la protonation des groupements amine ont été calculées. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour d'autres dérivés N-alkylés du TACI dans les mêmes conditions expérimentales. En effet, les constantes de protonation de L_2 sont plus élevées que celles du 1,3,5-trisdeoxy-1,3,5-tris(benzylamino)-*cis*-inositol (L_{bz}) et plus basses que celles du 1,3,5-trisdeoxy-1,3,5-tris(hexylamino)-*cis*-inositol (L_h) (tableau II. 11 et figure II.21) [46]. L'étude en milieu méthanolique montre

une forte augmentation des trois constantes de protonation (2 unités environ) qui s'explique par la différence entre le produit ionique d'un solvant purement organique ($pK_w = 17,18$) et celui d'un solvant mixte (aqueux-organique) ($pK_w = 13,76$).

Tableau II. 10 : constantes de protonation ($\log K^H_i$) de L_2 dans différents électrolytes (25°C ; force ionique de 0,1 mol/L).

Electrolyte support MeOH/H ₂ O (v/v)	[HL]/[L][H]	[H ₂ L]/[HL][H]	[H ₃ L]/[H ₂ L][H]	[H ₃ L]/[H] ³ [L]	[LH ₋₁][H]/[L]
KCl (75/25)	8,2(1)	7,1(1)	5,8(1)	21,1	-9,9(1)
TBAOTf (75/25)	8,1(2)	7,1(1)	5,9(2)	21,1	-9,6(3)
TBAOTf (100/0)	10,3(1)	9,3(1)	7,8(2)	27,4	Ignorée

Les pK_a successifs sont séparés par 1 et 1,5 unités, valeur plus élevée que la séparation statistique ($\log 3 = 0,48$). En effet, la protonation d'un groupe amine est influencée par l'état de protonation des autres groupes amines, en accord avec le fait que les fonctions amines sont séparées trois atomes de carbone, ce qui favorise les interactions électrostatiques entre ces groupes. Dans le mélange méthanol/eau (75/25, v/v), une quatrième constante d'acidité correspondant à la déprotonation d'un groupement alcool du ligand L_2 a été obtenue. La forte acidité d'une telle fonction n'est pas habituelle, mais a déjà été reportée pour un autre dérivé du TACI, le 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris(triméthylammonio)-*cis*-inositol [41].

Tableau II. 11 : constantes de protonation ($\log K^H_i$) de L_2 , du 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris(benzylamino)-*cis*-inositol (L_{bz}) et du 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris(hexylamino)-*cis*-inositol (L_h) dans un mélange MeOH/H₂O (75/25, v/v ; 25°C ; 0,1 mol/L KCl) [46].

	[HL]/[L][H]	[H ₂ L]/[HL][H]	[H ₃ L]/[H ₂ L][H]	[H ₃ L]/[H] ³ [L]
L_2	8,2(1)	7,1(1)	5,8(1)	21,1
L_{bz}	7,65(3)	6,16(3)	4,48(6)	18,29
L_h	8,56(2)	7,25(3)	5,74(3)	21,55

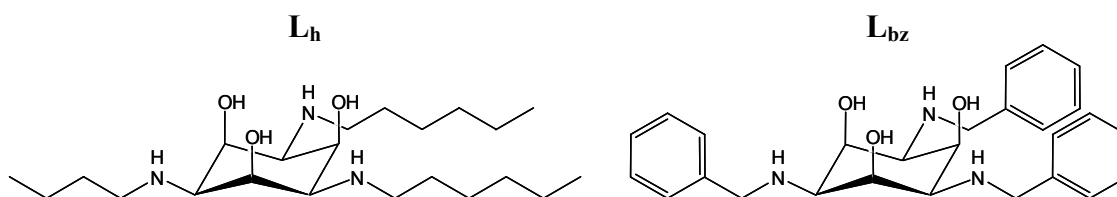


Figure II. 21 : structures des dérivés du TACI 1,3,5-trisdeoxy-1,3,5-tris(benzylamino)-*cis*-inositol (L_{bz}) et du 1,3,5-trisdeoxy-1,3,5-tris(hexylamino)-*cis*-inositol (L_h) [46].

III. 4. Caractéristiques électrochimiques du ligand L_2

L'étude électrochimique du récepteur L_2 libre a été menée par voltammétrie cyclique (CV) et voltammétrie à impulsion différentielle (DPV). L'électrolyte support était une solution méthanolique de trifluorométhane sulfonate de tétrabutylammonium (TBAOTf). En effet, dans un milieu différent (utilisation de TBAP en tant qu'électrolyte support et dans d'autres solvants comme le dichlorométhane ou un mélange eau/méthanol), la très faible solubilité des espèces électrogénérées provoque des phénomènes d'adsorption et donne lieu à des voltammogrammes difficiles à exploiter.

La courbe de voltammétrie cyclique d'une solution méthanolique de L_2 montre la présence de deux vagues partiellement confondues à $E_{1/2} = -10$ mV et $E_{1/2} = +161$ mV par rapport au couple Fc/Fc^+ , avec des ΔE_p proches de 75 mV pour ces deux processus de transfert d'électron (figure II. 22 (B)). Des courbes voltamétriques mieux résolues sont obtenues par DPV avec l'observation de deux pics à -8 mV et $+164$ mV/(Fc/Fc^+) respectivement (figure II. 22 (A)). Les trois groupements ferrocènes de L_2 étant chimiquement équivalents, la présence de deux signaux distincts est attribuée à des interactions électrostatiques à travers l'espace entre les centres rédox. L'oxydation du premier ferrocène perturbe les deux autres groupes métallocènes de la molécule, qui sont alors oxydés à potentiel plus élevé, engendrant ainsi plusieurs signaux d'oxydation par CV ou DPV.

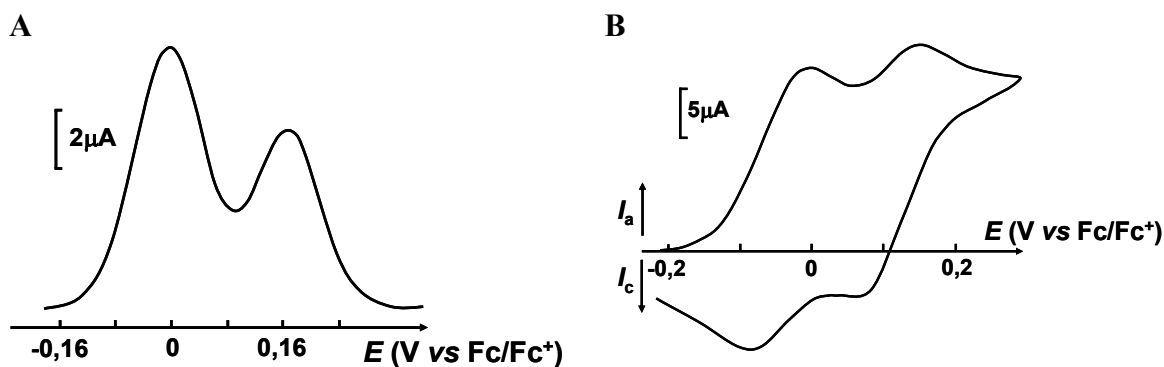


Figure II. 22 : courbes de (A) voltammétrie à impulsion différentielle et (B) de voltammétrie cyclique d'une solution méthanolique du ligand L_2 (10^{-3} mol/L, électrolyte support : TBAOTf 0,1 mol/L) ; les potentiels sont donnés par rapport au couple Fc/Fc^+ .

Le comportement électrochimique de L_2 est relativement similaire à celui observé avec le dérivé L_1 , avec l'observation de deux systèmes dus à un phénomène de communication électronique intramoléculaire.

Comme pour le dérivé L_1 , cette communication a été attribuée à des interactions entre une espèce ferricinium électrogénérée sur le récepteur et un doublet libre nucléophile d'un atome d'azote de ce même récepteur. Cette hypothèse a été confirmée par le fait que l'ajout de protons ou de réactif nucléophile (eau, triéthylamine, OH^-) dans la solution d'étude annihile totalement ce phénomène de communication.

Par exemple, l'addition progressive d'acide triflique provoque l'extinction du premier pic d'oxydation et l'augmentation du second (figure II. 23 (A)). La perturbation maximale, c'est-à-dire la disparition complète du premier pic à $E_{1/2} = -10$ mV et le développement complet du deuxième pic à $E_{1/2} \approx +160$ mV est obtenue lorsque trois équivalents molaires d'acide triflique ont été ajoutés, ce qui correspond à la protonation des trois groupements amines du récepteur L_2 . Ces deux variations sont linéaires en fonction de la quantité d'acide ajoutée. Le déplacement vers les potentiels positifs au cours de la protonation est dû à l'introduction de charge positive sur les atomes d'azote, rendant plus difficile l'oxydation des unités rédox. L'observation d'un signal électrochimique unique montre que la communication électrochimique initiale au sein du récepteur L_2 est annihilée par protonation.

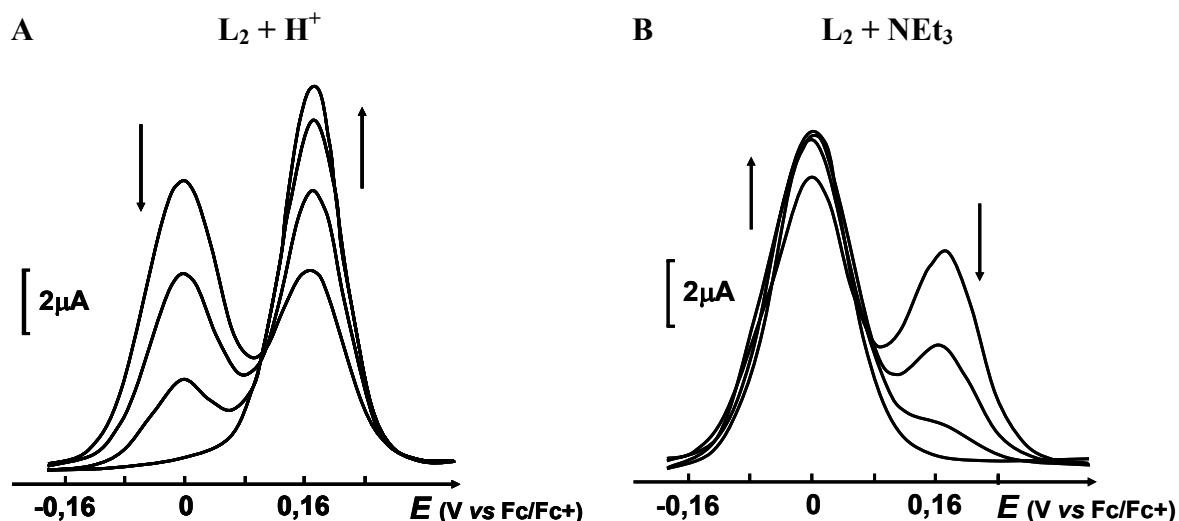


Figure II. 23 : évolution des courbes de voltammétrie à impulsion différentielle par ajout progressif, dans une solution de L_2 10^{-3} mol/L dans MeOH + TBAOTf 0,1 mol/L, de (A) acide triflique et (B) triéthylamine.

De la même façon, les interactions à travers l'espace au sein de L_2 sont fortement affectées par addition d'espèces polaires. En particulier, en présence de quantités croissantes de OH^- ou de NEt_3 dans une solution méthanolique de L_2 , le deuxième pic obtenu par DPV à +164 mV diminue progressivement, et le premier pic à environ 0 mV augmente en intensité. En présence d'un excès (4 équivalents molaires) de OH^- ou de NEt_3 , le voltammogramme ne présente plus qu'un seul pic à respectivement -4 mV et -13 mV (figure II. 23 (B)). Comme cela a été clairement montré en considérant les valeurs des constantes de protonation de L_2 obtenues dans le méthanol, ce comportement ne peut pas être dû à la déprotonation des groupes hydroxyles de L_2 sous ces conditions. Il est alors attribué à l'insertion de l'espèce nucléophile ajoutée entre les groupes métallocènes, provoquant la diminution de l'interaction entre les trois groupes ferrocènes. Notons que cet effet a été également observé par Gale *et al.* pour un dérivé calixarène substitué par trois ferrocènes et a été précédemment exploité pour la détection électrochimique d'espèces neutres [6].

En résumé, le comportement électrochimique de L_2 indique qu'une communication intramoléculaire a lieu entre les trois groupes métallocènes, menant à l'observation de deux signaux. Par protonation ou en présence d'un nucléophile exogène, cette communication électronique entre les trois unités rédox est annulée dès lors qu'un unique signal rédox est obtenu (figure II. 24).

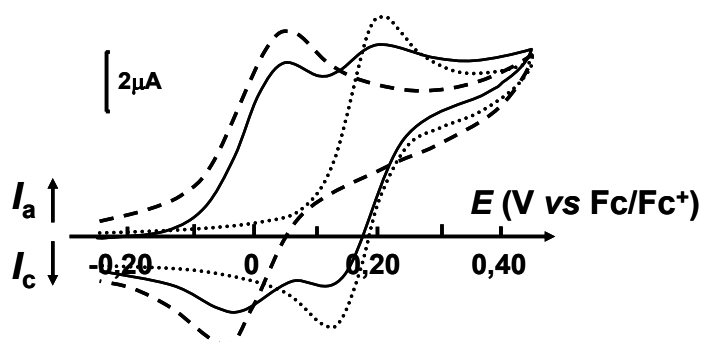


Figure II. 24 : courbes de voltammétrie cyclique d'une solution méthanolique de L_2 (10^{-3} mol/L, électrolyte support : TBAOTf 0,1 mol/L). — L_2 libre, ... $L_2 + H^+$ (3 équivalents), --- $L_2 + NEt_3$ (5 équivalents) ; les potentiels sont donnés par rapport au couple Fc/Fc^+ .

III. 5. Propriétés de reconnaissance électrochimiques de L_2 vis-à-vis des cations métalliques et des ions lanthanides

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette partie, la stœchiométrie et le mode de coordination des complexes formés par le ligand TACI dépendent fortement de la nature du centre métallique : les cations métalliques durs sont coordonnés par les groupes oxygénés et les cations métalliques mous par les groupes aminés et des modes de coordination "hybrides" sont également possible. Le comportement électrochimique de L_2 dépendant de l'état de ses groupements nucléophiles (libre ou non), la modification de son électroactivité en présence d'un certain type de cation métallique pourrait dépendre étroitement de la nature du cation métallique. Nous avons donc étudié le comportement électrochimique de L_2 en présence de divers cations métalliques.

III. 5. a. Etude de L_2 en présence de nickel(II)

L'addition de cations Ni^{2+} dans une solution méthanolique de L_2 provoque un comportement à deux vagues correspondant aux trois transferts électroniques successifs au sein des groupements rédox ferrocènes. En effet, un nouveau signal rédox apparaît ($E_{1/2} = +64$ mV par voltammétrie cyclique et $E_p = +66$ mV par voltammétrie à impulsion différentielle) au détriment des deux signaux initiaux correspondant à la réponse électrochimique du ligand libre (figure II. 25 (A)). Ce nouveau signal atteint une intensité maximale après l'addition d'un équivalent molaire de sel de Ni(II), suggérant ainsi la formation d'un complexe de type 1:1 (L_2Ni^{2+}).

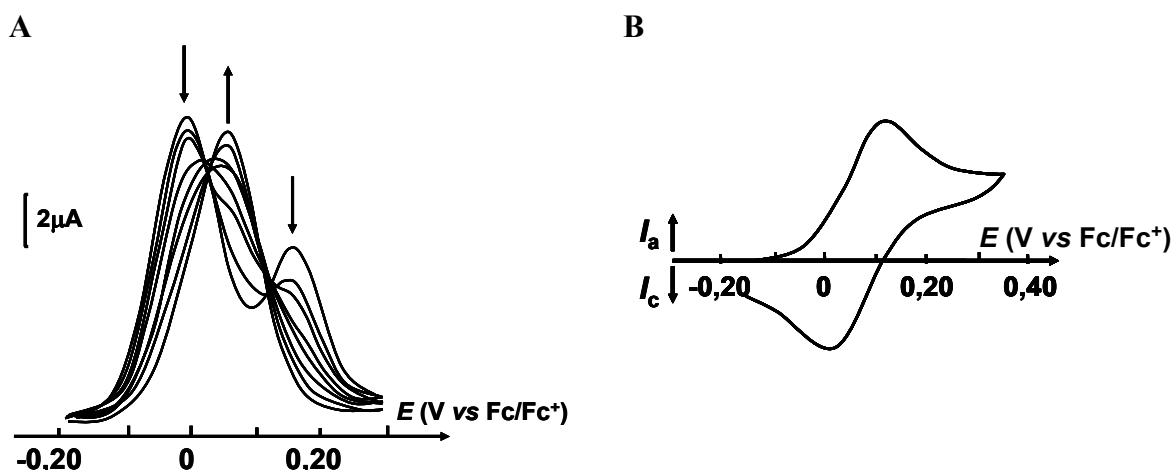


Figure II. 25 : (A) évolution des courbes de voltammétrie à impulsion différentielle pour L_2 10^{-3} mol/L dans MeOH + 0,1 mol/L TBAOTf, en présence de quantités croissantes de Ni^{2+} (0 à 1 équivalent molaire) ; (B) courbe de voltammétrie cyclique pour L_2 + 1 équivalent de Ni^{2+} .

Ni^{2+} étant un cation métallique de transition divalent, par analogie avec les résultats obtenus pour le ligand TACI [44] on peut supposer logiquement que le mode de coordination implique les groupes amine, les groupes hydroxyles restant non coordonnés. L'observation d'une seule vague rédox (figure II. 25 (B)) en présence de cations Ni^{2+} suggère donc que la formation du complexe de nickel(II) annihile la communication électrochimique entre les trois unités rédox de L_2 , comme cela a été précédemment observé pour le ligand L_1 . La métallation des groupes amine rend les doublets des atomes d'azote non disponibles et les espèces ferricinium générées ne peuvent plus interagir avec les doublets initialement libres des groupements amine.

Cette complexation de type 1:1 ($L_2:Ni^{2+}$) a été confirmée par spectrométrie de masse électrospray : le spectre de masse d'une solution méthanolique de L_2 et d'acétate de nickel(II) à différents ratio molaires présente un signal à $m/z = 888$, correspondant au monocation $[NiL(OAc)]^+$; aucun ion correspondant à un complexe de type 2:1 ($[L_2]_2:M$) n'a été détecté. Un résultat semblable est obtenu avec le cation Zn^{2+} , montrant aussi la formation d'un complexe de type 1:1 (tableau II. 12). Dans le cas du TACI, pour cette catégorie de cations métalliques la formation de complexes de type 2:1 ($L:M$) a été observée à l'état solide, alors que les deux types de stœchiométrie, ML et $M[L]_2$, ont été observés en solution aqueuse [44].

Ce résultat est attribué à l'effet stérique engendré par les trois groupements ferrocène de L_2 qui défavorise la formation d'un complexe de type 2:1 ($L:M$), l'ion Ni^{2+} étant coordonné par les atomes d'azote du ligand.

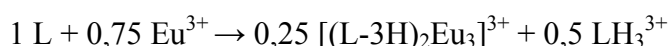
Tableau II. 12 : données de spectrométrie de masse électrospray (m/z) pour les complexes de L₂ avec quelques cations métalliques dans le méthanol (seuls les pics des espèces majoritaires sont reportés).

Sel métallique	Complexe	m/z
Ni(OAc) ₂	[NiLOAc] ⁺	888
Zn(OAc) ₂	[ZnLOAc] ⁺	894
Pr(OTf) ₃	[Pr ₃ (L-3H) ₂ (OTf) ₂] ⁺	2257
	[Pr ₃ (L-3H) ₂ (OTf)] ²⁺	1054
Eu(OTf) ₃	[Eu ₃ (L-3H) ₂ (OTf) ₂] ⁺	2291
	[Eu ₃ (L-3H) ₂ (OTf)] ²⁺	1071
Lu(OTf) ₃	[Lu ₃ (L-3H) ₂ (OTf) ₂] ⁺	2359
	[Lu ₃ (L-3H) ₂ (OTf)] ²⁺	1105
Pb(NO ₃) ₂	[Pb ₃ (L-3H)(NO ₃) ₂] ⁺	1514
	[Pb ₃ (L-3H)(NO ₃)(OCH ₃)] ⁺	1483

III. 5. b. Etude de L₂ en présence d'euporium(III)

Le comportement électrochimique de L₂ en présence d'une quantité croissante d'euporium(III) est très différent de celui obtenu précédemment avec l'ion Ni²⁺. Par voltammétrie cyclique, on observe l'apparition progressive de deux vagues à $E_{1/2} = +33$ mV et +166 mV ($\Delta E_p = 65$ mV). Par DPV, on observe l'apparition de deux pics d'intensités égales à +27 mV et +164 mV (figure II. 26 (A)). Cette évolution se stabilise quand 0,75 équivalent molaire d'Eu³⁺ a été ajouté.

En accord avec les travaux précédemment menés à partir du ligand TACI [45, 48] et de ses dérivés *N*-substitués [41, 46], ce résultat suggère la formation d'un complexe sandwich de type 3:2 (M:L), [(L-3H)₂Eu₃]³⁺, analogue à celui obtenu avec le ligand TACI non substitué. En effet, si on considère la formation d'un complexe d'euporium où trois ions métalliques sont liés à deux molécules de ligand *via* des groupes amines et alcoolates, cette réaction s'accompagne d'une libération de six ions H⁺ qui vont alors protonner deux autres molécules de ligand libre. Ces dernières jouent alors uniquement le rôle de base et ne sont plus disponibles pour la réaction de complexation des cations Eu³⁺. On a donc l'équation bilan suivante :



Ce résultat explique l'obtention de deux signaux distincts en électrochimie : le premier signal à +27 mV est attribué à l'oxydation du complexe $[(L-3H)_2Eu_3]^{3+}$ (oxydation de six groupements ferrocène par molécule de complexe), le signal à +164 mV correspondant à l'oxydation du ligand protoné LH_3^{3+} .

D'autres expériences ont confirmé ce résultat : lorsqu'un excès de base est ajouté dans la solution contenant le complexe $[(L-3H)_2Eu_3]^{3+}$, le second pic dû à la réponse électrochimique du ligand protoné à +164 mV disparaît. Parallèlement, un nouveau pic apparaît à -8 mV, correspondant à l'oxydation du ligand libre et partiellement recouvert par le premier signal à +27 mV. Si une quantité supplémentaire de cations Eu^{3+} (0,75 équivalent molaire) est ajoutée dans la solution, ils sont alors complexés (l'espèce LH_3^{3+} ayant été déprotonée in situ). La solution finale contient uniquement le complexe $[(L-3H)_2Eu_3]^{3+}$ et Et_3NH^+ , une seule vague rédox étant alors observée.

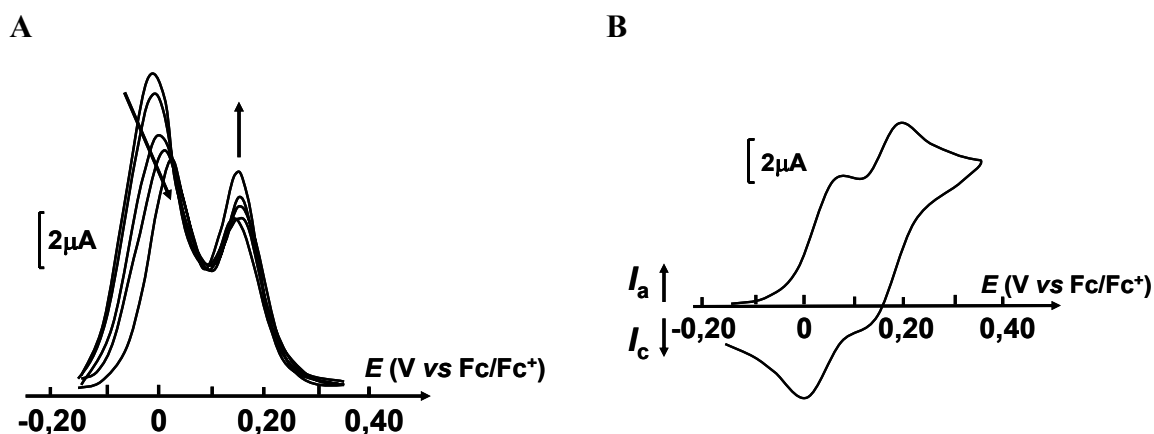
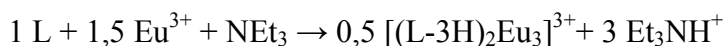


Figure II. 26 : (A) courbes de voltammétrie à impulsion différentielle pour L_2 10^{-3} mol/L dans MeOH + 0,1 mol/L TBAOTf, en présence de quantités croissantes d' Eu^{3+} (0 à 0,75 équivalent molaire) ; (B) courbe de voltammétrie cyclique pour L_2 + 0,75 équivalent d' Eu^{3+} .

Des courbes de titration par DPV plus simples peuvent être obtenues en effectuant le dosage de l'euporium(III) en présence de trois équivalents molaires de base (NEt_3) (Figure II. 27). Dans ces conditions expérimentales, on observe un comportement à deux vagues : le pic initial à -8 mV correspondant à la réponse électrochimique de L_2 en milieu basique diminue progressivement au profit du pic à +27 mV, qui correspond à la réponse électrochimique du complexe $[(L-3H)_2Eu_3]^{3+}$. Le système se stabilise après ajout de 1,5 équivalents molaires de cations Eu^{3+} . Cette évolution est en accord avec l'équation bilan suivante :



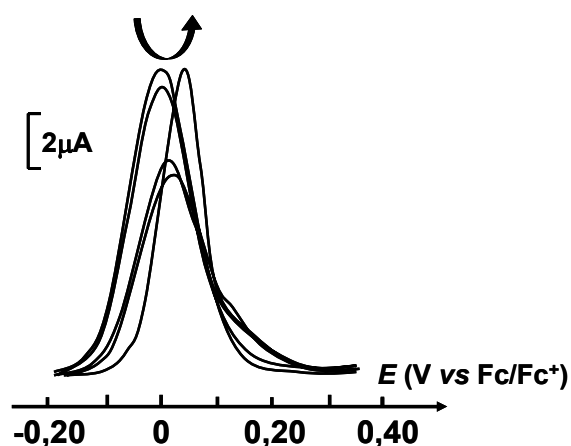


Figure II. 27 : évolution des courbes de voltammétrie à impulsion différentielle dans une solution de $L_2 + 3$ équivalents de Et_3N dans $CH_3OH + 0,1$ mol/L TBAOTf, lors d'ajouts de quantités croissantes de cations Eu^{3+} .

Afin de confirmer ces résultats, une étude de la complexation du ligand L_2 par des cations europium(III), introduits en excès, a été menée en batch ; le ligand est initialement protoné trois fois et deux équivalents de triflate d'euporium(III) sont ajoutés. La solution est alors partagée en 22 échantillons de même volume et l'effet d'ajouts croissants de triéthylamine a été analysé par CV et DPV. Pour chaque échantillon, deux pics d'intensité variable sont obtenus par DPV : le premier correspond à la réponse électrochimique du ligand protoné et le second pic est attribué à l'oxydation du complexe d'euporium(III). L'intensité des pics est reportée en fonction de rapport nB/nL (figure II. 28). Le système se stabilise à partir de nB/nL = 6, ce qui correspond à la formation du complexe de type 3:2 (M:L). L'équation bilan de cette réaction de complexation est la suivante :

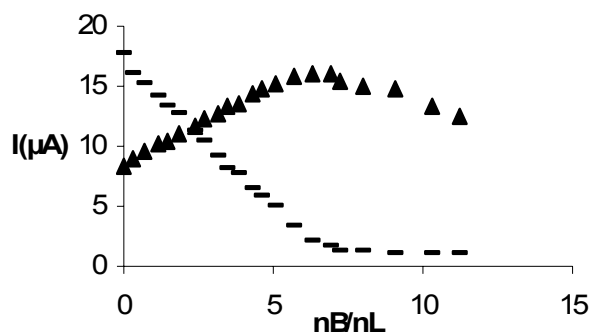
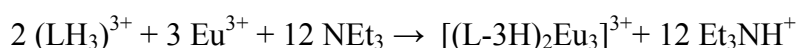


Figure II. 28 : courbes de calibration ampérométrique de l'euporium (2 équiv. de $Eu(OTf)_3$) par L_2 : (●) intensité du signal de DPV à 164 mV et (▲) intensité du signal à 27 mV en fonction du nombre d'équivalent de base ajouté par rapport au nombre de mole de ligand.

Le mode de coordination 3:2 (M:L) du complexe $L_2 + Eu^{3+}$ a été confirmé par spectrométrie de masse par électrospray. Le spectre d'une solution méthanolique contenant L_2 et Eu^{3+} (sous forme de sel de triflate) à différents ratios molaires présente les signaux caractéristiques du complexe 3:2 (M:L) : le dication $[(L-3H)_2Eu_3(OTf)]^{2+}$ à $m/z = 1071$ et le monocation $[(L-3H)_2Eu_3(OTf)_2]^+$ à $m/z = 2291$ (Figure II. 29). Des résultats analogues ont également été obtenus pour d'autres cations lanthanides comme Pr^{3+} et Lu^{3+} , indiquant également la formation de complexes de type 3:2 (M:L) (tableau II. 12).

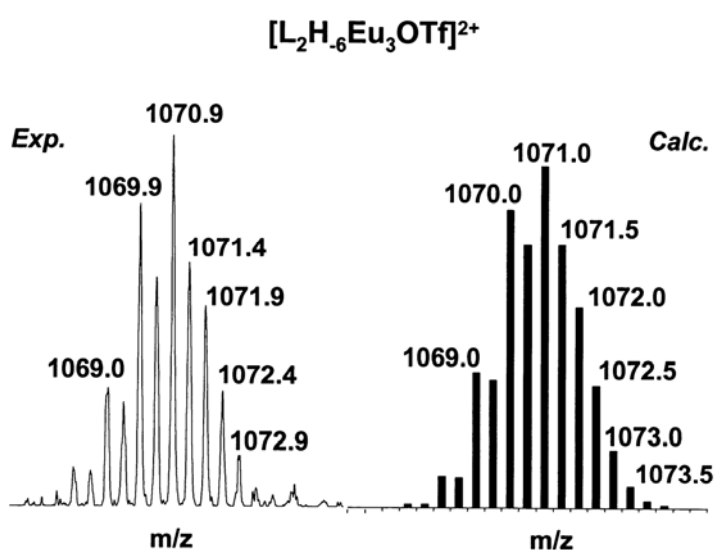


Figure II. 29 : profil isotopique expérimental et calculé de l'ion $[Eu_3(LH_3)_2(OSO_2CF_3)]^{2+}$.
 $c_L/c_M=1:1.5$; $c_L=10^{-3}$ M.

III. 5. c. Etude de L_2 en présence de plomb(II)

Des résultats similaires ont été obtenus après ajout de plomb(II) dans une solution de L_2 . Sans addition de base, lors d'ajouts progressifs de Pb(II), de 0 à 1,5 équivalents molaires, les signaux électrochimiques initiaux du ligand libre sont progressivement remplacés par un premier pic de DPV à +28 mV attribué à la réponse électrochimique du complexe de plomb et par un deuxième pic à potentiel plus élevé ($E_p \approx +155$ mV) correspondant à la formation de LH_3^{3+} . Les voltammogrammes n'évoluent plus après l'addition de 1,5 équivalents molaires de cations Pb^{2+} .

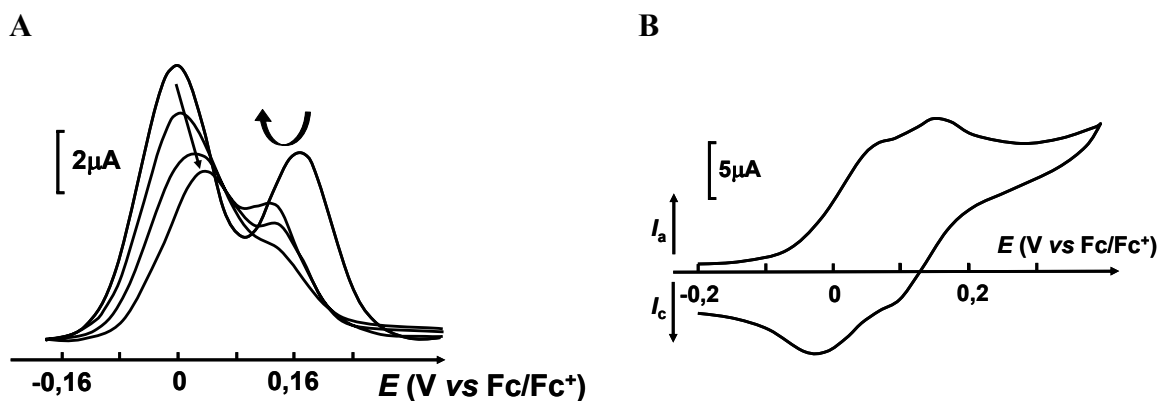
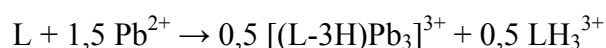


Figure II. 30 : (A) courbes de DPV de L_2 (10^{-3} mol/L dans MeOH + 0,1 mol/L TBAOTf) en présence de quantités croissantes de Pb^{2+} (de 0 à 1,5 équivalents molaire) et (B) courbe de voltammétrie cyclique de L_2 + 1,5 équivalent de Pb^{2+} .

Le processus global peut être résumé par l'équation bilan suivante, suggérant une stoechiométrie de type 3:1 (M:L) comme celle obtenue pour le ligand TACI [43] :



Comme dans le cas du cation Eu^{3+} , des courbes de DPV plus simples (figure II. 31) ont été obtenues en présence de base (NEt_3). Lors de l'addition progressive d'ions $Pb(II)$, le pic initial correspondant au ligand libre en milieu basique à -8 mV diminue progressivement au profit du signal du ligand complexé à $+28$ mV, selon le processus suivant :

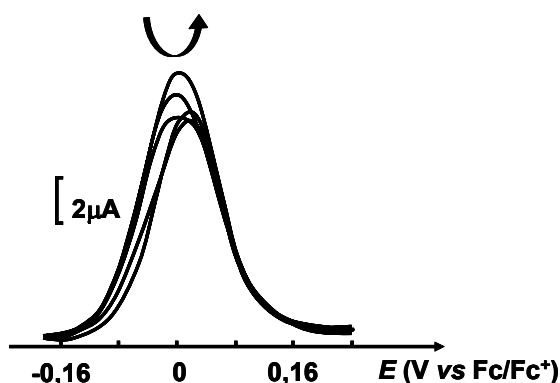
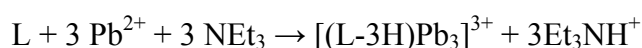


Figure II. 31 : évolution de la courbe de DPV d'une solution de L_2 + 3 éq. Et_3N dans CH_3OH + 0,1 mol/L TBAOTf, lors de l'ajout de quantités croissantes de cations Pb^{2+} .

Comme précédemment, une étude de la complexation des cations plomb(II) par le ligand L_2 a été menée en batch. Le ligand est initialement protoné trois fois et quatre équivalents de nitrate de plomb(II) sont ajoutés. La solution est alors partagée en 22 échantillons de même volume et des ajouts de quantités croissantes de triéthylamine sont effectués dans ces échantillons. Après 24 heures, les échantillons sont analysés par voltammétrie à impulsion différentielle (DPV) et par voltammétrie cyclique (CV). Deux pics d'intensité variable sont observés : le premier correspond à la réponse électrochimique du ligand protoné et le second pic à l'oxydation du complexe de plomb(II). L'intensité des pics est reportée en fonction de rapport nB/nL (figure II. 32). Le système se stabilise à partir de $nB/nL = 6$, ce qui correspond à la formation du complexe de type 3:1 (M:L). L'équation bilan de cette réaction de complexation est la suivante :

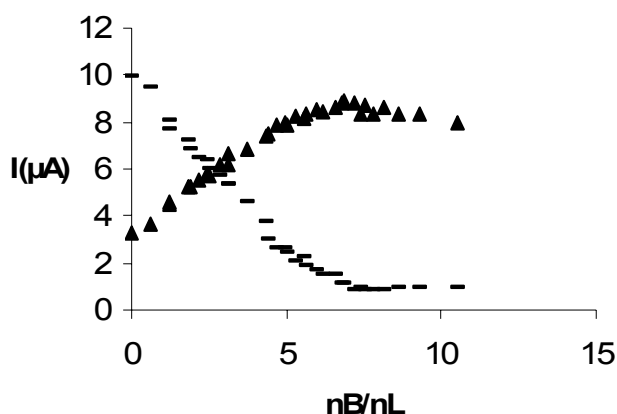
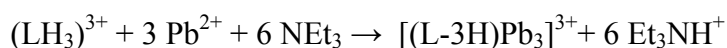


Figure II. 32 : courbes de calibration ampérométrique du plomb (4 équivalents de $Pb(NO_3)_2$) par L_2 : (—) intensité du pic de DPV à 164 mV et (▲) intensité du signal à 28 mV en fonction du rapport nombre d'équivalent de base ajouté/nombre de mole de ligand.

Cette stœchiométrie 3:1 (M:L) a été confirmée par spectrométrie de masse électrospray. Le spectre de masse d'une solution méthanolique contenant L_2 et Pb^{2+} présente en effet deux signaux à $m/z = 1514$ et 1483 , dont les pics isotopiques sont séparés d'une unité, correspondant respectivement aux espèces $[Pb_3(L-3H)(NO_3)_2]^+$ et $[Pb_3(L-3H)(NO_3)(CH_3O)]^+$ (tableau II. 12).

Il apparaît donc que pour les complexes métalliques de L_2 impliquant les groupes donneurs alcoolate et amine, le ligand libre joue le rôle de base pendant la titration. La courbe de DPV du système stabilisé est constituée de deux signaux, partiellement confondus, correspondant aux réponses électrochimiques du ligand protoné et du ligand

complexé. En présence d'une base exogène, une modification plus classique de la réponse électrochimique du système est observée lors de l'addition progressive de cations métalliques, caractérisée par l'apparition du signal correspondant à l'électroactivité du complexe et la disparition concomitante du signal du ligand libre.

Notons que les potentiels d'oxydation des complexes de plomb(II) ou d'euporium(III) sont proches, le mode de coordination des deux complexes impliquant les mêmes atomes donneurs, amine et alcoolate. De plus, ces deux potentiels sont plus bas que le potentiel d'oxydation du complexe de nickel(II) qui implique seulement les groupes donneurs amine.

III. 5. d. Etude de L₂ en présence d'aluminium(III)

L'étude de la reconnaissance électrochimique de L₂ vis-à-vis des cations Al³⁺ a été effectuée en boîte à gants, sous atmosphère inerte (argon). Quand une quantité croissante de cations Al³⁺ est ajoutée à une solution de L₂, l'évolution des caractéristiques électrochimiques du ligand est complètement différente de celle obtenue avec les cations Ni²⁺; Eu³⁺ et Pb²⁺. En effet, l'addition progressive de cations Al³⁺ provoque l'augmentation de l'intensité du pic de DPV à +0,16 V, accompagnée d'un léger déplacement du potentiel de ce pic vers les potentiels positifs, ainsi que la disparition progressive du pic à 0 V. Cette évolution cesse quand 1 équivalent molaire de cations Al³⁺ a été ajouté. A ce stade, un seul pic de DPV à E_p +177 mV (Figure II. 33 (A)) et une seule vague réversible de voltammétrie cyclique à +175mV ($\Delta E_p = 81$ mV) sont observés. Ce comportement est attribué à la formation d'un complexe de type 1:1 (L₂Al³⁺).

Par comparaison avec les complexes d'aluminium formés avec le TACI et certains de ses dérivés [42, 49, 50], l'apparition d'un seul pic de DPV vers +177 mV suggère que le cation métallique est coordonné par les groupes alkoxy de L₂ et que les protons des groupes hydroxyle sont transférés aux groupes amines, entraînant la formation de trois groupes ammonium. Un tel mode de coordination de l'aluminium(III) par la forme zwitterionique du ligand, impliquant la formation de trois bras ammonium-ferrocène, est en accord avec la valeur du potentiel d'oxydation du complexe d'aluminium(III) (E_p = +177 mV) proche de celle du ligand L₂ protoné (E_p = +164 mV). Ce potentiel est par ailleurs très différent de ceux des complexes de L₂ avec Ni(II), Eu(III) et Pb(II).

De plus, la réponse électrochimique du complexe d'aluminium(III) est très sensible à la présence d'une base exogène : par addition de NEt_3 dans la solution contenant le complexe, un comportement à deux vagues est observé avec l'apparition d'un pic large de DPV à +37 mV et la disparition du pic initial à +177 mV (Figure II. 33 (B)).

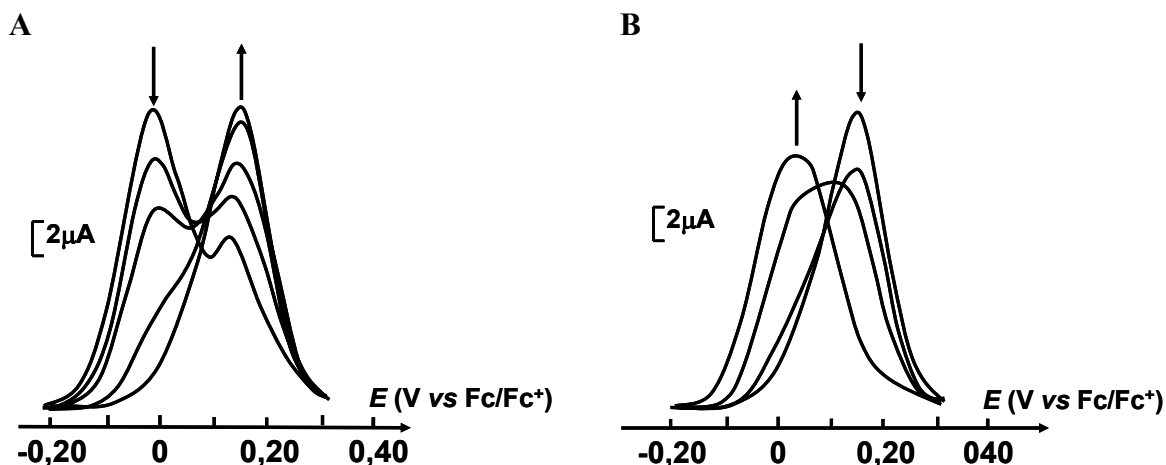


Figure II. 33 : (A) évolution des courbes de DPV de L_2 10^{-3} mol/L dans $\text{CH}_3\text{OH} + 0,1$ mol/L TBAOTf), en présence d'ajouts croissants de cations Al^{3+} (0 à 1 équivalent molaire) ; (B) évolution des courbes de DPV pour le complexe LAl^{3+} en présence d'ajouts croissants de NEt_3 .

Ce comportement est attribué à la déprotonation des espèces ammonium dans le complexe, menant à la formation d'un complexe LAl^{3+} de type 1:1, dans lequel les groupes amino-ferrocène s'oxydent à +37 mV. Nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de données de spectrométrie de masse par électrospray permettant de confirmer cette stœchiométrie de type 1:1.

Ce type de complexation est similaire à ce qui a été obtenu avec le ligand **TACI**. Toutefois, dans le cas du **TACI** la formation de complexes de stœchiométrie 2:1 (M:L) a aussi été observée. La gêne stérique engendrée par les trois groupes ferrocène de L_2 peut expliquer que ce ligand ne forme que des complexes de type 1:1 avec les ions aluminium.

III. 6. Bilan de l'étude de la complexation de L_2

Les trois unités ferrocène de L_2 montrent un degré de communication électrochimique intramoléculaire significatif, qui peut être annihilé par protonation ou par addition d'une espèce nucléophile exogène. En présence de cations métalliques, l'électroactivité de L_2 est aussi fortement modifiée et, grâce à l'allure du signal électrochimique obtenu, il est possible de déduire le mode de coordination adopté par le

complexe formé, donc de différencier les cations métalliques mis en jeu. La stœchiométrie des complexes a pu être déterminée grâce au ratio molaire à partir duquel le signal de CV ou DPV se stabilise lors de l'addition progressive d'un cation métallique donné dans une solution de L_2 . Dans le cas des cations métalliques de transition, où le ligand agit comme une simple amine tripodale, un seul signal électrochimique correspondant à l'électroactivité du complexe est obtenu. Par contre, en présence de cations lanthanides ou de plomb(II), la formation de complexes *via* la création de liaisons métal-alcoolate est accompagnée par la formation de LH_3^{3+} , le ligand L_2 agissant comme une base interne ; deux signaux dus aux électroactivités du complexe et du ligand protoné sont alors observés. En présence de cations aluminium(III), le ligand adopte une forme zwitterionique et on n'observe plus qu'un seul signal électrochimique, correspondant à l'oxydation du fragment ferrocène-ammonium du complexe d'aluminium(III). Enfin, pour ces quatre types de complexes, la communication électrochimique initiale est annihilée, menant ainsi à l'observation d'une seule vague correspondant au transfert de trois électrons (tableau II. 13).

Tableau II. 13 : données électrochimiques pour L_2 libre, protoné, en présence de Et_3N et complexé.^{a,b}

	L	L + H⁺	L + Et₃N	L + Ni²⁺	L + Eu³⁺	L + Pb²⁺	L + Al³⁺
E_p (DPV)/mV	-8, +164	+164	-13	+66	+27	+28	+177
$E_{1/2}$ (CV)/mV	-10, +161	+164	-10	+64	+33	+29	+175

^a potentiels donnés par rapport au couple Fc/Fc⁺. ^b potentiels mesurés à évolution maximale du signal rédox.

Notons que des essais de mesure des constantes de complexation ont été effectués par potentiométrie. Malheureusement, les constantes d'affinité métal-ligand n'ont pas pu être déterminées à cause de la précipitation des complexes métalliques pendant la titration par une base forte (KOH) dans un solvant méthanol-eau ou méthanol pur, ce qui a empêché l'ajustement des données par le logiciel Hyperquad.

Cette étude représente donc un exemple original qui démontre que les modes de coordination mis en jeu dans la formation de complexes peuvent être déterminées directement à partir de l'évolution des caractéristiques électrochimiques du ligand en présence de divers cations métalliques.

IV. Conclusion et perspectives

Ce travail concernait l'élaboration de deux récepteurs moléculaires à plusieurs centres rédox, avec comme objectif la détection et le dosage électrochimique de cations métalliques et d'ions lanthanides. Cette étude a permis de valider le concept de reconnaissance électrochimique cationique, basé sur l'évolution des interactions électroniques au sein d'un récepteur à centres rédox multiples. Elle a montré que cette voie mérite d'être exploitée.

L'étude de **L₁**, ligand tri-ferrocène dérivé du **Tren**, a permis la mise en évidence et la caractérisation d'interactions électroniques intramoléculaires entre les trois groupements rédox. En présence de cations lanthanides, des complexes de type 1:1 (M:L₁) sont formés et les trois centres rédox de ces complexes ne présentent alors plus aucune interaction électronique. Cette modulation des propriétés électroniques de **L₁** a été mise à profit pour la détection et la quantification électrochimique de cations lanthanides, en milieu aqueux ou organique. Ainsi, il sera intéressant de concevoir des récepteurs basés sur cette modulation des propriétés de communication électronique, mais présentant une grande sélectivité vis-à-vis d'une espèce cible donnée.

Dans la continuité des résultats précédents, nous avons étudié un récepteur rédox (**L₂**) comportant également trois groupes ferrocènes chimiquement identiques, mais en partant d'un concept relativement différent par rapport au cas précédant. Notre objectif était de mettre à profit les propriétés du ligand **TACI**, qui possède la particularité de pouvoir complexer des cations métalliques selon des modes de coordination très variables en fonction de la nature du centre métallique. Nous avons ainsi montré, de façon tout à fait originale, que l'évolution de la réponse électrochimique de **L₂** en présence d'un cation métallique dépend étroitement de la nature de ce dernier et permet de déterminer la stœchiométrie et surtout le type de coordination mis en jeu dans le complexe formé.

Ces deux études ayant été réalisées en phase liquide, il serait important de pouvoir transposer ces résultats en phase hétérogène, c'est à dire par fixation du récepteur à la surface d'un matériau d'électrode, pour développer des capteurs chimiques originaux. Ceci pourrait être réalisé, par exemple, par électropolymérisation de dérivés pyrroliques de ces ligands, ou par auto assemblage sur électrode d'or (SAM) [51, 52]. Le récepteur **L₂** est un bon candidat pour la transposition en phase hétérogène. En effet, en raison du nombre important de groupes fonctionnels du ligand **L₂**, plusieurs stratégies de fonctionnalisation

sont possibles (substitution des fonctions amines ou des fonctions hydroxyles). L'introduction de groupements fonctionnels additionnels peut donc être envisagée pour générer des dérivés bifonctionnels [53] où une des fonctions chimiques, comme par exemple un groupe pyrrole ou thiol, permettrait de greffer ce ligand à la surface d'une électrode.

Références du chapitre II

1. P. D. Beer, P. A. Gale et G. Z. Chen, *Electrochemical molecular recognition: pathways between complexation and signaling*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1999) 1897-910.
2. P. D. Beer, P. A. Gale et G. Z. Chen, *Mechanisms of electrochemical recognition of cations, anions and neutral guest species by redox-active receptor molecules*. Coord. Chem. Rev., **185-186** (1999) 3-36.
3. T. Saji, *Electrochemically switched cation binding in pentaoxa [13]ferrocenophane*. Chem. Lett., (1986) 275-6.
4. P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. A. Heath, M. I. Ogden et H. R. Powell, *New Ionophoric Calix[4]diquinones: Coordination Chemistry, Electrochemistry, and X-ray Crystal Structures*. Inorg. Chem., **36** (1997) 5880-93.
5. P. D. Beer, C. Blackburn, J. F. McAleer et H. Sikanyika, *Redox-responsive crown ethers containing a conjugated link between the ferrocene moiety and a benzo crown ether*. Inorg. Chem., **29** (1990) 378-81.
6. P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew et P. A. Gale, *Synthesis and X-ray crystal structure of a new redox-active calix[5]arene containing a totally included ethanol molecule*. J. Chem. Soc., Chem. Com., (1995) 1851-52.
7. P. D. Beer, Z. Chen, A. Grieve et J. Haggitt, *A new bipyridinium bis benzo crown ether ligand whose redox properties are dependent upon complexed cation induced conformational switching effects*. J. Chem. Soc., Chem. Com., (1994) 2413-14.
8. S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. H. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen et A. E. Kaifer, *Rationalization of the unusual electrochemical behavior observed in lariat ethers and other reducible macrocyclic systems*. Anal. Chem., **60** (1988) 2021-4.
9. J.-C. Moutet, E. Saint-Aman et I. Ion, *A barium selective ferrocene ionophore exhibiting remarkable electrochemical recognition behavior*. J. Electroanal. Chem., **415** (1996) 187-89.
10. J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer et G. W. Gokel, *Ferrocenyl iron as a donor group for complexed silver in ferrocenyldimethyl[2.2]cryptand: a redox-switched receptor effective in water*. J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 10583-95.
11. A. E. Kaifer et M. Gomez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*. Wiley, Weinheim, (1999).
12. P. Nguyen, P. Gomez-Elipe et I. Manners, *Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain*. Chem. Rev., **99** (1999) 1515-48.
13. S. Barlow et D. O'Hare, *Metal-Metal Interactions in Linked Metallocenes*. Chem. Rev., **97** (1997) 637-69.

14. J. Alvarez et A. E. Kaifer, *Structural and pH Control on the Electronic Communication between Two Identical Ferrocene Sites*. *Organometallics*, **18** (1999) 5733-34.
15. J. Alvarez, Y. Ni, T. Ren et A. E. Kaifer, *Modulation of the electronic communication between two equivalent ferrocene centers by proton transfer, solvent effects and structural modifications*. *J. Supramol. Chem.*, **1** (2001) 7-16.
16. J. Alvarez, T. Ren et A. E. Kaifer, *Redox Potential Selection in a New Class of Dendrimers Containing Multiple Ferrocene Centers*. *Organometallics*, **20** (2001) 3543-49.
17. A. Tarraga, P. Molina, D. Curiel et M. Desamparados Velasco, *Homotrimetallic Oxazolo-Ferrocene Complexes Displaying Tunable Cooperative Interactions between Metal Centers and Redox-Switchable Character*. *Organometallics*, **20** (2001) 2145-52.
18. I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Moran, J. Losada et V. Belsky, *Dendrimers Containing Organometallic Moieties Electronically Communicated*. *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 7613-14.
19. G. R. Newkome, E. He et C. N. Moorefield, *Suprasupermolecules with Novel Properties: Metallodendrimers*. *Chem. Rev.*, **99** (1999) 1689-746.
20. G. E. Southard et M. D. Curtis, *Synthesis and characterization of soluble poly(ferrocenylenearylene)s from condensation of dilithio bis(alkylcyclopentadienide) arenes with iron(II) halides: A general route to conjugated poly(metallocene)s*. *Organometallics*, **20** (2001) 508-22.
21. R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant et W. E. Geiger, *Linear Oligo(ferrocenyldimethylsilanes) with between Two and Nine Ferrocene Units: Electrochemical and Structural Models for Poly(ferrocenylsilane) High Polymers*. *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 12683-95.
22. J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard et F. C. Anson, *Electron transfer to and from molecules containing multiple, noninteracting redox centers. Electrochemical oxidation of poly(vinylferrocene)*. *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 4248-53.
23. F. Ammar et J. M. Saveant, *Convolution potential sweep voltammetry. II. Multistep Nernstian waves*. *J. Electroanal. Chem.*, **47** (1973) 215-21.
24. A. Tarraga, P. Molina, D. Curiel et M. Desamparados Velasco, *Synthesis and electrochemical study of novel oxazolo-ferrocene derivatives displaying redox-switchable character*. *Tetrahedron*, **57** (2001) 6765-74.
25. F. Barriere, N. Camire, W. E. Geiger, U. T. Mueller-Westerhoff et R. Sanders, *Use of Medium Effects to Tune the DE1/2 Values of Bimetallic and Oligometallic Compounds*. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7262-63.
26. D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang et I. Manners, *Organometallic ferrocenyl polymers with variable, cooperative interaction between iron centers*. *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1843-5.

27. P. G. Pickup, *Conjugated metallopolymers. Redox polymers with interacting metal based redox sites*. J. Mat. Chem., **9** (1999) 1641-53.
28. T. Yamamoto, T. Morikita, T. Maruyama, K. Kubota et M. Katada, *Poly(aryleneethynylene) Type Polymers Containing a Ferrocene Unit in the p-Conjugated Main Chain. Preparation, Optical Properties, Redox Behavior, and Mossbauer Spectroscopic Analysis*. Macromolecules, **30** (1997) 5390-96.
29. P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen et M. G. B. Drew, *New bis- and tris-ferrocenoyl and tris-benzoyl lower-rim substituted calix[5]arene esters. Synthesis, electrochemistry, and x-ray crystal structures*. Supramol. Chem., **7** (1996) 241-55.
30. M. Heitzmann, J.-c. Moutet, J. Pecaut, O. Reynes, G. Royal, E. Saint-aman et G. Serratrice, *Modulation of the communication between redox centers in a tris(ferrocene)-tren ligand by complexation of lanthanide ions*. Eur. J. Inorg. Chem., (2003) 3767-73.
31. L. Fabbrizzi, M. Licchelli, A. Perotti, A. Poggi, G. Rabaioli, D. Sacchi et A. Taglietti, *Fluorescent molecular sensing of amino acids bearing an aromatic residue*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **2** (2001) 2108-13.
32. F. Thaler, C. D. Hubbard, F. W. Heinemann, R. Van Eldik, S. Schindler, I. Fabian, A. M. Dittler-Klingemann, F. E. Hahn et C. Orvig, *Structural, spectroscopic, thermodynamic and kinetic properties of copper(II) complexes with tripodal tetraamines*. Inorg. Chem., **37** (1998) 4022-29.
33. G. Anderegg et V. Gramlich, *1:1 metal complexes of bivalent cobalt, nickel, copper, zinc, and cadmium with the tripodal ligand tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine: their stabilities and the x-ray crystal structure of its copper(II) complex sulfate*. Helv. Chim. Acta, **77** (1994) 685-90.
34. P. Gans, A. Sabatini et A. Vacca, *Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with HYPERQUAD suite of programs*. Talanta, **43** (1996) 1739-53.
35. P. Gans, A. Sabatini et A. Vacca, *Hyperquad computer-program suite*. Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting, San Francisco, CA, March 26-30, 2000, (2000) IEC-261.
36. R. Viguiier, G. Serratrice, A. Dupraz et C. Dupuy, *New polypodal polycarboxylic ligands - complexation of rare-earth ions in aqueous solution*. Eur. J. Inorg. Chem., (2001) 1789-95.
37. P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew et P. A. Gale, *Synthesis and x-ray crystal structure of a new redox-active calix[5]arene containing a totally included ethanol molecule*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1995) 1851-2.
38. C. Nervi, Ce logiciel peut être obtenu à l'adresse internet suivante : <http://lem.ch.unito.it/chemistry/electrochemistry.html>,
39. A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, New-York, (1980).

40. H. Plenio, J. Yang, R. Diodone et J. Heinze, *Redox-Switched Bonding of Protons to Ferrocenophanes, Ferrocene Cryptands, and Simple Ferrocene Amines. Correlation of X-ray Structural Data and Cyclic Voltammetry Derived Redox Potentials*. *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 4098-104.
41. K. Hegetschweiler, I. Erni, W. Schneider et H. Schmalle, *Preparation, characterization, and structure of N-methylated derivatives of 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol: polyalcohols with unusual acidity*. *Helv. Chim. Acta*, **73** (1990) 97-105.
42. K. Hegetschweiler, M. Ghisletta, T. F. Faessler, R. Nesper, H. W. Schmalle et G. Rihs, *1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol, a new ligand with a remarkable versatility for metal ions. 3. Preparation and characterization of the aluminum(III), gallium(III), and thallium(III) complexes*. *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 2032-41.
43. K. Hegetschweiler, M. Ghisletta et V. Gramlich, *1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol, a new ligand with a remarkable versatility for metal ions. 4. Preparation, characterization, and x-ray structure of the trinuclear lead(II) and bismuth(III) complexes*. *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 2699-704.
44. K. Hegetschweiler, V. Gramlich, M. Ghisletta et H. Samaras, *1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol, a new ligand with a remarkable versatility for metal ions. 1. Preparation, x-ray structure, and stability of the nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes*. *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 2341-6.
45. R. Hedinger, M. Ghisletta, K. Hegetschweiler, E. Toth, A. E. Merbach, R. Sessoli, D. Gatteschi et V. Gramlich, *Trinuclear Lanthanoid Complexes of 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol with a Unique, Sandwich-Type Cage Structure*. *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 6698-705.
46. S. Delagrangé, C. Gateau, D. Chapon, C. Lebrun, P. Delangle et P. Vottero, *Lipophilic ligands derived from 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol (taci) for trivalent lanthanide complexation in aqueous and organic solutions*. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 2991-98.
47. L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini et A. Vacca, *Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species*. *Coord. Chem. Rev.*, **184** (1999) 311-18.
48. D. Chapon, C. Husson, P. Delangle, C. Lebrun et P. J. A. Vottero, *Solution properties of trivalent lanthanide trinuclear complexes with ligand 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol*. *J. Alloys and Compounds*, **323-324** (2001) 128-32.
49. T. Kradolfer et K. Hegetschweiler, *1,3,5-Trideoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)-cis-inositol, an efficient ligand for hard trivalent metals ions. Determination of the stability constants of the iron(III), aluminum(III), and copper(II) complexes in aqueous solution*. *Helv. Chim. Acta*, **75** (1992) 2243-51.
50. K. Hegetschweiler, T. Kradolfer, V. Gramlich et R. D. Hancock, *1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol, a ligand with a remarkable versatility for metal ions. 7. The design of selective chelating agents: 1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris-(dimethylamino)-cis-inositol, a powerful ligand for hard and highly charged metal ions*. *Chem. Eur. J.*, **1** (1995) 74-88.

51. G. K. Rowe et S. E. Creager, *Redox and ion-pairing thermodynamics in self-assembled monolayers*. *Langmuir*, **7** (1991) 2307-12.
52. C. E. D. Chidsey, *Free energy and temperature dependence of electron transfer at the metal-electrolyte interface*. *Science*, **251** (1991) 919-22.
53. K. Hegetschweiler, *A rigid, cyclohexane-based polyamino-polyalcohol as a versatile building block for tailored chelating agents*. *Chem. Soc. Rev.*, **28** (1999) 239-49.

CHAPITRE III

ELECTROANALYSE DE CATIONS METALLIQUES PAR DES ELECTRODES MODIFIEES PAR DES FILMS DE POLYMERES COMPLEXANTS

I. Introduction

La contamination de l'environnement par des traces de métaux toxiques est actuellement un problème majeur. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants métalliques, en particulier dans les milieux naturels, car il est nécessaire de pouvoir identifier les polluants chimiques présents dans l'environnement et de les quantifier au niveau de traces et d'ultra-traces à l'aide de méthodes d'analyses fiables, sensibles et reproductibles et si possible peu coûteuses.

Plusieurs méthodes spectrales d'analyses sont actuellement utilisées pour détecter et quantifier les éléments métalliques à l'état de traces. Les spectrométries d'absorption atomique et d'émission atomique sont en particulier deux méthodes très utilisées dans ce domaine. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) permet de doser dans pratiquement toutes sortes d'échantillons de nombreux éléments, métalliques ou non-métalliques. Pour doser un élément par cette méthode, il doit être sous forme d'atomes libres. L'échantillon est donc porté dans l'appareil à une température d'au moins 2000°C afin de dissocier les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments présents se trouvent dans l'échantillon. On accède ainsi à une quantification globale de chaque élément ainsi analysé sans pouvoir distinguer les diverses structures chimiques dans lesquelles il se trouve avant pyrolyse ; il ne s'agit donc pas d'une analyse de spéciation. En absorption atomique, la concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental, alors qu'en émission de flamme on mesure l'intensité des radiations émises par la fraction des atomes passés à l'état excité par simple effet thermique (schéma III. 1).

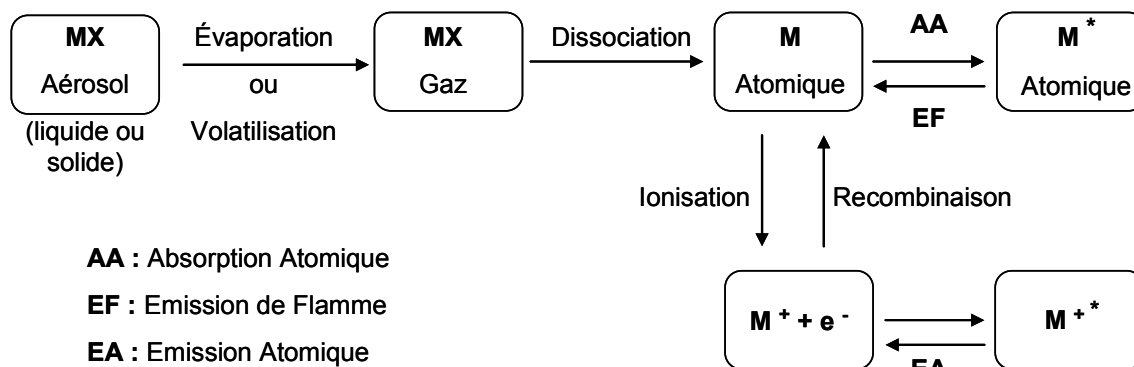


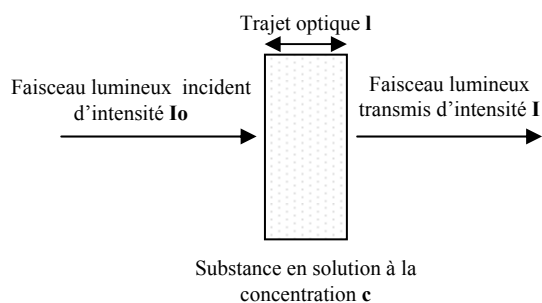
Schéma III. 1 : représentation schématique des méthodes d'Absorption Atomique, d'Emission de Flamme et d'Emission Atomique [1].

La spectrométrie à plasma inductif (ICP) est une autre méthode spectrale d'analyse qualitative et quantitative, basée sur le principe de l'émission atomique. Elle utilise une source thermique à plasma atteignant des températures beaucoup plus élevées et une partie optique très performante. En effet, l'analyse par émission atomique constitue une méthode très générale de dosage des éléments qui repose sur l'étude des radiations émises par les atomes passés à un état excité, généralement ionisés. Les spectres d'émission, qui sont obtenus dans des milieux riches en électrons, sont donc complexes et il faut pouvoir disposer d'une instrumentation dont la partie optique est de très grande qualité pour résoudre les situations d'interférences de raies et les effets de matrice. L'appareillage utilisé pour ces différentes techniques est donc en général très lourd et coûteux [1].

Une autre méthode intéressante, la fluorescence X, est devenue très exploitée en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X, ou à le bombarder avec des particules, généralement des électrons. Les atomes ainsi ionisés fluorescent dans le domaine des rayons X. Le succès de cette méthode provient du fait qu'elle permet des analyses non destructives sur des échantillons et ne nécessite que peu de préparation préalable. De plus, des échantillons de toute nature peuvent être analysés. Les applications sont donc très nombreuses, que ce soit en recherche et développement, ou en analyse de contrôle [1].

La colorimétrie est une autre méthode amplement utilisée pour l'analyse de cations métalliques. Elle est basée sur le phénomène d'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge (de 180 à 1100 nm). Ce phénomène est régi par la loi de Beer et Lambert (schéma III. 2) qui relie dans certaines conditions l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. La mesure de l'absorbance permet alors de calculer la concentration de l'échantillon utilisé. Si le composé à doser n'absorbe pas directement la lumière, on peut le transformer en un dérivé comportant un chromophore exploitable. C'est par exemple le cas pour l'analyse du chrome (VI), qui forme un complexe coloré avec le diphénylcarbazide.

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$



A : absorbance $A = \text{Log} (I / I_0)$

ϵ_{λ} : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ à la laquelle est faite la mesure ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c : concentration molaire

l : épaisseur de la solution traversée (cm)

Schéma III. 2 : principe de la spectroscopie d'absorption et loi de Beer et Lambert.

Les cations métalliques peuvent aussi être dosés par fluorimétrie lorsqu'ils sont complexés par un réactif fluorophore (alizarine, benzoïne, ...). Ces complexes émettent de la lumière lorsqu'ils sont excités par des photons du domaine du visible ou de l'ultraviolet. Ce phénomène de photoluminescence permet ainsi de mesurer la concentration de l'analyte *via* la mesure de l'intensité de fluorescence.

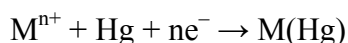
Une autre méthode importante appliquée à l'analyse chimique est l'électroanalyse. Parmi toutes les méthodes instrumentales actuelles qui découlent de l'électrochimie, on distingue celles qui sont basées sur des mesures de potentiels (potentiométrie) et celles qui exploitent des mesures de courants (ampérométrie). Le premier groupe fait appel aux électrodes ioniques spécifiques. La sensibilité de cette méthode permet d'atteindre des concentrations de l'ordre d'une fraction de ppm, mais la matrice est souvent cause de difficultés pour l'analyse. Contrairement à la potentiométrie qui opère à courant nul, d'autres méthodes électroanalytiques imposent une source d'énergie externe à la solution à analyser pour provoquer une réaction électrochimique qui ne se ferait pas spontanément. Il est alors possible de doser toutes sortes d'ions dès lors qu'ils peuvent être réduits ou oxydés électrochimiquement [1].

Les méthodes électroanalytiques sont en particulier largement utilisées en analyse de traces de métaux. En effet, l'analyse en laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié). Dans ce contexte, les méthodes électrochimiques présentent beaucoup d'avantages comparativement aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site [2].

I. 1. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode de mercure

Parmi les diverses méthodes d'électroanalyse, il est maintenant bien établi que la technique de préconcentration par réduction électrochimique suivie d'une redissolution anodique est une des méthodes les plus sensibles pour la détection et la quantification de métaux [3] dans des échantillons prélevés dans l'environnement, ainsi que pour des analyses sur site [4].

L'analyse polarographique classique, mise en œuvre et étudiée pour la première fois par J. Heyrovsky en 1922 à l'Université de Prague, a été la première technique utilisée. Parmi les différentes techniques polarographiques, la voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique est couramment utilisée pour le dosage de composés électroactifs. La réponse analytique est obtenue lors de la redissolution électrochimique de l'analyte, préalablement collecté par oxydation ou réduction à l'électrode de travail. Pour l'analyse des métaux par redissolution anodique, les cations métalliques sont d'abord collectés par réduction électrochimique et formation d'un amalgame à l'électrode de mercure. La réponse électrochimique correspond à l'oxydation des atomes de métal amalgamés au mercure, qui libère ainsi les ions métalliques au sein de la solution électrolytique (schéma III. 3). Les deux étapes impliquées sont donc tout d'abord l'accumulation,



suivi de la redissolution anodique :



De la même façon, la voltammétrie par redissolution cathodique (VRC) avec accumulation électrolytique de l'analyte est basée sur la formation de sels insolubles entre l'électrode de mercure et l'analyte ; la réponse analytique correspond alors à la réduction de ce sel.

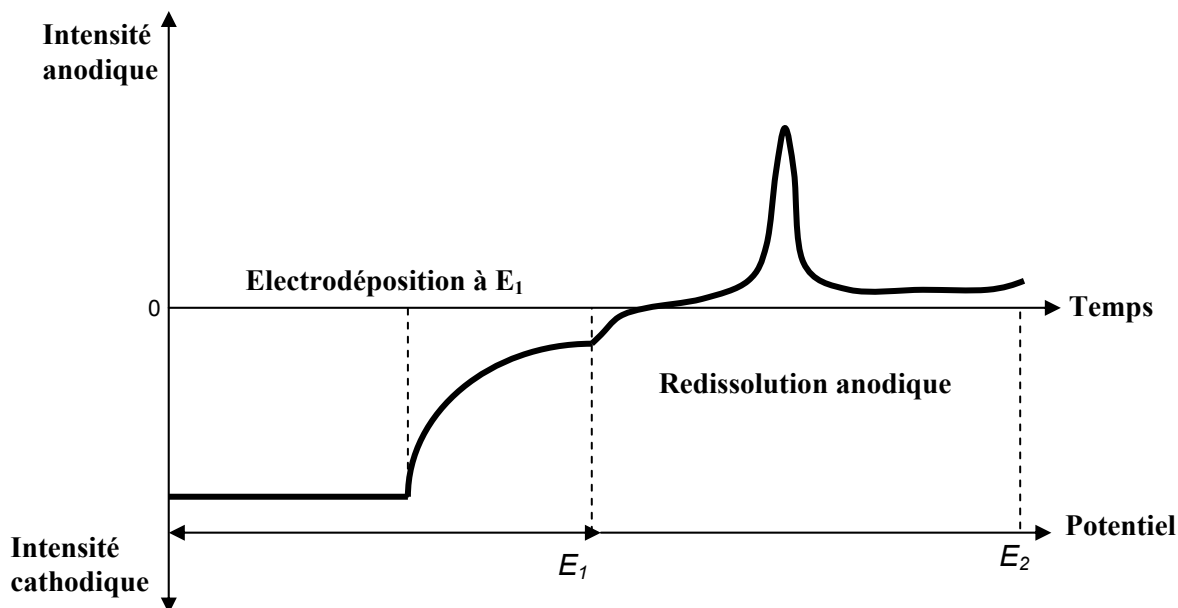


Schéma III. 3 : principe de la voltammétrie par redissolution anodique.

D'autres techniques ont été adaptées à l'électroanalyse de traces grâce à l'utilisation d'électrodes à film de mercure (EFM) [5]. Ces électrodes possèdent les propriétés caractéristiques d'une électrode de mercure et sont préparées par recouvrement d'une surface solide (carbone, platine, or,...) par une fine couche de mercure. Elles ont plusieurs avantages : elles sont de petites tailles, elles sont plus stables mécaniquement que l'électrode à goutte de mercure pendante, elles peuvent être utilisées avec plusieurs techniques électrochimiques, comme par exemple l'électrode tournante et leur surface peut être chimiquement modifiée. De plus, la fabrication d'une électrode à film de mercure ne nécessite que de très faibles quantités de mercure et la consommation de mercure est minimisée. Cependant, les EFMs ont quelques inconvénients. En effet, elles sont quelques fois peu précises, leur utilisation est limitée dans le domaine des potentiels négatifs et la préparation, le nettoyage et la réactivation des films de mercure s'avèrent souvent difficiles [6].

En conclusion, l'utilisation de l'électrode de mercure (électrode à goutte de mercure ou électrode à film de mercure) en voltammétrie par redissolution (VRA et VRC) pose un certain nombre de problèmes. Beaucoup d'espèces cibles ne peuvent pas être accumulées électrolytiquement, comme par exemple les composés organiques. D'autres analytes peuvent être accumulés de façon électrolytique, mais ne peuvent pas être analysés sur électrode de mercure à cause de leur potentiel d'oxydation plus positif que celui du mercure, comme par exemple l'argent. A cela s'ajoutent les problèmes liés à la toxicité du

mercure, le mercure provoquant des lésions du système nerveux. Malgré les bonnes propriétés des électrodes de mercure, reproductibilité et pureté de la surface, forte surtension pour la réduction de l'eau, de nombreuses voies sont donc actuellement explorées pour les remplacer par des électrodes solides.

I. 2. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode solide

Il est apparu souhaitable de développer des matériaux d'électrode pour remplacer le mercure et des recherches ont été menées dans ce sens avec des électrodes de carbone [7-9], d'or [10], d'iridium [11], de bismuth [12] ou de diamant dopé au bore [13]. Par exemple, Honeychurch *et coll.* [7] ont mis au point des électrodes de carbone sérigraphiées, non modifiées chimiquement, pour la détection du cuivre(II) par voltammétrie impulsionnelle différentielle par redissolution anodique. Ils ont obtenu une limite de détection en ions Cu(II) de 0,13 $\mu\text{mol/L}$ (8,2 ppb), résultats tout à fait comparables à ceux obtenus avec une électrode de carbone recouverte d'une couche de mercure [14]. Des électrodes de carbone recouvertes d'un film de bismuth ont été étudiées récemment par Wang *et coll.* [12]. Elles représentent une méthode attractive pour la détection de certains cations métalliques, permettant en effet d'obtenir des limites de détection du plomb(II) de 1,1 et 0,3 ppb après des temps de déposition respectifs de 2 et 10 minutes. Cependant, étant donné que la région d'électroinactivité du bismuth se limite au domaine de potentiels de $-1,2\text{ V}$ à $-0,2\text{ V/ECS}$, la détection d'éléments comme le cuivre, l'antimoine et le bismuth lui-même est impossible avec ce matériau d'électrode.

Parallèlement, des recherches [3] vers d'autres modes d'accumulation ont mené au développement de la voltammétrie par redissolution adsorptive (VRAd), de l'accumulation non électrolytique et à l'utilisation de microélectrodes et plus récemment d'ultramicroélectrodes. Tan et Kounaves [15] ont en effet étudié une ultramicroélectrode d'or utilisée pour la détection du sélénium(IV) et ont pu obtenir une limite de détection à 0,42 ppb ($5,3 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$) en milieu aqueux. Par la suite, Kounaves *et coll.* [11] ont développé une ultramicroélectrode d'iridium capable de détecter les ions Cu(II) et Hg(II) avec des seuils de détection très bas (5 ppb pour le cuivre et 0,1 ppb pour le mercure), mais de fortes interférences sont apparues en présence d'ions chlorure.

I. 3. Les électrodes chimiquement modifiées (ECM) appliquées à la détection d'ions métalliques

I. 3. a. Définition

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc).

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [16] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée. Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [17] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques.

A la suite de ces premiers travaux, les méthodes qui ont été d'abord développées pour préparer des ECMs ont fait appel à l'adsorption ou la fixation covalente (greffage) de molécules simples, conduisant à la modification de la surface de l'électrode par une monocouche de réactif. Cependant, la technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée depuis la fin des années 70 est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif, opération généralement réalisée par l'adsorption de films de polymères à la surface de l'électrode, qui permet d'obtenir de véritables matériaux moléculaires d'électrode de structure tridimensionnelle. Ces modifications peuvent être en particulier réalisées soit par adsorption ("*dip coating*" ou "*spin coating*") d'un polymère synthétisé par voie chimique, soit par électropolymérisation d'un monomère. Toutes ces méthodes de modification d'électrodes, ainsi que les diverses techniques de caractérisation et les multiples applications potentielles des ECMs, ont fait l'objet d'excellentes revues exhaustives [18, 19]. Il faut aussi noter que, malgré la grande popularité des électrodes modifiées par des films de polymères, le greffage de monocouches d'espèces chimiques à la surface d'électrodes a récemment connu un fort regain d'intérêt. Il s'agit en particulier de la technique d'auto-assemblage sur électrode d'or de dérivés contenant une fonction thiol ou

disulfure [20]. Le greffage sur électrode de carbone par oxydation ou réduction électrochimique de diverses fonctions organiques est aussi actuellement l'objet d'un nouvel intérêt [21].

Dans ce contexte, les ECMs sont une voie prometteuse pour la conception de systèmes analytiques pour la détection et le dosage d'ions métalliques.

1. 3. b. Intérêt des ECMs

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique...). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des ECMs. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus, les ECMs permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de préconcentration. Pendant cette étape d'accumulation, l'espèce cible est préconcentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations. L'étape de préconcentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Cette étape est semblable à la préconcentration électrolytique [22] employée lors de la technique de redissolution anodique ou cathodique sur électrode conventionnelle. Mais, dans le cas des ECMs, elle présente l'avantage d'être réalisée en circuit ouvert.

Ainsi, par leur capacité à concentrer sélectivement ou spécifiquement les cations ou sels métalliques, et à collecter ces espèces à la surface de l'électrode, l'utilisation des ECMs est très séduisante pour l'analyse de traces par différentes méthodes électrochimiques : voltammétrie cyclique, voltammétrie à impulsion différentielle et voltammétrie à balayage carré, en particulier.

Il faut toutefois noter que pendant l'analyse voltammétrique l'espèce cible peut ne pas être redissoute dans la solution d'analyse et l'électrode modifiée doit alors être régénérée chimiquement afin d'être de nouveau utilisable.

Le tableau III. 1 compare cette approche avec la méthode voltammétrique par redissolution sur électrode solide conventionnelle.

Tableau III. 1 : comparaison entre la voltammétrie par redissolution conventionnelle et de la technique « ECM et préconcentration ».

Techniques	Voltammétrie par redissolution (Stripping Voltammetry)	ECM et préconcentration (Accumulating CME)
Etape de préconcentration	Electrolytique, par formation d'un amalgame ou d'un sel insoluble avec l'électrode.	Chimique (quelques fois combinée avec une électrolyse).
Mesure voltammétrique	Anodique ou cathodique.	Anodique ou cathodique.
Redissolution de l'espèce cible	Oui.	Pas toujours.
L'électrode peut-elle être réutilisée ?	Oui, mais il est préférable que la surface de l'électrode soit renouvelée.	Oui, mais elle peut nécessiter une étape de régénération chimique.

Les ECMs représentent donc l'interface indispensable entre l'échantillon et la mesure ; de cette façon, elles permettent de contrôler la sélectivité, d'augmenter la sensibilité et leur méthode de préparation va influencer la stabilité du système.

I. 3. c. Les différents types d'électrodes chimiquement modifiées

I. 3. c. i. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [23]. Les EPCs sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme une seringue en plastique ou un tube de verre. Une électrode modifiée à pâte de carbone (EPCCM) est obtenue par ajout d'un réactif chimique à la mixture [24, 25]. La surface d'une telle électrode peut être renouvelée par essuyage léger.

I. 3. c. ii. Les électrodes chimiquement modifiées par auto-assemblage ou greffage

La modification d'une surface d'or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication, en 1983 (Nuzzo et Allara [26]), décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto-assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal d'une fine monocouche

De nombreuses revues traitent de l'application de ce type d'électrode chimiquement modifiée en électrochimie analytique [27-29].

Les électrodes à base de silice peuvent aussi être modifiées chimiquement par greffage de silanes. En effet, les matériaux à base de silice présentent de nombreux avantages (capacité d'adsorption, propriétés acido-basiques, stabilité thermiques) qui peuvent être exploités lors de l'étape de préconcentration des ions métalliques. Une grande variété de groupements chimiques peuvent ainsi être greffés, permettant ainsi d'obtenir un large éventail de propriétés de surface [30].

I. 3. c. iii. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites rédox ou chélatants. Nous avons choisi de résumer brièvement ici uniquement le cas des électrodes modifiées par des polymères conducteurs. Tous les polymères conjugués possédant des propriétés de reconnaissance moléculaire peuvent être divisés en plusieurs catégories suivant leur structure de base comme le montre la figure III. 1. Dans les structures Ia et Ib, le groupement récepteur est lié de façon covalente mais non flexible au squelette polymérique, alors que dans la structure II le groupement récepteur possède plusieurs degrés de liberté vis-à-vis du squelette polymérique. Les structures III à VI ont des subsituants rédox ou/et récepteur liés aussi de façon flexible au film polymérique. Dans la structure VII, le récepteur est un contre ion inséré à l'intérieur du film polymérique sans création de liaison covalente avec le polymère [31].

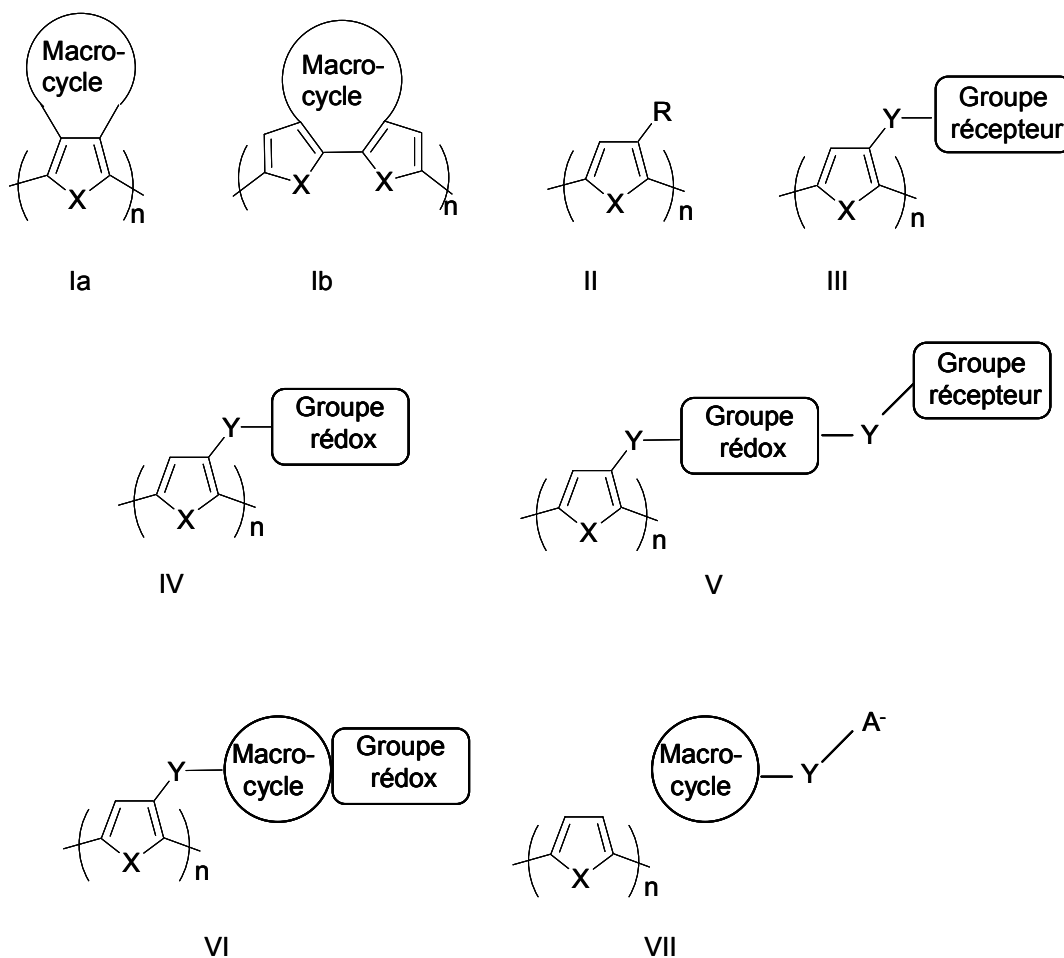


Figure III. 1 : structures générales de polymères conjugués possédant des propriétés de reconnaissance. X = N, S ou CH=CH ; Y = espaceur [31].

Beaucoup de revues exposent les progrès effectués dans l'élaboration de films polymériques conducteurs [16]. Une multitude de groupes fonctionnels peuvent être liés à l'unité pyrrolique [32] et de nombreuses applications de ces électrodes chimiquement modifiées sont alors possibles [33]. Wallace a développé plus particulièrement leur utilisation en analyse de contrôle pour l'environnement [34].

I. 4. Modes d'accumulation de l'espèce cible : application à l'analyse de métaux

La préconcentration des cations ou sel métalliques peut se faire selon deux types de processus : par échange d'ions ou par complexation.

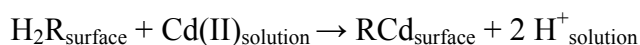
I. 4. a. Accumulation par échange d'ions

L'immobilisation d'un composé échangeur d'ions à la surface d'une électrode permet de collecter les ions métalliques par une réaction d'échange d'ions. La réaction d'échange peut être suivie par voltammétrie seulement si un des ions impliqués est électroactif. Plusieurs ECMs fonctionnant sur ce principe ont été préparées à partir de pâte de carbone ou par recouvrement de la surface d'électrode en incorporant des zéolithes [35, 36], des argiles [37-39], des polymères synthétiques [40] ou naturels [41].

Des espèces inorganiques ont pu être détectées par voltammétrie après une préconcentration par échange d'ions. Hernandez *et coll.* [42] ont utilisé des EPCs modifiées par des zéolithes naturelles provenant de roches volcaniques pour préconcentrer l'ion mercure(II) par échange de cations. L'ion mercure(II) a pu être détecté jusqu'à 0,11 ppm ($5,5 \times 10^{-7}$ mol/L) par voltammétrie à balayage linéaire. Cette technique a ainsi pu être appliquée à la détermination du mercure dans le savon.

Kalcher [43] a développé des EPCs contenant un échangeur d'anions pour la détermination d'anions inorganiques. Les ions hexacyanoferrate(II) et (III) ont été accumulés dans une solution à pH = 2 sur une électrode à pâte de carbone modifiée par une résine échangeuse d'anions de type Amberlite LA2. L'électrode a donné une réponse linéaire pour l'hexacyanoferrate(II) sur un domaine de 0,3 à 6000 ppb ($5,3 \times 10^{-9}$ à $1,1 \times 10^{-4}$ mol/L) en fer et a pu être appliquée à la détermination de l'hexacyanoferrate dans le vin jusqu'à 6 ppb en fer ($1,1 \times 10^{-7}$ mol/L).

Le cadmium (II) a été accumulé et déterminé avec une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée par une résine Dowex 50W-X8 [44] ; la réaction d'accumulation implique l'échange entre les protons de la résine et les ions cadmium de la solution et la détermination a été faite par voltammétrie à impulsion différentielle.



Ugo *et coll.* [45] ont étudié un ensemble de nanoélectrodes recouvert d'un film de poly(estersulfonate) échangeur de cations (polymère Eastman Kodak AQ 55). La combinaison de la dimension nanoscopique avec les propriétés d'échange de cations du polymère a permis d'augmenter la sensibilité du système, la limite de détection du complexe $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ étant de 5×10^{-9} mol/L. Par comparaison, avec des électrodes

macroscopiques cette limite de détection était de 2×10^{-5} mol/L et pour des ensembles de nanoélectrodes non modifiées, elle n'était que de 5×10^{-8} mol/L.

Il est important de souligner que la sélectivité de l'accumulation par échange d'ions peut être contrôlée et reproductible en jouant sur le pH et la force ionique de l'échantillon [46].

I. 4. b. Accumulation par complexation

La réaction entre des ions métalliques en solution et une surface modifiée par des ligands peut entraîner la formation de complexes métalliques à la surface de l'électrode, selon la réaction :



où M^{n+} est le cation métallique, L le ligand et m le nombre de ligands par complexe.

Si le complexe est électroactif, il peut être mis en évidence par voltammétrie. L'électroactivité peut être le fait soit du métal soit du ligand (ligand électroactif), les deux possibilités ayant été démontrées [46].

I. 4. b. i. Electrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées (EPCCM)

L'approche de la préconcentration par complexation dans une pâte de carbone a été initialement décrite par Cheek et Nelson en 1978 [47]. Une poudre de carbone, greffée par silanisation par des groupes éthylènediamine, a été utilisée pour préparer une EPCCM. Cette électrode accumule les ions argent(I) par complexation à partir d'une solution diluée. La procédure analytique se déroule en plusieurs étapes : (i) accumulation des ions Ag(I) sur la surface de carbone par complexation, (ii) précipitation sous forme de sel AgCl par ajout de chlorure de potassium (iii) réduction des ions Ag(I) au degré d'oxydation 0 et (vi) mesure par redissolution anodique. La limite de détection est alors de 10^{-11} mol/L pour l'argent(I), mais avec un temps d'accumulation de trois heures.

Il est toutefois plus facile d'incorporer le groupe modificateur dans les EPCs en mélangeant le complexant directement avec la poudre de carbone et le liant, plutôt qu'en le greffant sur la poudre de carbone. Plusieurs réactifs organiques ont été utilisés sur des EPCs pour une détermination électrochimique d'ions métalliques. Il est alors nécessaire

pour conserver une bonne stabilité de l'électrode modifiée que l'agent modificateur soit peu soluble dans le solvant d'étude. Par exemple, le cuivre(I) a été détecté par une EPC modifiée par la 2,9-diméthylphénanthroline [48] et le cobalt(II) par une EPC modifiée par la phénanthroline [49].

Certains organismes biologiques peuvent également accumuler des ions métalliques [50-54]. Il est ainsi possible de modifier chimiquement une électrode avec ce type de composé, puis de détecter des cations métalliques par voltammétrie après une étape de bioaccumulation à l'électrode. Cette application des ECMs a été étudiée par de nombreux groupes. Gardea-Torresday *et coll.* [52, 53] ont été les premiers à étudier la capacité d'électrodes à pâte de carbone modifiée par des algues à accumuler les ions Cu(II) [53] et Au(I) [52]. Les biopolymères dans les parois des cellules de cette algue seraient responsables de la complexation des ions métalliques et des métaux comme l'aluminium(III), le cuivre(II) et le plomb(II) seraient complexés sur les sites disponibles et chargés négativement sur les parois de la cellule. L'algue *Eisenia Bicyclis* [53] incorporée dans une EPC a également permis une accumulation maximale de cuivre(II) dans une solution à pH = 5 (seuil de détection à 10^{-6} mol/L). Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiée ont été régénérées efficacement en les plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L, mais la présence d'autres espèces métalliques provoque de fortes interférences [53]. De plus, les EPCs modifiées nécessitent souvent un conditionnement préalable à leur application analytique, qui consiste en général à tremper la surface fraîche de la EPC dans la solution d'analyte. Cela permet de complexer l'analyte et de préorganiser favorablement les groupements complexants à la surface de l'électrode pour une complexation maximale. Alternativement, plusieurs mesures successives doivent être faites jusqu'à obtenir une réponse voltammétrique stable.

I. 4. b. ii. Electrodes chimiquement modifiées par autoassemblage ou greffage

Les groupements complexants peuvent aussi être liés à la surface des électrodes solides. Turyan et Mandler [55] ont étudié des monocouches autoassemblées d'acide ω -mercaptocarboxylique sur une électrode d'or. Ces ECMs sont capables de détecter de façon sélective les ions cadmium(II) avec une bonne sensibilité (seuil de détection de 4×10^{-12} mol/L). De la même façon, Steinberg et Rubinstein [56] ont étudié la détection

sélective du cuivre(II) et du plomb(II) avec une électrode d'or recouverte d'une monocouche composée d'un mélange de 2,2'-thiobis(éthylacétoacétate) et de *n*-octadécyltrichlorosilane. Il a été montré que la présence d'un large excès de fer(II) ne provoquait pas d'interférence sur la mesure, mais cette électrode modifiée s'est avérée peu sensible (limite de détection de 10^{-7} mol/L pour le cuivre(II) et 10^{-5} mol/L pour le plomb(II)). Plus récemment, Yang *et al.* [57] ont mis au point un capteur électrochimique par fixation covalente du tripeptide Gly-Gly-His sur une monocouche d'acide 3-mercaptopropionique auto-assemblée sur électrode d'or (figure III. 2). Ils ont obtenu une limite de détection exceptionnellement basse du cuivre(II) de 0,2 ppt (3×10^{-12} mol/L), qui peut s'expliquer par la très forte affinité du polypeptide pour le cation Cu^{2+} .

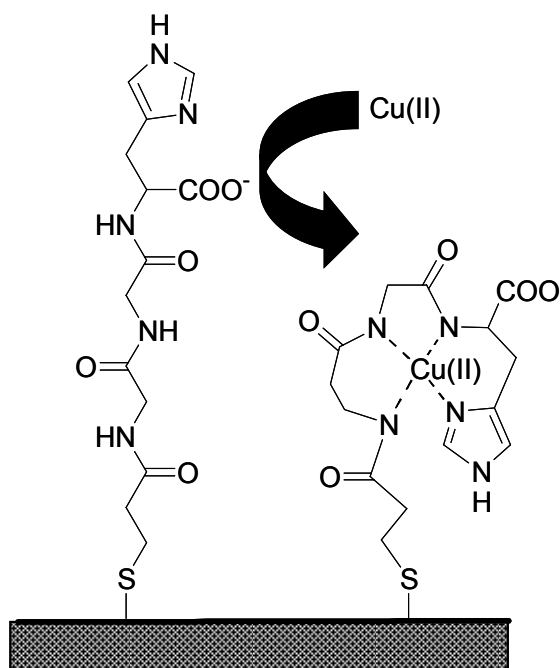


Figure III. 2 : électrode d'or modifiée par le tripeptide Gly-Gly-His : représentation schématique de sa complexation par le cuivre (II) [57].

La chimie des organosilanes, communément employée pour préparer des phases stationnaires en chromatographie, a été largement utilisée pour modifier des surfaces conductrices et semi-conductrices comportant des groupements hydroxyles, comme par exemple SnO_2 [58], TiO_2 [59], Pt [60] et carbone vitreux [61]. Les applications analytiques

de ces électrodes ont été couronnées de succès. Par exemple, les réactions de silanisation ont permis d'obtenir des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par l'acide tartrique [62] et l'acide oxalique [63], aux performances améliorées pour la détection du cuivre par comparaison aux électrodes de carbone vitreux non modifiées : un seuil de détection plus bas et l'utilisation de l'électrode plus de cinquante fois sans étape de traitement.

I. 4. b. iii. Electrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification d'électrodes par des films de polymères apparaît comme une bonne approche pour l'accumulation d'espèces cibles par complexation. En effet, elle permet d'immobiliser une grande quantité de ligand à la surface de l'électrode, donc d'accumuler une plus grande quantité d'analyte et d'obtenir ainsi une sensibilité plus élevée.

Guadalupe *et coll.* [64] ont employé des électrodes modifiées par des films de copolymère constitué d'un centre électroactif ferrocène et d'un site de coordination de cations métalliques (pyridine et 2,2'-bipyridine, figure III. 3 (A)). Le centre électroactif a été incorporé dans le polymère pour deux raisons : induire la précipitation d'un film à la surface de l'électrode lors de l'oxydation du ferrocène en ferrocinium et permettre de déterminer la concentration surfacique en polymère complexant. De plus, la quaternisation des fonctions pyridiniques du polymère a permis l'incorporation de ligands anioniques comme la bathophénanthroline sulfonée **1** (pour la détection du fer(II)), la bathocuproïne **3** (pour la détection de cuivre(II)) et le diéthylthiocarbamate **2** (pour la détection du cuivre(II) et du cobalt(II)) (figure III. 3 (B)).

D'autre part, la fonctionnalisation de films de polypyrrole et de polyaniline électropolymérisés sur électrode a été effectuée par incorporation électrostatique de ligands anioniques complexants pendant l'étape d'électropolymérisation [65]. Cependant de tels matériaux sont moins stables que ceux pour lesquels les groupes actifs sont liés de manière covalente au squelette polymérique, à cause de l'échange possible des anions dopants avec les anions de l'électrolyte support [64].

Quelques matériaux complexants d'électrode préparés par fonctionnalisation chimique de films polymériques conducteurs avec des groupes dithiocarbamate [66] ou de type EDTA [67, 68] ont été appliqués à la détection d'ions métalliques lourds. O'Riordan

et Wallace [66] ont étudié en 1986 une électrode modifiée par un polypyrrole fonctionnalisé par le dithiocarbamate. Ils ont alors pu détecter des ions Cu(II) par voltammétrie cyclique et ont obtenu un seuil de détection de 1ppm.

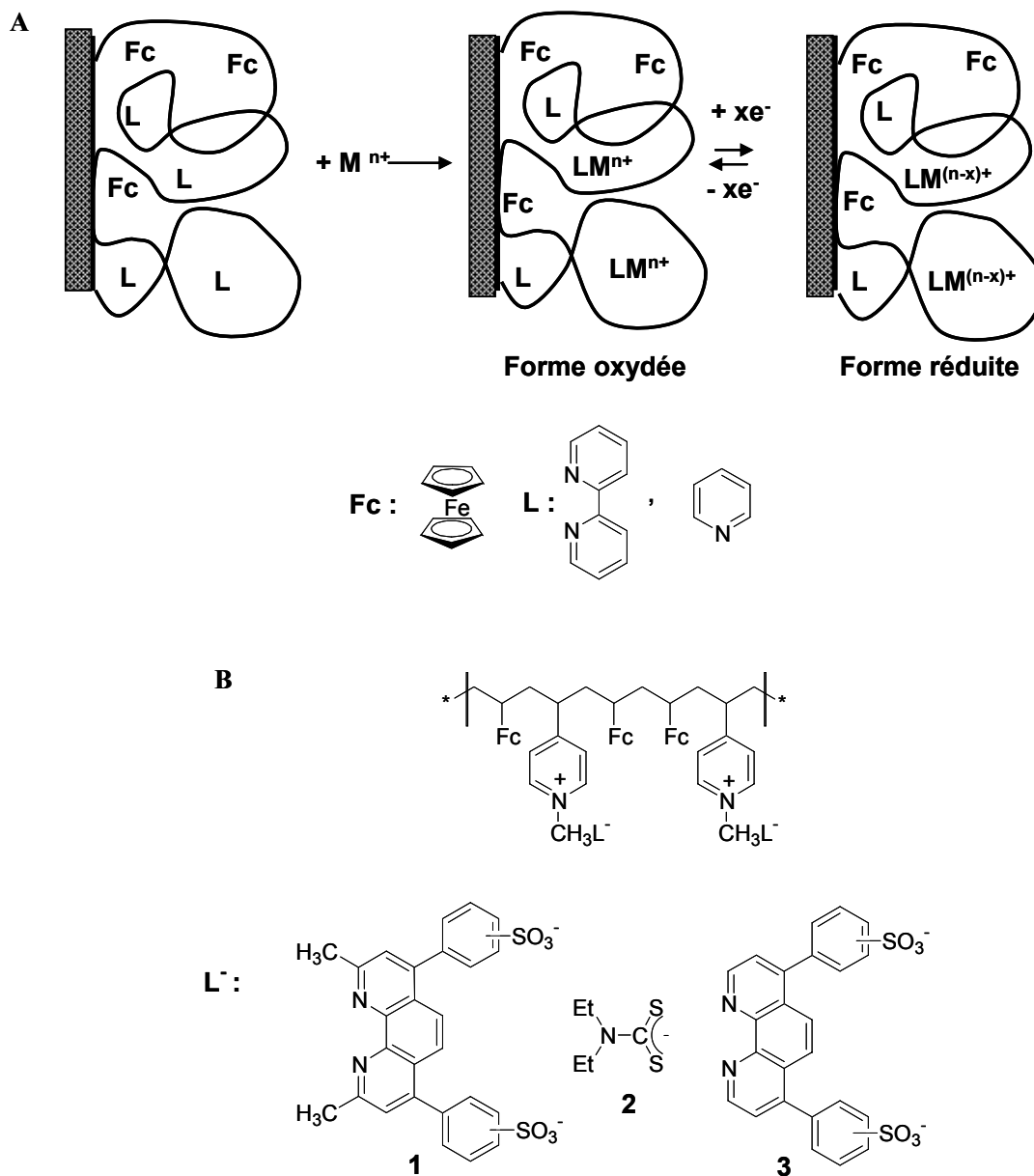


Figure III. 3 : polymères rédox employés pour la modification d'électrodes, contenant (A) un groupement complexant lié au squelette du polymère et (B) un ligand incorporé par échange d'ion dans le polymère [64].

Plus récemment, Rahman *et coll.* [67, 68] ont étudié une électrode modifiée par un film polymérique conducteur fonctionnalisé par des groupes EDTA (figure III. 4). Ces

électrodes ont été fabriquées par polymérisation du monomère 3',4'-diamino-2,2';5',2'-terthiophène sur une électrode de carbone vitreux, suivie de la réaction avec l'EDTA activé par le 1-éthyl-3((3-diméthylamino)propyl)carbodiimide (EDAC).

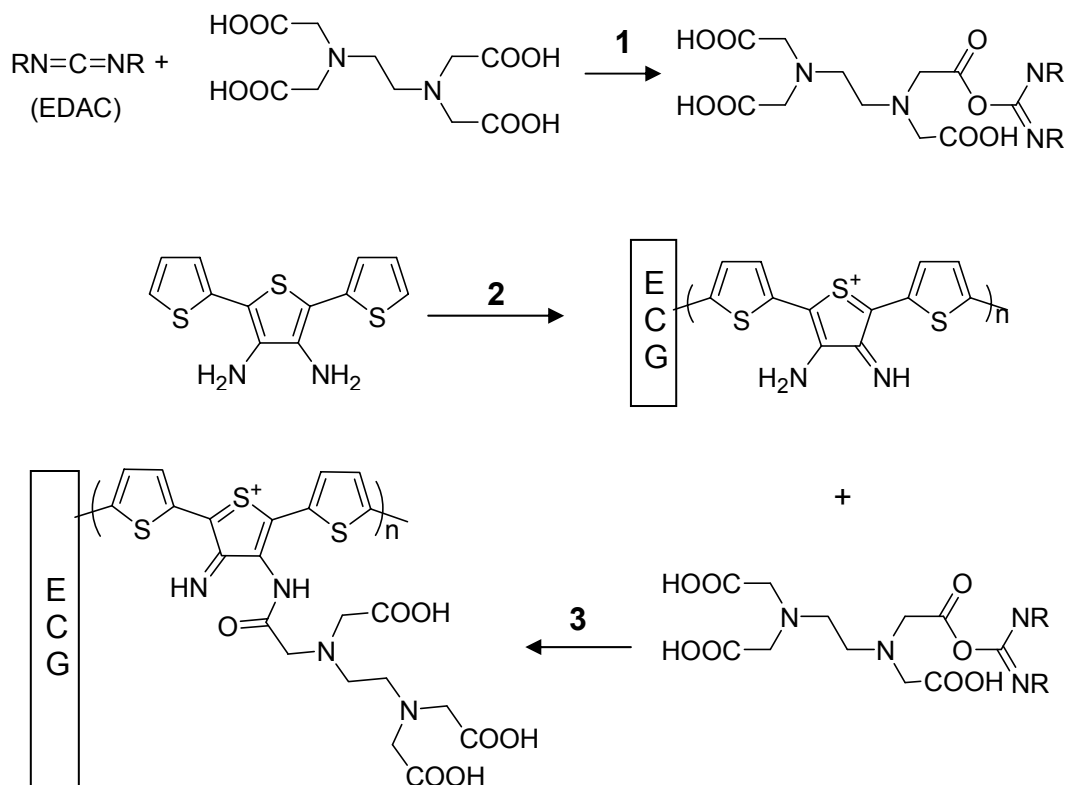


Figure III. 4 : fabrication d'une électrode modifiée par un film de polymère conducteur fonctionnalisé par des groupes EDTA. Etape 1 : synthèse de l'EDTA activé. Etape 2 : électropolymérisation du monomère 3', 4'-diamino-2, 2' ; 5', 2'-terthiophène sur électrode de carbone vitreux. Etape 3 : fonctionnalisation du polymère par greffage de l'EDTA activé [67].

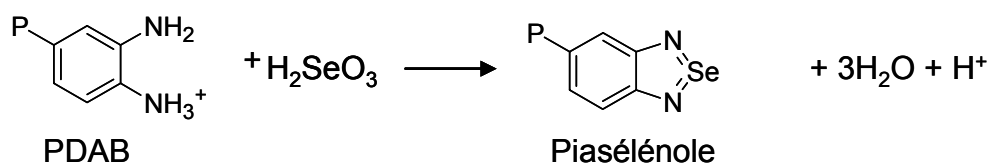
La capacité de détection de certains cations métalliques (Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Co(II) et Fe(II)) de ces ECMs a été étudiée et a donné de bons résultats : seuil de détection de 0,1 nmol/L pour le cuivre(II) et de 0,3 nmol/L pour le mercure(II) et larges domaines de linéarité. Une bonne sélectivité a été obtenue en modifiant le pH de la cellule de préconcentration (tableau III. 2).

Tableau III. 2 : conditions expérimentales et résultats de l'électroanalyse lors de la détection de cations métalliques [67, 68].

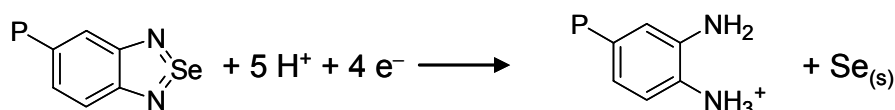
Ion métallique	pH de préconcentration	pH de la cellule de mesure voltammétrique	Domaine de linéarité	Limite de détection (nmol/L)
Ni(II)	2,1	2,2	0,1–10 $\mu\text{mol/L}$	60,1
Zn(II)	2,5	2,5	0,1–10 $\mu\text{mol/L}$	89,5
Cd(II)	3,0	3,1	0,1–10 $\mu\text{mol/L}$	65,5
Hg(II)	4,1	4,0	0,5–20 nmol/L	0,3
Cu(II)	4,5	4,5	0,5–20 nmol/L	0,1
Pb(II)	4,9	5,0	0,5–20 nmol/L	0,4
Co(II)	5,3	5,4	0,1–10 $\mu\text{mol/L}$	50,2
Fe(II)	5,7	5,8	0,1–10 $\mu\text{mol/L}$	79,5

Une voie plus directe pour la préparation de films de polymères fonctionnalisés est l'électropolymérisation de monomères déjà substitués par des groupes complexants spécifiques. Cette méthode permet de synthétiser en une seule étape des films de polymère stables de taille et de composition contrôlées, caractérisés par une concentration importante de sites actifs. Cependant, seulement un exemple d'application en électroanalyse est exposé dans la littérature. Cai *et coll.* [69] ont étudié la détection du sélénium(IV) par un film de poly(3,3'-diaminobenzidine) (PDAB) obtenu par électropolymérisation de la 3,3'-diaminobenzidine sur électrode de platine, d'or ou de carbone vitreux. L'accumulation de sélénium(IV) est réalisée à circuit ouvert par complexation à l'*o*-diamine liée au squelette polymérique du PDAB, pour former la piassélénole correspondante. Le processus complet peut être résumé ainsi :

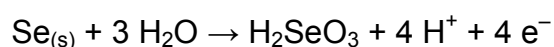
- préconcentration du sélénium(IV) dans une solution de tampon formiate :



- réduction électrochimique dans une solution d'acide perchlorique (0,2 mol/L) :



- redissolution anodique dans une solution d'acide perchlorique (0,2 mol/L) :



(P représente le squelette polymérique et l'indice (s) la surface de l'électrode d'or)

Avec des conditions optimisées, un domaine linéaire de 2×10^{-8} mol/L à $1,2 \times 10^{-6}$ mol/L et un seuil de détection de $9,9 \times 10^{-9}$ mol/L pour le sélénium(IV) ont été obtenus.

L'accumulation par complexation d'analyte à l'état de traces est donc une technique prometteuse pour la détermination par voltammétrie sur électrode chimiquement modifiée ; beaucoup de complexants efficaces et sélectifs peuvent en effet être utilisés et la préconcentration des espèces cibles (à circuit ouvert) ne nécessite pas d'étape électrolytique.

I. 5. Application des ECMs à la détection d'ions métalliques

I. 5. a. Conditions pratiques requises

Une électrode chimiquement modifiée peut être utilisée dans des situations pratiques lorsque certaines conditions sont remplies :

- Si le processus de préconcentration n'est ni sélectif ni spécifique de l'espèce cible, les réponses voltammétriques des espèces accumulées simultanément doivent être bien distinctes de sorte que la quantification et/ ou la spéciation soit aisée. Les espèces électroinactives accumulées à l'électrode en même temps que l'espèce cible ne doivent pas engendrer d'interférence sur la réponse analytique. L'influence des espèces électroactives non préconcentrées peut être évitée en préconcentrant dans

une cellule différente de la cellule de mesure voltammétrique. Cela est communément appelé un échange de milieu : l'électrode est placée successivement dans la solution d'échantillon à analyser (cellule de préconcentration), puis dans une cellule électrochimique (cellule de mesure). Cette technique permet d'obtenir une accumulation ainsi qu'un comportement électrochimique optimisés.

- La surface de l'électrode modifiée ne doit pas être saturée d'analyte pendant le processus d'accumulation afin d'assurer que le signal voltammétrique soit bien relié à la concentration de l'analyte. C'est pourquoi le temps d'accumulation doit être contrôlé.
- Un processus de régénération de l'électrode doit permettre d'utiliser celle-ci plusieurs fois. La meilleure régénération est celle où l'espèce cible est enlevée de l'électrode par un balayage voltammétrique. Des régénérations chimiques ont été employées, comme par exemple en présence d'un ligand compétitif dans la cellule de mesure, ou avec une étape supplémentaire de régénération par décomplexation avec un autre complexant ou par modification du pH dans une autre cellule.
- Il existe aussi des électrodes à usage unique, qui montrent une bonne reproductibilité d'une électrode à l'autre et qui permettent d'éviter l'étape de régénération. Les électrodes de carbone sérigraphiées (screen printed) sont un bon exemple d'électrodes jetables. Modifiées par déposition d'un film de mercure, elles ont été utilisées pour la détection de traces de métaux par redissolution anodique, en particulier dans l'urine et dans le sérum sanguin [70]. La détermination ampérométrique du cuivre(II) sur une électrode de carbone sérigraphiée modifiée par un complexant a aussi été décrite [71]. A cet effet, le ligand, la bis(cyclohexanone)oxalyldihydrazone, a été mélangé avec le carbone et le mélange ainsi obtenu a été sérigraphié sur un substrat. L'analyse ampérométrique du cuivre était basée sur l'oxydation du complexe cuivre(II)-ligand, sans étape de préconcentration. Dans ces conditions, la limite de détection n'était que de 0,03 mmol/L, mais le concept d'électrode jetable reste une voie à explorer pour la mise au point de capteurs de traces de métaux.

I. 5. b. Techniques électrochimiques d'acquisition

Plusieurs techniques voltammétriques peuvent être utilisées pour la mesure électrochimique. Les voltammétries cycliques et par simple balayage sont simples et

efficaces, mais des techniques permettant d'éviter les effets du courant capacitif doivent être employées pour atteindre des limites de détection de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} mol/L. De telles techniques, comme la voltammétrie à impulsion différentielle ou la voltammétrie à balayage carré (square wave voltammetry), sont communément employées pour la détection d'ultra traces. La voltammétrie à balayage carré a l'avantage supplémentaire d'être plus rapide que les méthodes conventionnelles à impulsion différentielle, permettant ainsi de réduire les durées d'analyse. En effet, alors qu'en voltammétrie à impulsion différentielle les vitesses de balayage varient de 1 à 10 mV/s, la voltammétrie à balayage carré autorise des vitesses de balayage de plus de 1 V/s. La rampe de potentiel appliquée pour cette technique est représentée sur le schéma III. 4.

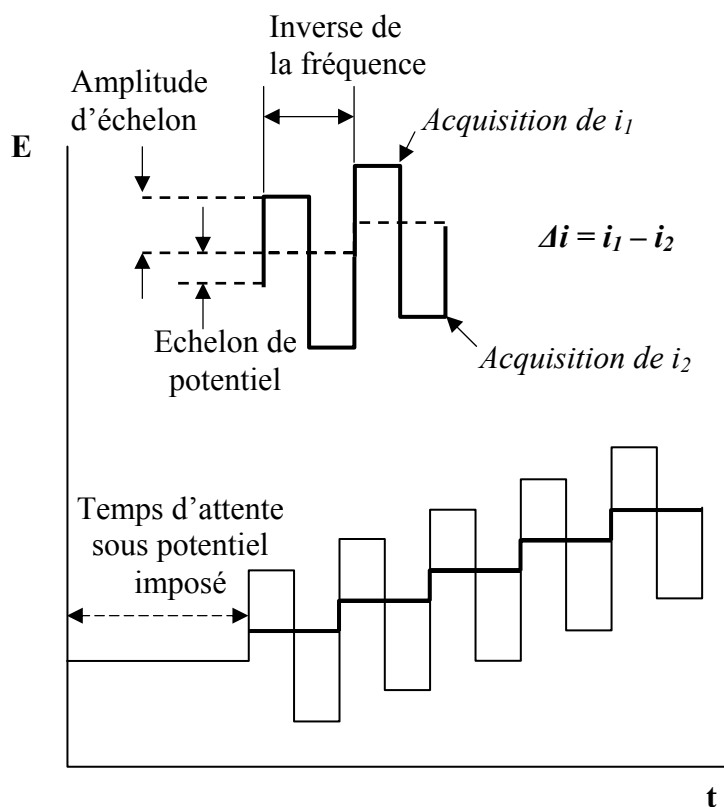


Schéma III. 4 : rampe de potentiel utilisée en voltammétrie à balayage carré.

I. 6. Conclusion

Les électrodes chimiquement modifiées peuvent être utilisées pour déterminer des traces de cations métalliques en utilisant une technique de préconcentration basée sur l'échange d'ion ou la complexation. L'étape d'accumulation sert à préconcentrer l'analyte

de la solution diluée et permet des détections dans des milieux complexes avec peu de traitement préalable de l'échantillon à analyser. Une dilution de l'échantillon est dans la plupart des cas le seul prétraitement nécessaire. La complexation est le processus le plus largement utilisé et une excellente sélectivité pour l'analyse de traces de métaux a pu être obtenue par plusieurs équipes. Les sensibilités obtenues montrent que les ECMs peuvent jouer un rôle primordial dans l'analyse de traces.

L'avenir des électrodes chimiquement modifiées en chimie analytique est assuré, donnant un large choix d'analytes pouvant être détectés et créant de nouvelles méthodes d'analyse autant environnementale que biomédicale.

Dans ce contexte, l'utilisation de polymères fonctionnalisés est une voie prometteuse vers l'obtention de matériaux d'électrodes pour des dispositifs électroanalytiques. Par comparaison avec les électrodes modifiées par une monocouche de molécules adsorbées ou greffées, les films de polymères présentent des avantages certains, comme une meilleure reproductibilité de fabrication, une grande stabilité et un nombre beaucoup plus important de sites actifs disponibles.

Notre objectif a été de réaliser l'électroanalyse de cations métalliques à l'état de traces en milieu aqueux à l'aide de polymères complexants. Nous nous sommes donc intéressés à plusieurs monomères de type pyrrole fonctionnalisés par diverses fonctions complexantes, afin de pouvoir obtenir par électropolymérisation, en une seule étape, des électrodes modifiées aux propriétés complexantes. C'est dans cette optique que nous avons étudié les deux monomères complexants **L₃** et **L₄** (figure III. 5).

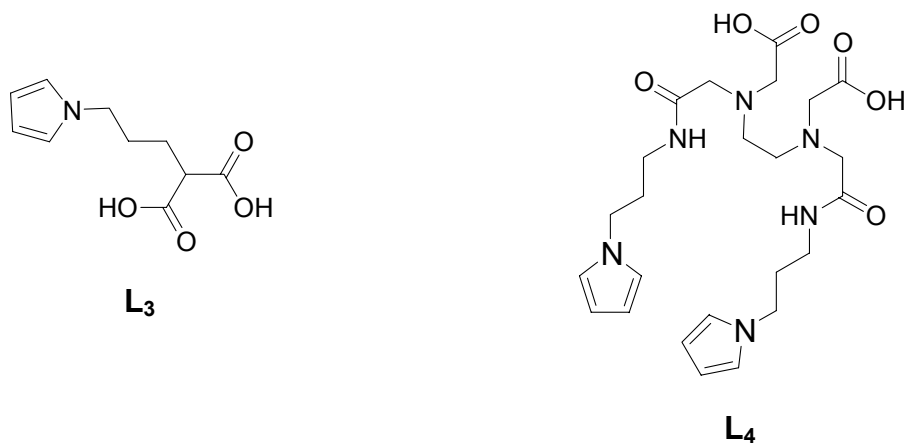


Figure III. 5 : structures les deux monomères L₃ et L₄.

Il s'agit de monomères pyrroliques fonctionnalisés d'une part par une fonction malonate pour L_3 et d'autre part par un ligand "pseudo-EDTA" pour L_4 . Ces fonctions complexantes présentent en effet une bonne affinité pour les cations métalliques.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude en solution du monomère L_3 et à l'application du polymère poly L_3 pour l'électroanalyse de traces de cations métalliques en milieu aqueux. Une étude thermodynamique du processus de complexation au sein du film polymérique a aussi été réalisée. La troisième partie concerne l'étude du monomère L_4 en solution et les propriétés de détection de cations métalliques par une électrode modifiée par un film de poly L_4 en milieu aqueux. Une étude cinétique du phénomène de complexation par ce film polymérique a été menée. Enfin, nous aborderons les perspectives envisageables pour améliorer la sélectivité et la sensibilité de ce type de systèmes immobilisés pour l'analyse de traces.

II. Electrodes modifiées par des films de poly(pyrrole-acide malonique) : application à l'électroanalyse de cations métalliques

Notre objectif au cours de cette étude a été d'effectuer l'électroanalyse de traces de cations métalliques à l'aide d'électrodes modifiées par des films de polymère complexant. Le choix de la fonction complexante est primordial. Il faut en effet que cette fonction ait une forte affinité et une certaine sélectivité vis-à-vis des cations métalliques pour obtenir une bonne préconcentration de ces espèces. D'autre part, il est nécessaire que les complexes métalliques formés soient "rédox-instables". En d'autres termes, leur réduction électrochimique doit conduire à leur décomposition et à la précipitation du métal dans le polymère, pour permettre ensuite leur analyse par redissolution anodique.

C'est dans cette optique que nous avons étudié dans un premier temps le poly(pyrrole-acide malonique). En effet, il est bien établi que le dianion de l'acide malonique, appelé communément malonate, est un bon complexant des cations de métaux de transition. La versatilité du malonate en tant que ligand est exacerbée non seulement par le fait qu'il contient deux fonctions carboxylates (schéma III. 5), mais aussi car ces deux fonctions sont localisées en position 1,3 (schéma III. 6). Ainsi, le malonate est un chélateur bidentate qui peut adopter différents modes de coordination via les fonctions carboxylates [72].

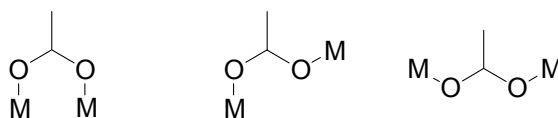


Schéma III. 5 : modes de coordination de la fonction carboxylate, M représente un élément métallique[72].

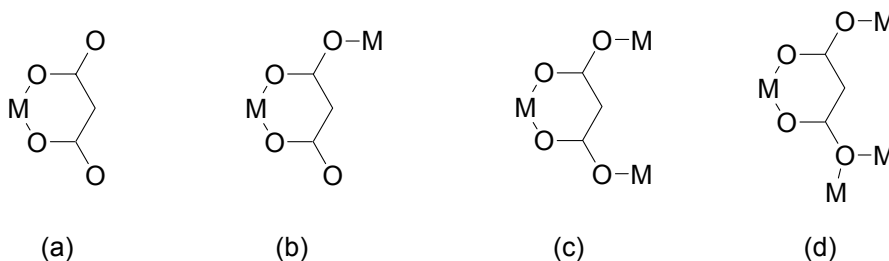
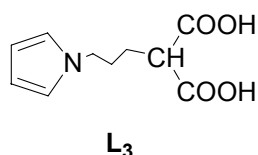


Schéma III. 6 : modes de coordination de la fonction malonate, M représente un élément métallique[73].

Ruiz-Pérez *et coll.* [72, 73] ont observé qu'avec les métaux 3d le malonate adopte différents modes de coordination, représentés sur le schéma III. 6. Pour le mode de

coordination (a), deux atomes d'oxygène de la fonction malonate coordinent l'ion métallique ; le malonate se comporte alors comme un ligand bidentate d'hapticité 5, les autres atomes d'oxygène non coordonnés pouvant agir comme accepteur de liaison hydrogène. Dans le cas (b), deux atomes d'oxygène coordinent un seul ion métallique (η^5 -bidentate), un autre atome d'oxygène agit comme un ligand unidentate et l'oxygène non coordonné comme accepteur de liaison hydrogène. Pour le mode de coordination (c), le malonate se comporte comme un ligand η^5 -bidentate et bis(unidentate) coordonnant trois ions métalliques. Enfin, le dernier mode de coordination (d) adopté par la fonction malonate permet de coordonner quatre cations métalliques : ligand η^5 -bidentate, bis(unidentate) et un atome d'oxygène agissant comme un pont μ -oxo entre deux ions métalliques.



Le monomère que nous avons choisi dans un premier temps, le pyrrole-acide malonique **L₃**, est particulièrement attractif pour plusieurs raisons. En effet, des études préliminaires réalisées dans le laboratoire [74] ont déjà montré que ce monomère très simple permet de synthétiser efficacement, par oxydation électrochimique, des électrodes modifiées par des films du polymère complexant poly**L₃**. Il a également été démontré que le monomère **L₃** et les films de poly**L₃** complexent efficacement le cuivre(II) [74]. Par exemple la figure III.6. (A) montre les courbes de voltammétrie cyclique caractéristiques, pour la réduction du cuivre(II) sur carbone, en milieu sulfate en absence (courbe a) et en présence (courbe b) d'un large excès de **L₃**. La diminution de la vague de réduction et le déplacement significatif ($\Delta E_p \approx 200$ mV) du potentiel de réduction du cuivre(II) en présence de **L₃** sont en accord avec la formation de complexes "Cu(II)-**L₃**". Le dépôt de cuivre métallique sur l'électrode suite à la réduction de ces complexes est mis en évidence par l'apparition d'un pic fin de dissolution anodique du cuivre au cours du balayage retour (figure III.6 (A), courbe b). La complexation des ions Cu(II) dans les films de poly**L₃** électrodéposés sur carbone ont aussi été mis en évidence par électrochimie (figure III.6. (B)), ainsi que par des expériences de FT-IR [74]. Par exemple, la figure III.6 (B) montre des courbes de voltammétrie cyclique obtenues après complexation du film de poly**L₃** d'une électrode de carbone modifiée. L'électrode modifiée a été complexée par trempage

dans une solution aqueuse de CuSO_4 , puis cyclée dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 . Le voltammogramme montre deux pics de réduction, correspondant respectivement au cuivre "libre" et au cuivre "complexé". Un pic de redissolution anodique du cuivre est clairement observé au cours du balayage retour.

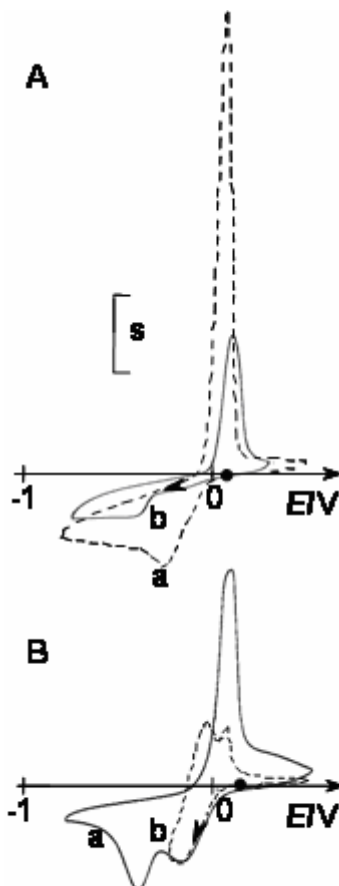


Figure III. 6 : (A) courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone (3 mm de diamètre) d'une solution contenant 10^{-3} mol/L de CuSO_4 dans $\text{H}_2\text{O} + \text{NaSO}_4$ 0,1 mol/L, (a) en absence de L_3 et (b) en présence de 5×10^{-2} mol/L de L_3 ($s = 20 \mu\text{A}$) ; (B) courbes de voltammétrie cyclique dans NaSO_4 0,1 mol/L, pH 3, à une électrode de carbone modifiée par un film de poly L_3 (3 mm de diamètre, $\Gamma = 2,5 \times 10^{-7}$ mole/cm²) préalablement immergée pendant 15 min dans une solution CuSO_4 à 10^{-2} mol/L de pH 4,8 : (a) deuxième cycle jusqu'à $-0,8$ V; (b) cycle de $-0,25$ à $0,5$ V ($s = 100 \mu\text{A}$, $v = 0,1$ V/s) [74].

Ces observations préliminaires avaient donc clairement montré que les cations Cu^{2+} sont extraits et complexés par des films de poly L_3 . Enfin, la réduction des cations métalliques complexés conduit à la précipitation de cuivre métallique dans le polymère, le métal pouvant être redissous par oxydation. Suite à ces expériences préliminaires, nous avons donc étudié l'application des électrodes modifiées par des films de poly L_3 à l'analyse par complexation - réduction - dissolution anodique de divers cations métalliques : Cu(II) , Pb(II) , Cd(II) , Hg(II) et Eu(III) .

II. 1. Synthèse et électropolymérisation du monomère pyrrole-acide malonique L_3

II. 1. a. Synthèse de L_3

Le monomère L_3 est synthétisé (figure III. 7) en quatre étapes [74]. La première étape consiste en une attaque nucléophile du proton labile du propanedioate de diéthyle (ou diéthylmalonate) par l'action du sodium, suivie de l'attaque électrophile du 1-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole sur le carbanion du diéthylmalonate. Le diester résultant est purifié sur colonne de silice, puis hydrolysé en milieu basique. Le monomère L_3 est obtenu après acidification du mélange réactionnel par HCl.

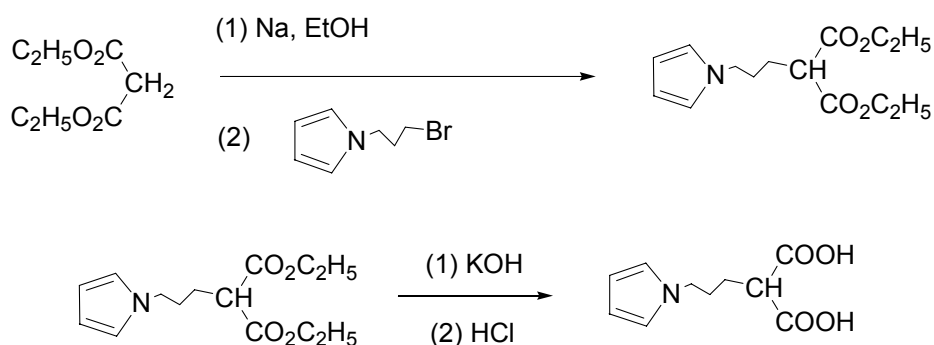


Figure III. 7 : synthèse de L_3

II. 1. b. Préparation d'électrodes modifiées par des films de poly L_3

II. 1. b. i. Généralités

L'électropolymérisation de L_3 est réalisée par oxydation électrochimique de son groupement pyrrole. L'oxydation du pyrrole est irréversible et conduit à la formation de radicaux cationiques instables, qui se couplent entre eux ou avec un monomère pour former des oligomères, puis des chaînes de polymère (figure III. 8) [33].

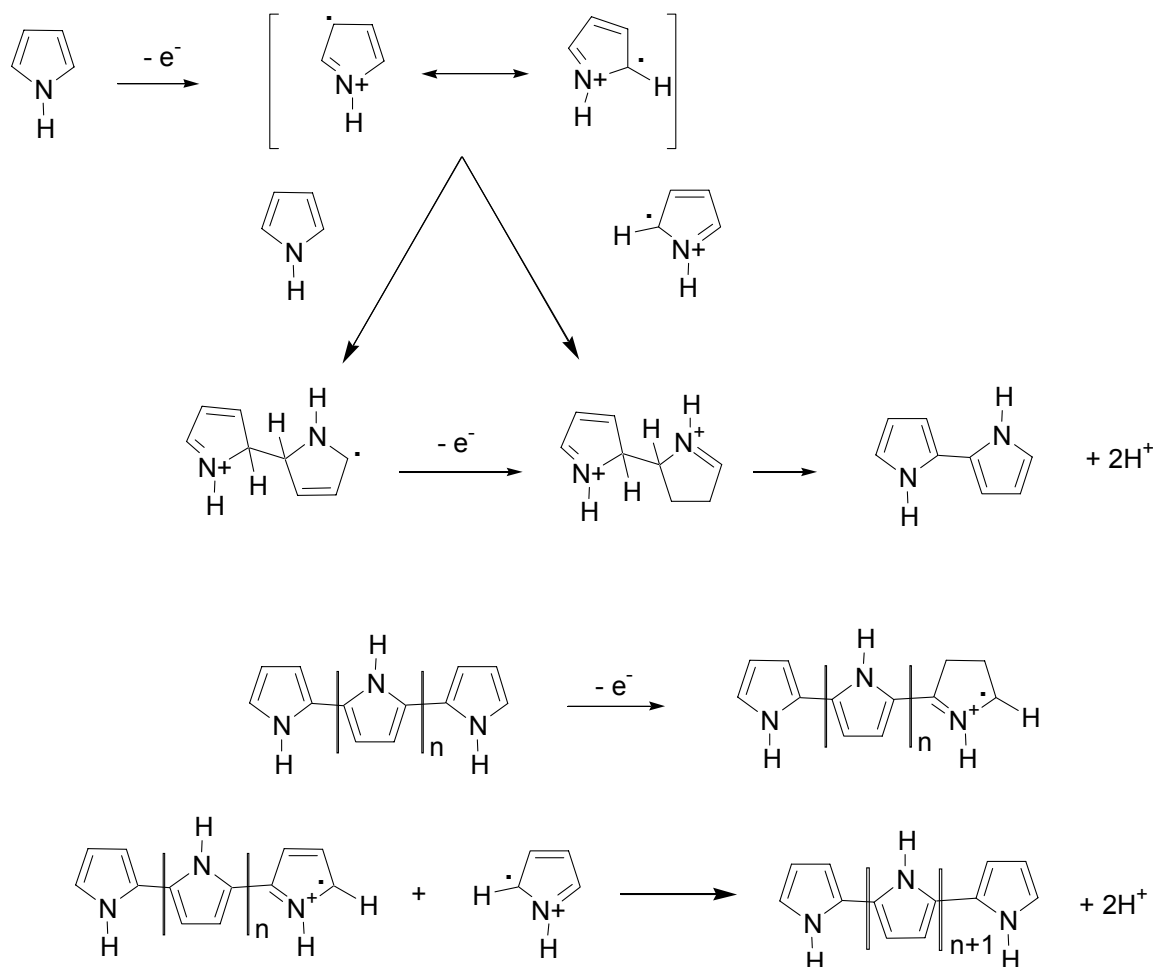
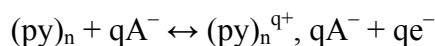


Figure III. 8 : mécanisme de polymérisation du pyrrole.

Cette réaction de polycondensation par oxydation permet de déposer des films de polymères uniformes, stables, d'épaisseur variable et contrôlable par la maîtrise de la charge imposée [33]. Le squelette poly(pyrrolique) obtenu possède de plus sa propre électroactivité et s'oxyde réversiblement au voisinage de 0,3 V dans l'acétonitrile à raison de 0,25 à 0,33 électron échangé par motif pyrrolique, la charge cationique formée étant délocalisée sur trois ou quatre groupes pyrrole. La compensation des charges est associée principalement à l'insertion d'espèces anioniques (phénomènes de dopage). La réduction du polypyrrole, $(py)_n$, s'accompagne du relargage en solution d'espèces anioniques (dédopage) selon :



où $q = n/3$, A^- : anion dopant.

Le nombre d'électrons échangés par le film de polypyrrole permet de déterminer la concentration surfacique, Γ (mole/cm²), de monomère immobilisé en utilisant la relation suivante :

$$\Gamma = Q_{\text{mesurée}} / (nFA)$$

où $Q_{\text{mesurée}}$, n , F , A représentent respectivement la charge mesurée sous le pic d'oxydation du système immobilisé, le nombre d'électrons échangés (0,3 pour le polypyrrole), la constante de faraday (96500 C/mol) et la surface de l'électrode en cm².

II. 1. b. ii. Electropolymérisation du monomère L₃

Le comportement électrochimique de **L₃** a été étudié [74] par voltammétrie cyclique sur électrodes de platine et de carbone vitreux (figure III. 9). La courbe de voltammétrie cyclique montre un pic d'oxydation irréversible à $E_p \approx 1$ V/(Ag/Ag⁺), caractéristique de la réponse électrochimique d'un pyrrole N-substitué. Le pic cathodique irréversible à $E_{pc} \approx -1,2$ V/(Ag/Ag⁺) est attribué à la réduction des protons des groupes acides carboxyliques. Des cycles successifs entre -0,4 et 0,9 V/(Ag/Ag⁺) permettent de recouvrir la surface d'une électrode de carbone vitreux par un film de polypyrrole conducteur, comme le montre l'augmentation progressive d'une vague réversible vers 0,3 V/(Ag/Ag⁺) (figure III.9. (B)). Lors du transfert dans une solution propre d'électrolyte (acétonitrile + TEAP 0,1 mol/L), l'électrode ainsi modifiée présente encore cette électroactivité (figure III.9. (C)). Des films similaires sont obtenus par électropolymérisation à potentiel contrôlé.

Pour synthétiser les électrodes modifiées que nous avons ensuite utilisées pour la complexation et la détermination de cations métalliques, le monomère **L₃** à une concentration de 3×10^{-3} mol/L a été électropolymérisé en milieu acétonitrile contenant comme électrolyte support le perchlorate de tétrabutylammonium (0,1 mol/L), le potentiel d'électropolymérisation étant de +850 mV par rapport au couple Ag/Ag⁺ 10^{-2} mol/L, sur des électrodes de carbone vitreux (disque de diamètre 3 mm).

Les électrodes ainsi modifiées montrent, après transfert dans une solution d'acétonitrile et de TBAP à 0,1 mol/L, l'électroactivité classique de polypyrrole N-substitué. La concentration surfacique de chaque film est alors calculée grâce à la mesure de la charge anodique $Q_{\text{mesurée}}$ sous le pic d'oxydation du film de poly**L₃** par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage ($v = 2$ mV/s) (figure III. 10). D'une façon générale,

dans ces conditions, des films de concentration surfacique Γ de l'ordre de 3×10^{-8} et 6×10^{-8} mol/cm² ont été obtenus après passage de respectivement 0,5 et 1 mC.

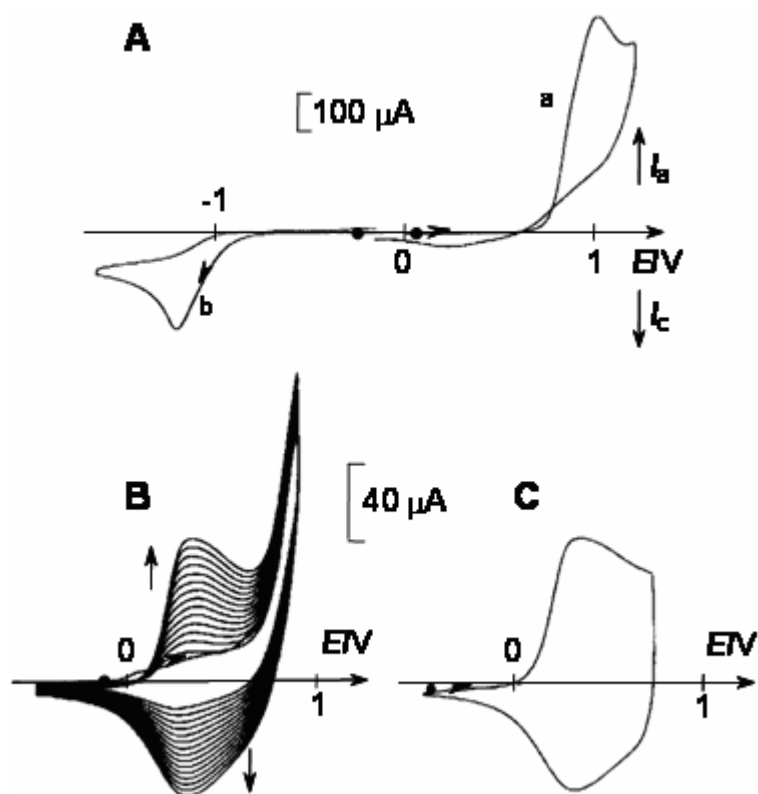


Figure III. 9 : courbes de voltammétrie cyclique à $\nu = 0,1$ V/s dans CH₃CN + 0,1 mol/L TEAP : (A) L₃ 10⁻² mol/L, électrode de platine de 5 mm de diamètre ; (B) électropolymérisation de L₃ (10⁻² mol/L) sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, par cyclage entre -0,5 et 0,9 V (15 cycles) ; (C) électrode modifiée C/polyL₃ transférée dans une solution CH₃CN + 0,1 mol/L TEAP ; E/V Ag/Ag⁺ 10⁻² mol/L [74].

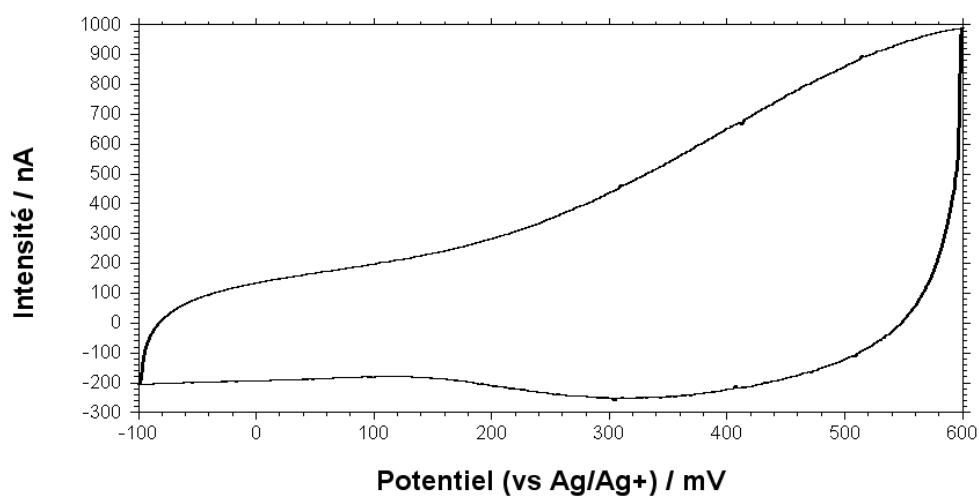


Figure III. 10 : courbe de voltammétrie cyclique ($\nu = 2$ mV/s) d'une électrode de carbone vitreux (3 mm de diamètre) modifiée par un film de polyL₃, dans CH₃CN + TBAP 0,1 mol/L ; charge d'électropolymérisation: Q = 0,5 mC, $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm².

L'électroactivité du polypyrrole est ensuite détruite par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de tampon acétate à un pH de 4,4 (5 cycles de $-0,2$ V à $+1,2$ V/ECS) (figure III. 11), afin d'obtenir un film polymérique ne présentant pas d'activité rédox dans la zone de potentiel étudiée.

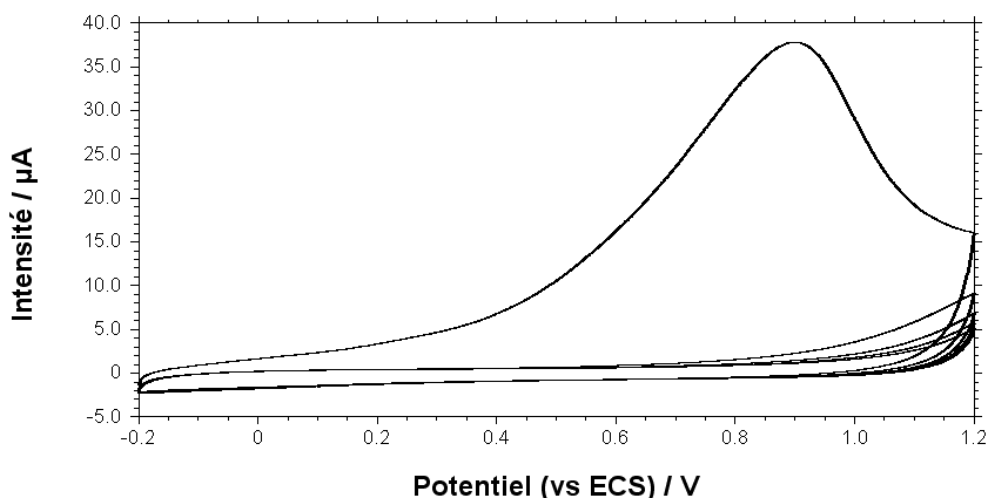


Figure III. 11 : destruction de l'électroactivité d'une électrode modifiée par un film de polyL₃, par cyclages répétitifs dans un tampon acétate de pH 4,4 (5 cycles à $\nu = 50$ mV/s).

II. 2. Complexation et analyse de cations métalliques par des films de polyL₃: étude préliminaire

II. 2. a. Complexation de cations métalliques par le monomère L₃ : étude par électrochimie et spectrométrie de masse

Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que la complexation du cuivre(II) par L₃ avait déjà été clairement mise en évidence par électrochimie, en milieu sulfate [74]. Nous avons vérifié que L₃ complexe le cuivre(II) et d'autres cations métalliques, en particulier les cations Pb(II) et Cd(II), en milieu tampon acétate. En effet, en nous basant sur les résultats de la littérature concernant l'analyse de cations métalliques avec des électrodes modifiées par des films de polymères complexants [67, 68], le milieu tampon acétate a été choisi à priori pour toutes nos expériences. A titre d'exemple, la figure III. 12 montre le comportement électrochimique du plomb(II) en absence (courbe a) et en présence (courbe b) de 5 équivalents de L₃.

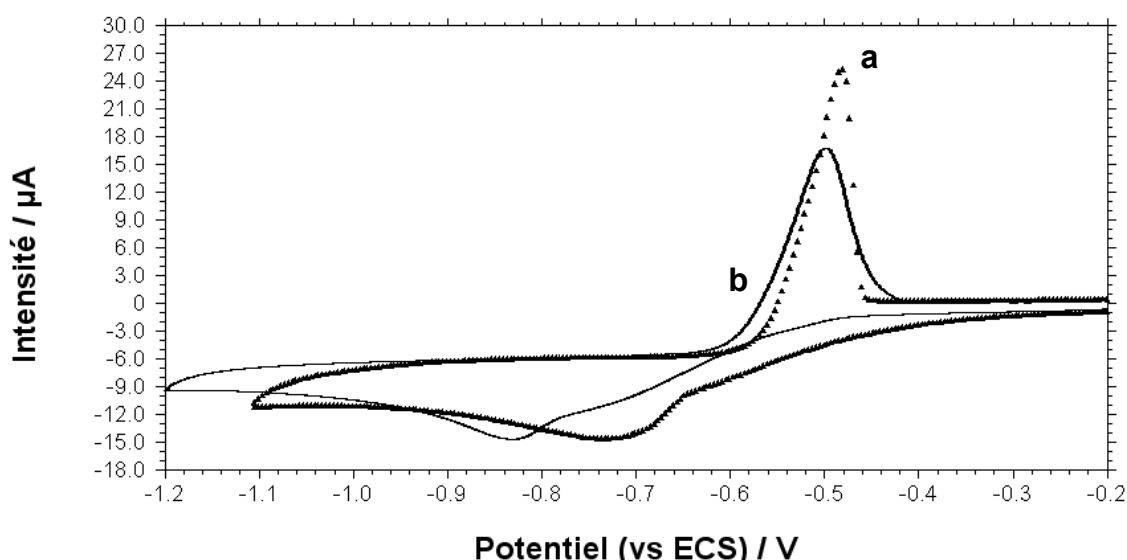


Figure III. 12 : courbes de voltammétrie cyclique en milieu tampon acétate de pH 4,4 sur électrode de carbone vitreux : (a) solution de nitrate de plomb(II) de concentration 2×10^{-4} mol/L ; (b) solution de monomère L_3 de concentration 10^{-3} mol/L en présence de 0,2 équivalent de Pb^{2+} (2×10^{-4} mol/L).

L'addition de ligand L_3 à une solution de plomb(II) entraîne un déplacement significatif de la vague de réduction des cations $Pb(II)$ vers les potentiels plus négatifs, de $-0,72$ V jusqu'à $-0,83$ V/ECS ($\Delta E_{pc} = 110$ mV). Cette observation montre que les cations $Pb(II)$ sont plus difficiles à réduire en présence de L_3 , suite à leur complexation. Par contre, dans ces conditions la dissolution anodique du plomb métallique déposé par réduction des complexes " $Pb-L_3$ " est peu affectée par L_3 . En effet, le pic de dissolution anodique de $Pb(0)$ apparaît à $-0,50$ V (figure II.7 courbe b) en présence de 5 équivalents de L_3 , le potentiel de dissolution du plomb étant de $-0,48$ V en absence de ligand (figure III. 12, courbe a).

Pour confirmer la formation de complexes L_3M^{2+} en milieu acétate et avoir des informations sur la stœchiométrie des différentes espèces formées, des mesures par spectrométrie de masse électrospray ont été effectuées. Les solutions des complexes ont été préparées en mélangeant des solutions équimolaires de L_3 (1 mg/mL) et de sel de nitrate du cation métallique étudié, le solvant d'étude un tampon acétate de pH = 4,4. Les spectres caractéristiques obtenus à partir des complexes L_3Pb et L_3Cd en solution sont représentés dans les figures III. 13 et III. 14. Les complexes de plomb(II) ont été détectés en mode négatif, alors que les complexes de cadmium(II) ont été détectés en mode positif.

Le ligand libre L_3 a pu être détecté sous deux formes différentes en mode négatif à $m/z = 210,09$ pour l'espèce $[L_3-H^+]^-$ et à $m/z = 421,09$ pour l'espèce $[(L_3)_2-H^+]^-$ (tableau

III. 3). Le complexe de cuivre(II) n'a pas pu être analysé du fait de la précipitation de l'espèce L_3Cu dans ces conditions expérimentales.

Tableau III. 3 : comparaison des valeurs expérimentales et calculées des masses molaires du ligand L_3 libre et de trois complexes $M : L_3$.

Espèce	Masse molaire expérimentale	Masse molaire calculée
$[L_3-H^+]^-$	210,09	210,08
$[(L_3)_2-H^+]^-$	421,09	421,16
$[Pb(L_3)_2-3H^+]^-$	627,02	626,61
$[Pb(L_3)_3-3H^+]^-$	838,07	837,82
$[Cd_2(L_3)_3-3H^+]^+$	855,81	855,44
$[Cd_3(L_3)_3-5H^+]^+$	965,66	965,84

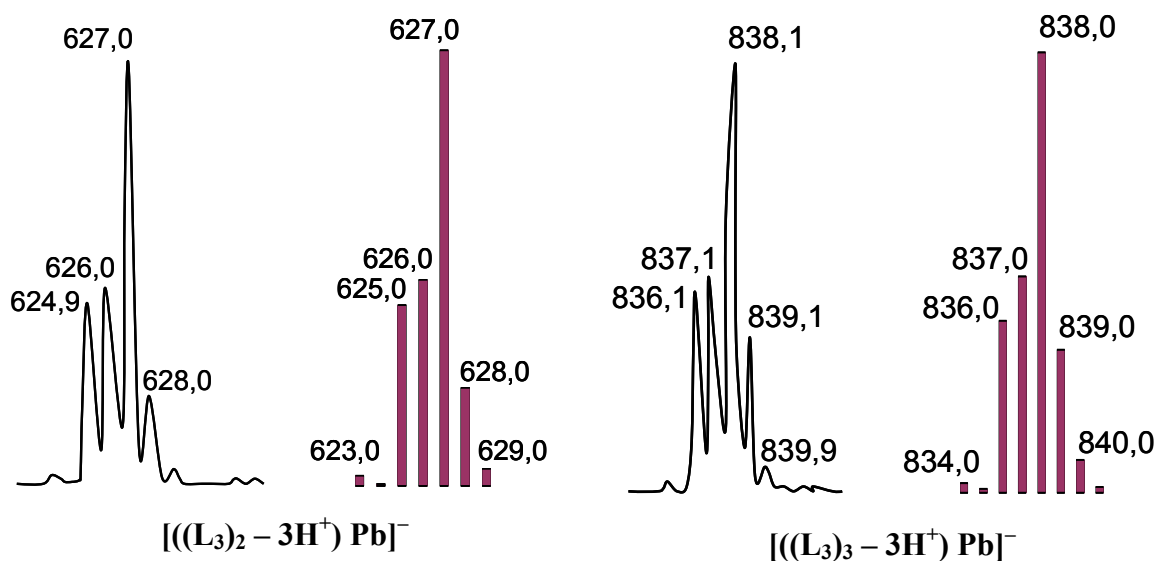


Figure III. 13 : profils isotopiques expérimentaux et calculés pour les ions $[(L_3)_2 - 3H^+] Pb^-$ et $[(L_3)_3 - 3H^+] Pb^-$; $c_L/c_M = 1:1$; $c_L = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Les profils isotopiques expérimentaux pour les complexes du plomb(II) et du cadmium(II) sont en accord avec les profils isotopiques calculés, comme le montrent les figures III. 13 et III. 14. Tous les pics isotopiques sont séparés de 1,0 m/z unité, indiquant une charge absolue de 1 des ions correspondants. De plus, la simulation des profils isotopiques expérimentaux montre clairement que le signal principal obtenu pour le plomb(II) correspond au complexe $[(L_3)_2-3H^+]Pb^-$, c'est-à-dire à une stœchiométrie 2:1

($L:M^{2+}$), ce qui signifie que deux monomères L_3 perdent globalement trois protons pour former ce complexe (figure III. 13). Un deuxième signal, plus faible (20% de l'intensité observée pour le signal de $[((L_3)_2-3H^+)Pb]^-$), correspondant au complexe $[((L_3)_3-3H^+)Pb]^-$, est également observé sur ce spectre de masse. Pour cette espèce, chaque ligand est déprotoné une fois et une stœchiométrie 3:1 ($L:M^{2+}$) est observée (Figure III. 13).

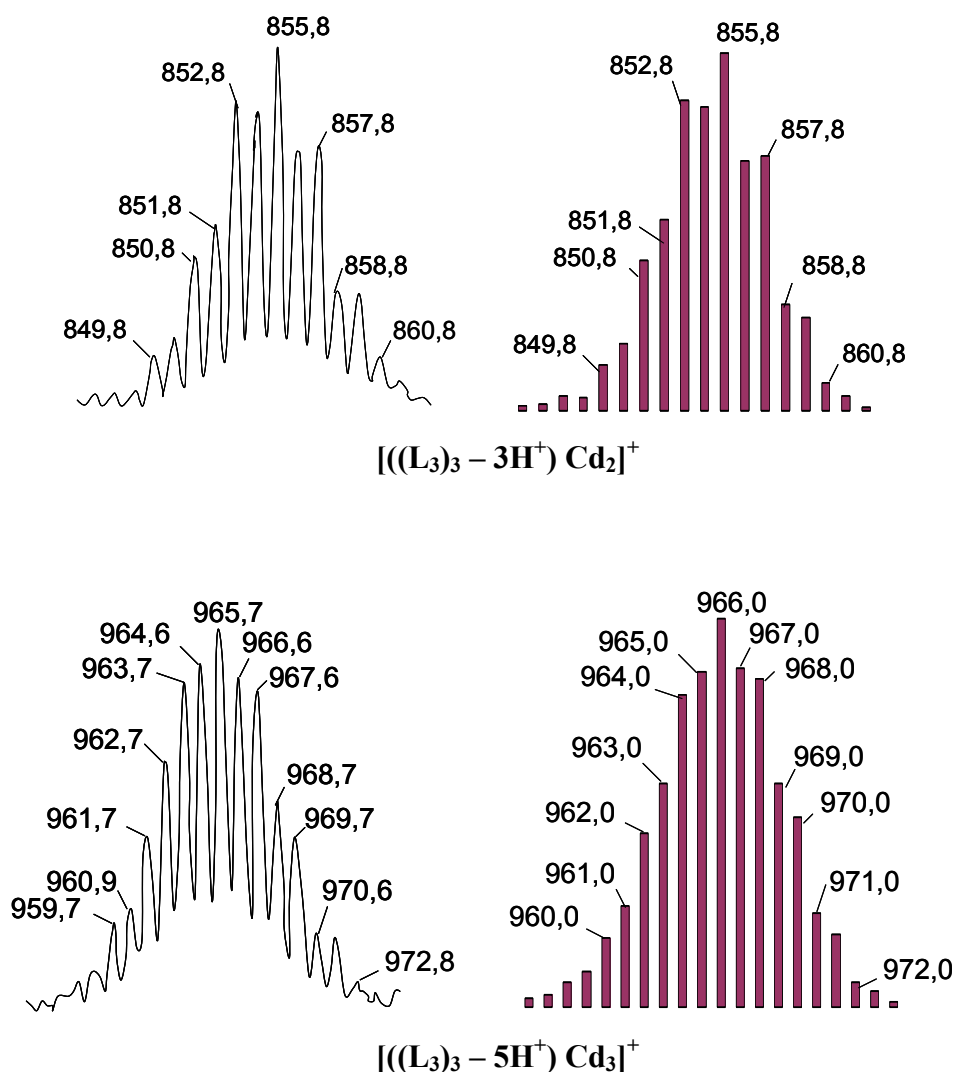


Figure III. 14 : profils isotopiques expérimentaux et calculés des ions $[((L_3)_3-3H^+)Cd_2]^+$ et $[((L_3)_3-5H^+)Cd_3]^+$; $c_L/c_M = 1:1$; $c_L = 10^{-3}$ mol/L.

La simulation des profils isotopiques expérimentaux des complexes de cadmium(II) montre clairement que les signaux obtenus correspondent aux complexes $[((L_3)_3-3H^+)Cd_2]^+$, c'est-à-dire qu'une stœchiométrie 3:2 ($L:M^{2+}$) est obtenue (figure III. 14), chaque monomère L_3 étant déprotoné une fois. Un deuxième signal, plus faible (40% de l'intensité observée pour le signal de $[((L_3)_3-3H^+)Cd_2]^+$), correspondant au complexe

$[(L_3)_3-5H^+] Cd_3]^+$, est observé sur le spectre de masse. Pour cette espèce, les trois monomères L_3 perdent globalement cinq protons et une stœchiométrie 3:3 ($L:M^{2+}$) est obtenue (figure III. 14).

Le ligand L_3 forme donc des complexes mononucléaires avec le plomb(II) et des complexes binucléaires et trinucléaires avec le cadmium(II), ce qui est probablement en relation avec la différence importante entre les valeurs des rayons ioniques de ces deux cations (tableau III. 4). En effet, par son rayon ionique plus faible que celui de Pb(II), le cation Cd(II) est plus apte à former des complexes polynucléaires.

Tableau III. 4 : rayons ioniques effectifs des éléments Pb^{2+} et Cd^{2+} [75].

Coordinnence	Rayon ionique (pm)	
	Pb^{2+}	Cd^{2+}
4	112	92
5	-	101
6	133	109
7	137	117
8	143	124
9	149	-
10	154	-
11	159	-
12	163	145

Cette étude préliminaire a donc confirmé que divers cations métalliques pouvaient être complexés par le ligand L_3 , en particulier en milieu tampon acétate. Dans ces conditions, les complexes formés sont réductibles et leur réduction conduit au dépôt de métal à la surface de l'électrode. D'autre part, par spectrométrie de masse il a été possible de montrer que le plomb(II) forme des complexes mononucléaires avec 2 ou 3 monomères L_3 , alors que le cadmium(II) forme préférentiellement des complexes polynucléaires avec 3 monomères L_3 .

II. 2. b. Complexation et électroanalyse de cations métalliques avec des électrodes modifiées par des films de polyL₃ : choix des conditions optimales

L'électroanalyse de cations métalliques est menée à l'aide d'électrodes de carbone (disque de 3 mm de diamètre) modifiées par des films de polyL₃, de concentration surfacique comprise entre 3×10^{-8} et 6×10^{-8} mole/cm². Elle s'effectue en deux étapes : une étape de préconcentration des cations cibles à circuit ouvert et une deuxième étape de mesure électrochimique.

L'accumulation des cations métalliques est réalisée par immersion de l'électrode modifiée dans une solution du cation cible pendant quelques minutes. Après rinçage à l'eau distillée, l'électrode est transférée dans la cellule de mesure contenant une solution d'électrolyte exempte de cations métalliques. La mesure électrochimique est effectuée par voltammétrie à balayage carré : les cations métalliques accumulés dans le film de polyL₃ sont réduits électrochimiquement à potentiel imposé pendant quelques secondes et l'analyse des métaux est ensuite réalisée par redissolution anodique. A titre d'exemple, l'analyse effectuée dans une solution tamponnée de cuivre(II) de concentration 2×10^{-7} mol/L, avec une électrode modifiée par un film de polyL₃ ($\Gamma = 3,1 \times 10^{-8}$ mole/cm²) et un temps de préconcentration de 10 min, donne la courbe de voltammétrie à balayage carré représentée sur la figure III. 15.

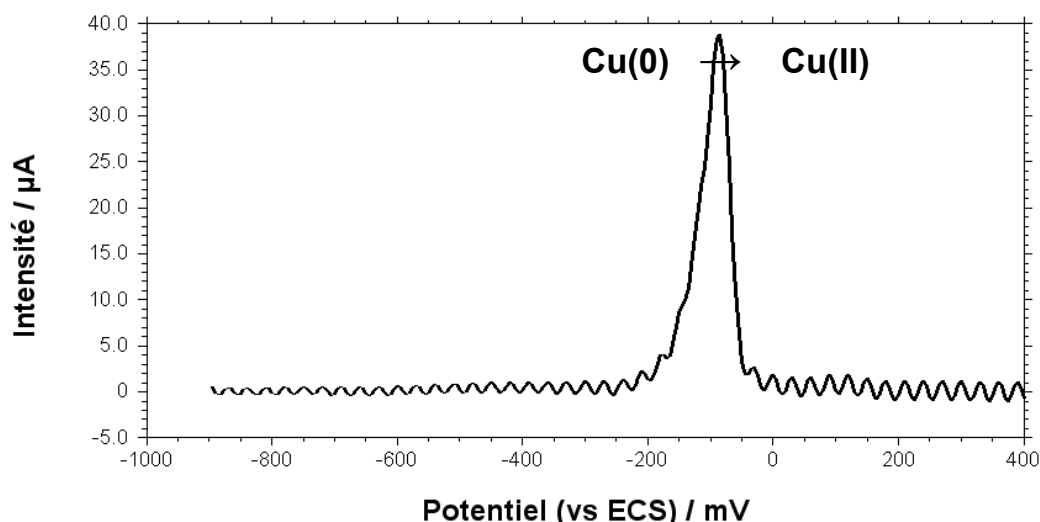


Figure III. 15 : courbe de voltammétrie à balayage carré d'une électrode modifiée par un film de polyL₃ ($\Gamma = 3,1 \times 10^{-8}$ mole/cm²) après une étape de préconcentration de 10 min dans une solution de cuivre(II) à 2×10^{-7} mol/L (tampon acétate pH = 4,4) et une réduction de 40 s à $-0,9$ V/ECS.

Cette mesure nous permet d'obtenir le potentiel ($E_p = -90$ mV) et l'intensité ($I_p = 38$ μ A) du pic de redissolution anodique du cuivre. L'intensité du pic de redissolution anodique varie avec la concentration en cation métallique de la solution de préconcentration. On peut donc relier l'intensité à la concentration en cation cible et obtenir ainsi un système de détection quantitatif. De plus, le potentiel du pic de redissolution anodique est directement fonction de la nature des cations accumulés, ce qui permet une analyse qualitative de l'échantillon.

Le système "*électrode de carbone modifiée par un film polyL₃*", C/polyL₃, est donc capable de détecter le cuivre(II). Afin de déterminer les meilleures conditions de détection possibles, plusieurs paramètres doivent être optimisés, comme le pH et la température de la solution dans laquelle est effectuée la préconcentration. Nous avons choisi d'effectuer cette étude en nous basant sur le pic de redissolution anodique du cuivre métallique lorsque les cations cuivre(II) sont préalablement accumulés à partir d'une solution de sulfate de cuivre(II) de concentration 2×10^{-7} mol/L en milieu tamponné acide acétique-acétate de sodium. Une fois ces paramètres fixés, le potentiel de réduction des cations Cu(II), Pb(II), Cd(II), Eu(III) et Hg(II) complexés dans des films de polyL₃ a aussi été optimisé.

II. 2. b. i. Effet du pH

Le pH de la solution de la cellule de préconcentration joue un rôle important dans l'optimisation des conditions d'étude du fait que les groupes complexants utilisés ont des propriétés acido-basiques. Suivant la dureté ou mollesse des cations métalliques cibles, on peut alors adapter le pH afin de contrôler les propriétés de détection du système immobilisé.

L'effet du pH sur l'intensité du pic de redissolution anodique du cuivre a été étudié après une préconcentration de 10 min dans un tampon acétate contenant du cuivre(II) à la concentration 2×10^{-7} mol/L, avec une électrode modifiée de $\Gamma \approx 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². La réponse en courant étant quasiment stable (entre 30 et 35 μ A) sur une gamme de pH s'étendant de 4 à 4,8, un pH de 4,4 a été choisi pour toutes les autres mesures.

II. 2. b. ii. Effet de la température

Les mêmes expériences que celles employées pour déterminer le pH optimal ont été réalisées à trois températures différentes : 20, 25 et 30°C. La dépendance en température

est apparue peu importante sur la gamme étudiée (figure III. 16). Cependant, les meilleurs résultats ayant été obtenus à 25°C, cette température a été choisie pour toutes les autres expériences (cellule de préconcentration et cellule de mesure).

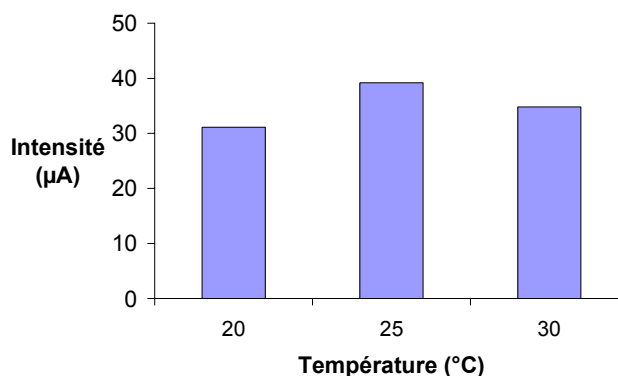


Figure III. 16 : influence de la température sur l'intensité du pic de redissolution anodique du cuivre incorporé dans un film de polyL₃ (mêmes conditions expérimentales que dans la figure III. 15).

II. 2. b. iii. Potentiel et temps de réduction

Nous avons choisi d'étudier l'analyse de cinq métaux avec des électrodes modifiées par des films de polyL₃ : le plomb(II), le cuivre(II), le cadmium(II), le mercure(II) et l'euporium(III). Un temps de réduction de 40 secondes est apparu comme suffisant pour réduire ces cations métalliques complexés. En effet, un temps de réduction plus long n'a pas apporté d'augmentation significative des signaux de redissolution anodique.

Les différentes réponses obtenues par voltammétrie à balayage carré, après une étape de préconcentration de 10 minutes à 25°C dans des solutions de chacun des ions cibles en milieu tamponné acétate à pH = 4,4, suivie d'une réduction de 40 secondes à un potentiel de -1,1 V/ECS pour le cadmium(II) et l'euporium(III) et de -0,9 V/ECS pour le plomb(II), le cuivre(II) et le mercure(II), sont représentées sur la figure III. 17. Les potentiels des pics de redissolution anodique des différents métaux sont de -0,84 V/ECS pour le cadmium(0), -0,62 V/ECS pour le plomb(0), -0,58 V/ECS pour l'euporium(0), -0,10 V/ECS pour le cuivre(0) et +0,25 V/ECS pour le mercure(0).

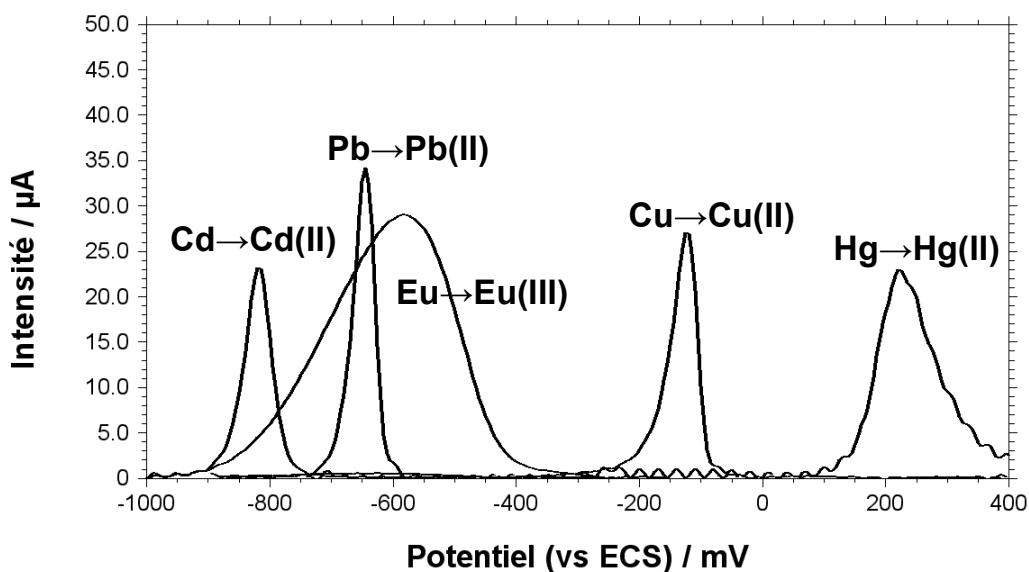


Figure III. 17 : pics de redissolution anodique obtenus par voltammétrie à balayage carré avec une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 8 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage à 25°C dans des solutions de (1) Cd²⁺ (7×10^{-6} mol/L), réduction à -1,1 V/ECS ; (2) Pb²⁺ (4×10^{-7} mol/L), réduction à -0,9 V/ECS ; (3) Eu³⁺ (10^{-5} mol/L), réduction à -1,1 V/ECS ; (4) Cu²⁺ ($2,5 \times 10^{-7}$ mol/L), réduction à -0,9 V/ECS ; (5) Hg²⁺ (5×10^{-6} mol/L), réduction à -0,9 V/ECS.

II. 2. b. iv. Temps de pré-concentration

Pour être applicable à une mesure sur site, une méthode analytique se doit d'être rapide et l'étape de préconcentration, qui est l'étape limitante (la mesure électrochimique étant rapide), doit être la plus courte possible. Un temps de préconcentration à circuit ouvert de 10 min est en général choisi pour la détection de cations métalliques à l'aide de divers matériaux d'électrode complexants [55, 67, 76-78]. Avec le système polyL₃, il est apparu que le meilleur temps de préconcentration est également de 10 minutes pour des électrodes modifiées de concentration surfacique moyenne $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². Un temps plus long n'a pas d'influence significative sur l'intensité du courant de redissolution anodique et un temps plus court provoque une diminution de l'intensité du pic de redissolution anodique.

II. 2. c. Répétabilité des analyses de cations métalliques avec des films de polyL₃

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. La norme le définit comme "l'aptitude d'un instrument de mesure à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un

même signal d'entrée". En d'autres termes, la répétabilité (également appelée fidélité) détermine le degré de confiance que l'on peut accorder au capteur pour une utilisation donnée [79].

Nous avons donc d'abord étudié ce paramètre pour une électrode modifiée par un film de polyL₃ de $\Gamma = 3, \times 10^{-8}$ mole/cm². Dix déterminations consécutives du plomb(II), à deux concentrations différentes (5×10^{-8} et 10^{-6} mol/L) ont été effectuées avec cette électrode modifiée. Les déviations relatives standard étaient alors respectivement de 9,7% et 4,6% (tableau III.5). Il faut noter que l'électrode a été régénérée avant chaque nouvelle mesure par décomplexation dans une solution d'EDTA de concentration 10^{-3} mol/L (voir l'introduction du paragraphe II. 3). Ce résultat montre clairement qu'une électrode modifiée par un film de polyL₃ peut être utilisée pour des mesures multiples.

Tableau III. 5 : intensité des pics de redissolution anodique obtenus avec une électrode modifiée ($\Gamma = 3,3 \times 10^{-8}$ mole/cm²) après une préconcentration de 10 min dans des solutions de plomb(II) de deux concentrations différentes ; en tampon acétate à pH = 4,4.

Intensité (μA)	
[Pb(II)] = 5×10^{-8} mol/L	[Pb(II)] = 10^{-6} mol/L
3,8	84,9
4,5	84,8
4,7	75
3,7	78,1
4,5	76,9
3,7	76,7
3,7	78,8
3,9	77,5
3,9	74,8
4,4	76,3
Moyenne = 4,1 μA	Moyenne = 78,4 μA
Ecart type = 0,2 μA	Ecart type = 11,8 μA

Un autre type de répétabilité présente de l'importance dans le cas de capteurs chimiques. Il s'agit de ce que l'on pourrait appeler "répétabilité dans un batch", à savoir la répétabilité entre différents capteurs fabriqués de la même manière et devant présenter à priori des réponses identiques. Ce paramètre est d'une grande importance pratique : en effet, il conditionne la nécessité ou non d'étalonner séparément chaque capteur, ce qui augmente bien évidemment soit le coût d'achat, soit le coût d'exploitation [79].

Dans notre cas, la répétabilité de la préparation des électrodes a été étudiée de la façon suivante : cinq électrodes de carbone vitreux ont été modifiées par électropolymérisation à potentiel imposé (charge 0,5 mC) dans une solution de monomère L_3 de concentration 3×10^{-3} mol/L. Ces électrodes ainsi modifiées ont été utilisées pour la détermination des cations Pb(II) d'une solution mère de concentration 10^{-6} mol/L, avec une préconcentration de 10 min. L'intensité, l'aire et le potentiel des pics de redissolution anodique sont reportés dans le tableau III. 6. Une bonne répétabilité des mesures a été obtenue. En particulier, l'intensité des pics de redissolution anodique présente une bonne reproductibilité, supérieure à 95%.

Tableau III. 6 : analyse par le système C/poly L_3 d'une solution de Pb(II), de concentration 10^{-6} mol/L (préconcentration de 10 min, tampon acétate pH = 4,4, à 25°C), avec 5 électrodes modifiées préparées dans les mêmes conditions opératoires.

EM	Γ (mole/cm ²) ^(a)	I_p (μ A) ^(b)	A_p (10^{-5} VA) ^(c)	E_p (V) ^(d)
1	$3,31 \times 10^{-8}$	204,0	1,079	-0,680
2	$3,39 \times 10^{-8}$	203,6	1,011	-0,671
3	$3,30 \times 10^{-8}$	196,6	1,156	-0,671
4	$3,29 \times 10^{-8}$	200,4	0,956	-0,679
5	$3,31 \times 10^{-8}$	194,6	1,069	-0,674

(a) concentration surfacique du film de poly L_3 ; (b) intensité, (c) aire et (d) potentiel du pic de redissolution anodique.

II. 2. d. Stabilité opérationnelle

Les électrodes modifiées peuvent être conservées dans une solution de tampon acétate à pH = 4,4 ou à l'air libre sans perte notable de leur activité. Par exemple, pour une électrode modifiée conservée à l'air libre, la même intensité de pic de redissolution

anodique a été obtenue, à trois semaines d'intervalle, après un temps de préconcentration de 10 min dans une solution d'ions Pb(II) de concentration 10^{-6} mol/L.

II. 3. Application des électrodes modifiées C/polyL₃ à l'analyse voltampérométrique de cations métalliques

II. 3. a. Généralités

La définition de la limite de détection est importante car elle permet de connaître la zone dans laquelle un capteur peut être utilisé. De façon générale, on pourrait la définir comme étant la plus petite valeur de mesure détectable (activité ou concentration). De manière absolue, on suppose que cette grandeur est intrinsèque au capteur et ne dépend pas du dispositif de mesure (résolution). Dans le cas des capteurs ampérométriques, au niveau des faibles valeurs, le signal électrique est brouillé par du bruit électrique dont les sources sont diverses. On fixe généralement la limite de détection comme étant la valeur de concentration la plus petite qui génère un signal électrique (intensité de courant) au moins supérieur à trois fois l'amplitude du bruit [80].

Quant à la sensibilité atteinte par un récepteur à base d'électrode modifiée, elle va dépendre des caractéristiques du complexe formé entre l'analyte cible et le ligand L₃ immobilisé à la surface de l'électrode. La limite supérieure de sensibilité sera principalement dictée par la grandeur de la constante de formation du complexe : plus elle sera grande, plus la limite de détection de la mesure pourra être basse.

Afin d'évaluer la sensibilité du récepteur constitué par l'électrode de carbone recouverte d'un film polyL₃, ce système a été appliqué à la détection des cations cadmium(II), plomb(II), cuivre(II), mercure(II) et europium(III). La procédure analytique adoptée pour ces mesures a été la suivante :

- L'accumulation des cations métalliques au sein du film de polyL₃ est réalisée à circuit ouvert, par trempage de l'électrode modifiée pendant 10 min dans 25 mL de solution métallique tamponnée à pH = 4,4 et à 25°C.
- L'électrode est ensuite retirée de la cellule de préconcentration, puis rincée abondamment à l'eau distillée.
- Elle est ensuite transférée dans la cellule de mesure contenant une solution de tampon acide acétique-acétate de sodium à pH = 4,4 désaérée et sans agitation. Une réduction de 40 secondes à un potentiel de -1,1 V/ECS pour

le cadmium(II) et l'euporium(III) et de $-0,9$ V/ECS pour le plomb(II), le cuivre(II) et le mercure(II) est effectuée puis la mesure est réalisée par voltammétrie à balayage carré de fréquence 50 Hz, de modulation d'amplitude de 50 mV et de saut de potentiel de 5mV.

- Après chaque mesure, l'électrode est régénérée par simple trempage dans une solution d'EDTA à 10^{-3} mol/L pendant 3 min sous agitation. La régénération peut aussi être effectuée grâce à une solution de diéthylthiocarbamate de sodium à une concentration de 10^{-2} mol/L pendant 3 min.
- Enfin, l'électrode est ensuite rincée abondamment à l'eau distillée, cyclée jusqu'à l'obtention d'un signal stable et reproductible, puis le courant de base est mesuré. En général, deux à quatre cycles suffisent pour obtenir un signal de base stable.

Toute la verrerie utilisée au cours de ces manipulations doit être lavée selon une procédure bien définie, pour éviter toute pollutions par des cations métalliques qui pourraient fausser les résultats. La procédure de lavage consiste à un trempage de la verrerie dans un mélange $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, puis rinçage dans un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$, et enfin rinçage à l'eau distillée.

II. 3. b. Analyse voltampérométrique de Pb(II)

L'étalonnage du système polyL₃ vis-à-vis du plomb(II) a été effectué à partir de solutions tamponnées à pH = 4,4 d'acétate de plomb(II) dans une gamme de concentration de 10^{-9} à 10^{-5} mol/L. Des films polymériques de deux concentrations surfaciques ont été étudiés : $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² et $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². Un exemple de la variation de l'intensité du pic de redissolution anodique en fonction de la concentration en plomb(II) de la solution de la cellule de préconcentration est représentée sur la figure III. 18 (A).

Des droites d'étalonnage ont été obtenues entre 10^{-8} à 10^{-6} mol/L en ions Pb(II), avec un coefficient de régression linéaire de 0,997 pour le film de concentration surfacique $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² et de 0,999 pour le film de concentration surfacique de $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² (figure III. 18 (B)). Les domaines linéaires des courbes de calibration pour les deux types d'électrodes sont les mêmes, mais l'augmentation de la concentration surfacique en ligand permet d'obtenir une sensibilité plus élevée (186,17 A.L/mole au lieu de 83,52 A. L/mole).

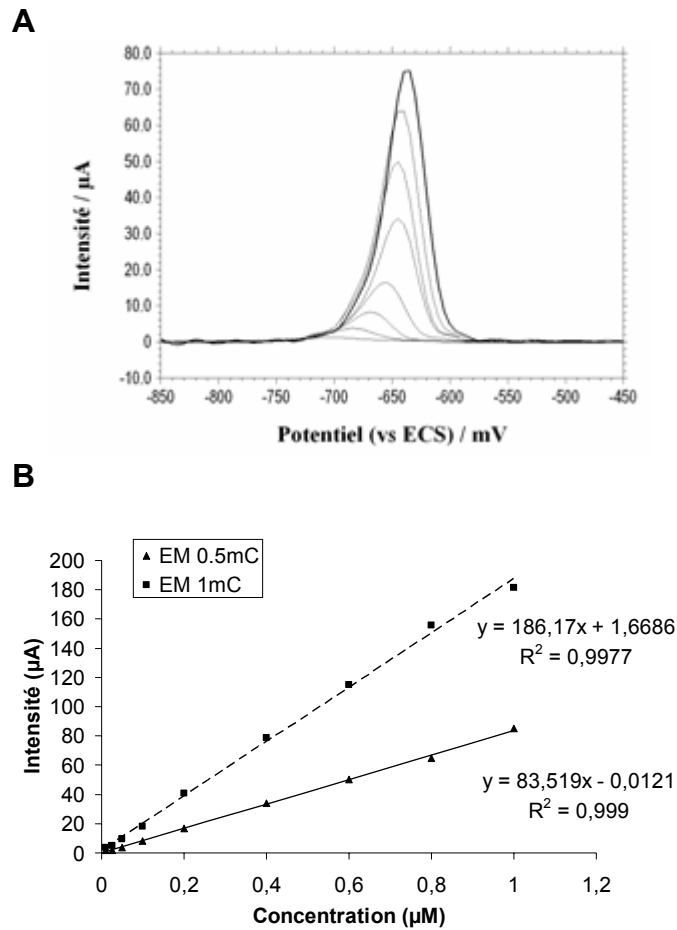


Figure III. 18 : (A) courbes de redissolution anodique (voltammétrie à balayage carré) pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans des solutions de Pb²⁺ de concentrations variées (10^{-8} à 10^{-6} mol/L), puis réduction à $-0,9$ V pendant 40 s en tampon acétate ; (B) droites d'étalonnage sur le domaine de concentration en Pb(II) de 10^{-8} à 10^{-6} mol/L pour des électrodes modifiées de deux concentrations surfaciques différentes : $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² (■) et $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² (▲).

Le seuil de détection obtenu après un temps de préconcentration de 10 min est de 5×10^{-10} mol/L. L'augmentation de la concentration surfacique du film de polyL₃ n'améliore pas le seuil de détection.

II. 3. c. Analyse voltampérométrique de Cu(II)

L'étalonnage du système polyL₃ vis-à-vis du cuivre(II) a été effectué à partir de solutions tamponnées à pH = 4,4 de sulfate de cuivre(II) dans une gamme de concentration de 10^{-8} à 10^{-5} mol/L. Des films polymériques de deux concentrations surfaciques différentes ont été étudiés: $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² et $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm².

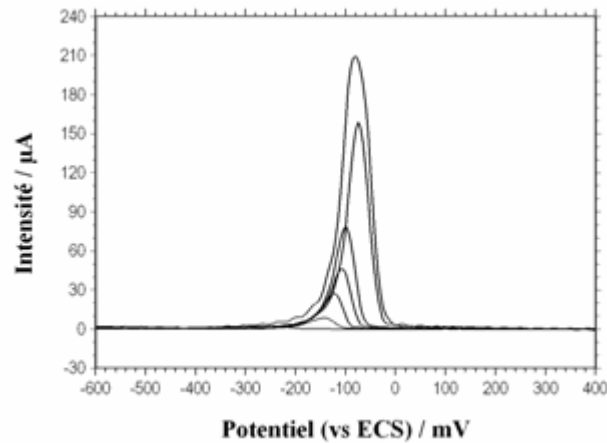
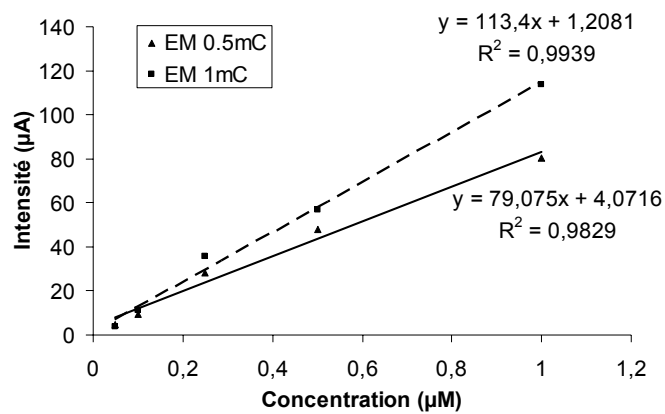
A**B**

Figure III. 19 : (A) courbes de redissolution anodique (voltammétrie à balayage carré) pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans des solutions de Cu²⁺ de concentrations variant de 5×10^{-8} à 5×10^{-6} mol/L, puis réduction à $-0,9$ V pendant 40 s en tampon acétate ; (B) droites d'étalonnage sur le domaine de concentration en Cu(II) de 10^{-8} à 10^{-6} mol/L pour des électrodes modifiées de deux concentrations différentes : $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² (■) et $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² (▲).

Un exemple de la variation de l'intensité du pic de redissolution anodique en fonction de la concentration en cuivre(II) de la solution de la cellule de préconcentration est représentée sur la figure III. 19 (A). Comme dans le cas du plomb, l'augmentation de la concentration surfacique du film polymérique permet d'obtenir une sensibilité plus élevée (113,4 A.L/mole au lieu de 79,08 A. L/mole). Une droite d'étalonnage est obtenue entre $2,5 \times 10^{-8}$ à $2,5 \times 10^{-7}$ mol/L en ions Cu(II) avec un coefficient de régression linéaire de 0,994 pour le film de concentration surfacique $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² et de 0,983 pour le film de concentration surfacique de $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². Les domaines linéaires des courbes de calibration pour les deux types d'électrodes sont les mêmes (figure III. 19 (B)).

Le seuil de détection obtenu après un temps de préconcentration de 10 min est de 5×10^{-9} mol/L. L'augmentation de la concentration surfacique du film de polyL₃ n'améliore pas le seuil de détection.

II. 3. d. Analyse voltampérométrique de Hg(II)

L'étude du système polyL₃ vis-à-vis du mercure(II) a été effectuée à partir de solutions tamponnée à pH = 4,4 d'acétate de mercure(II) dans une gamme de concentration de 10^{-7} à 10^{-5} mol/L.

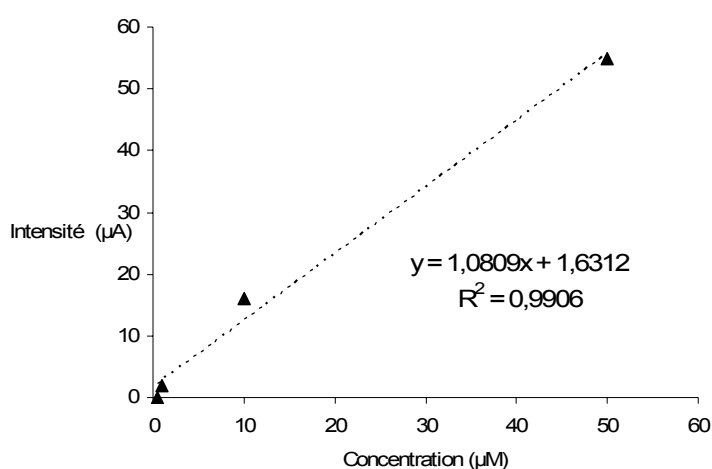


Figure III. 20: droite d'étalonnage sur le domaine de concentration en Hg(II) de 10^{-7} à 5×10^{-6} mol/L pour des électrodes modifiées de concentration $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²; mesures effectuées par voltammétrie à balayage carré en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans les solutions de Hg²⁺, puis réduction à -0,9 V pendant 40 s en tampon acétate.

Une seule concentration surfacique de film polymérique a été étudiée ($\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²). La variation de l'intensité du pic de redissolution anodique en fonction de la concentration en mercure(II) de la solution de la cellule de préconcentration est représentée sur la figure III. 20. Une droite d'étalonnage a été obtenue entre 10^{-7} à 5×10^{-6} mol/L en ions Hg(II), avec un coefficient de régression linéaire de 0,990. La sensibilité est de 1,08 A. L/mole. Le seuil de détection, avec un temps de préconcentration de 10 min, est de 10^{-7} mol/L.

Cependant, des problèmes de régénération de l'électrode modifiée sont apparus. En effet, le trempage dans une solution d'EDTA à 10^{-3} mol/L pendant 3 min n'est pas suffisant pour décomplexer efficacement les ions mercure(II). L'utilisation de solutions plus concentrées en EDTA et des temps de trempage plus longs n'ont pas été concluants.

Des essais de régénération avec d'autres molécules complexantes comme le citrate de sodium, le diéthylthiocarbamate de sodium et le dithiothreitol (figure III. 21) ont donc été effectués. Il est apparu que le meilleur régénérant est le diéthylthiocarbamate de sodium, à la concentration 10^{-2} mol/L. La régénération de l'électrode a pu être efficacement effectuée par trempage dans cette solution, sous agitation, pendant 3 min.

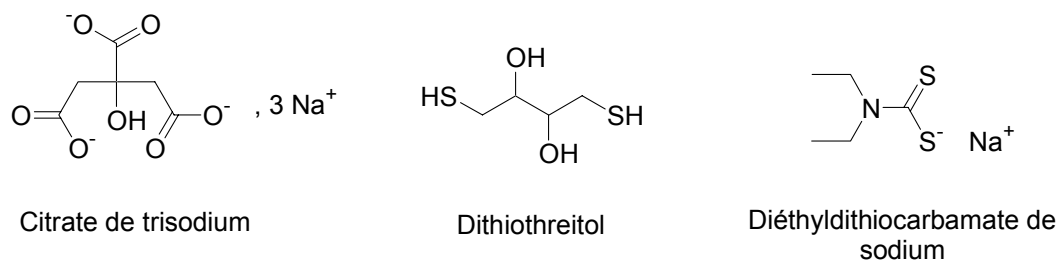


Figure III. 21 : Structures des trois ligands utilisés pour décomplexer les cations mercure(II) incorporés dans des films de polyL₃.

II. 3. e. Analyse voltampérométrique de Cd(II)

L'étude du système polyL₃ vis-à-vis du cadmium(II) a été effectuée dans des solutions tamponnées à pH = 4,4 de nitrate de cadmium(II), dans une gamme de concentration de 5×10^{-7} à 10^{-4} mol/L. Deux épaisseurs de films polymériques ont été étudiées : $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² et $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². La variation de l'intensité du pic de redissolution anodique en fonction de la concentration en cadmium(II) dans la solution de la cellule de préconcentration est représentée sur la figure III. 22 (A).

Une droite d'étalonnage a été obtenue entre 10^{-6} et 10^{-5} mol/L en ions Cd(II), avec un coefficient de régression linéaire de 0,990 pour le film de concentration surfacique $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² et de 0,999 pour le film de concentration surfacique de $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² (Figure III. 22 (B)). Les domaines linéaires des courbes de calibration pour les deux types d'électrodes sont les mêmes.

Comme attendu, l'augmentation de la concentration surfacique du film polymérique permet d'obtenir une sensibilité plus élevée de 12,88 au lieu de 4,81 A.L/mol. Le seuil de détection obtenu après un temps de préconcentration de 10 min est de 5×10^{-7} mol/L. L'augmentation de la concentration surfacique du film de polyL₃ améliore le seuil de détection. En effet, on atteint un seuil de détection de 2×10^{-7} mol/L avec l'électrode recouverte d'un film de polyL₃ de concentration surfacique plus importante ($\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm²).

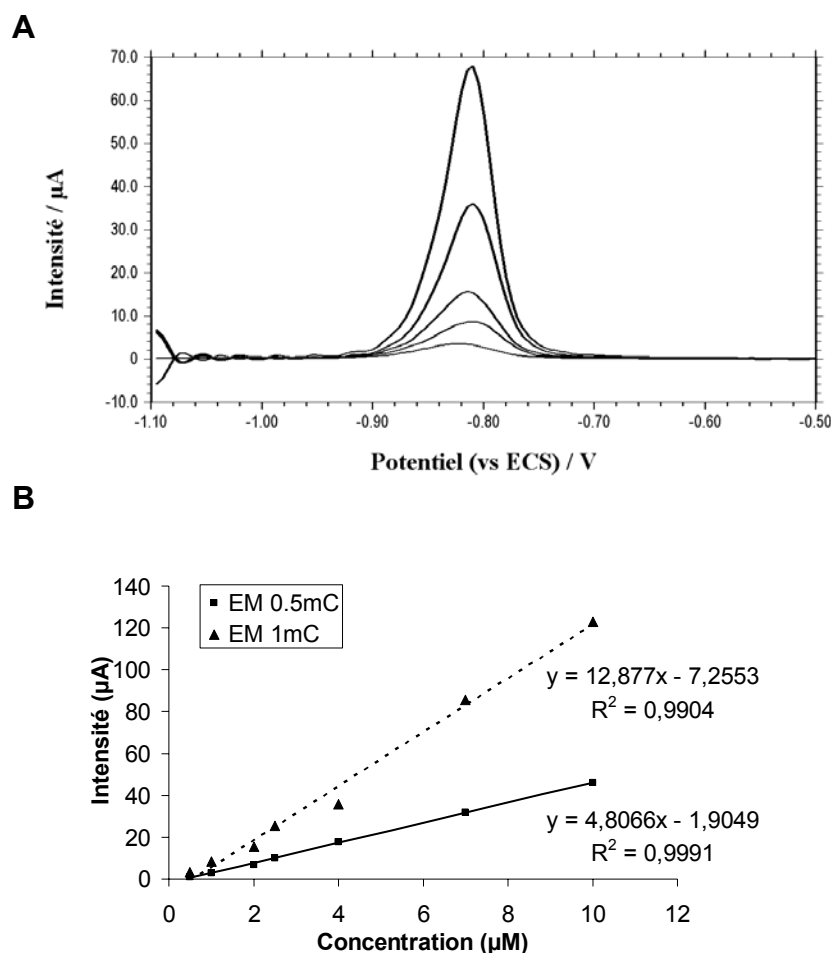


Figure III. 22 : (A) courbes de redissolution anodique (voltammétrie à balayage carré) pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans des solutions de Cd²⁺ de concentrations variant de 5×10^{-7} à 6×10^{-6} mol/L, puis réduction à -1,1 V pendant 40 s en tampon acétate ; (B) droites d'étalonnage sur le domaine de concentration en Cd(II) de 5×10^{-7} à 10^{-5} mol/L pour des électrodes modifiées de deux concentrations surfaciques différentes : $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² (■) et $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² (▲).

II. 3. f. Analyse voltampérométrique de Eu(III)

L'étalonnage du système polyL₃ vis-à-vis de l'euporium(III) a été effectué à partir de solutions tamponnée à pH = 4,4 de nitrate d'euporium(III) dans une gamme de concentration de 2×10^{-7} à 10^{-5} mol/L. Une seule épaisseur de film polymérique a été étudiée : $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². La variation de l'intensité du pic de redissolution anodique en fonction de la concentration en euporium(III) de la solution de la cellule de préconcentration est représentée sur la figure III. 23 (A).

Une droite d'étalonnage a été obtenue entre 8×10^{-7} à 5×10^{-6} mol/L en ions Eu(III), avec un coefficient de régression linéaire de 0,998 et une sensibilité de 3,90 A.L/mole. Le seuil de détection obtenu pour les ions europium(III) est de 2×10^{-7} mol/L (figure III. 23 (B)).

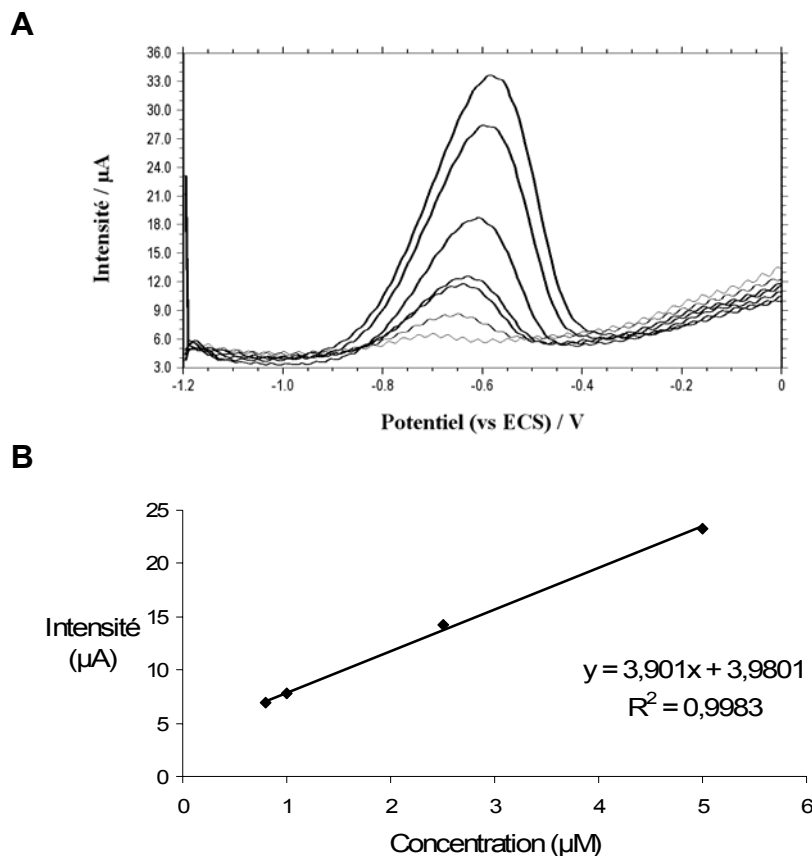


Figure III. 23 : (A) courbes de redissolution anodique (voltammétrie à balayage carré) pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans des solutions de Eu³⁺ de concentrations variant de 2×10^{-7} à 10^{-5} mol/L, puis réduction à -1,1 V pendant 40 s en tampon acétate ; (B) droite d'étalonnage correspondante sur le domaine de concentration en Eu(III) de 8×10^{-7} à 5×10^{-6} mol/L.

Le tableau III.7 récapitule tous les résultats obtenus dans le cas de la détection des cinq différents cations métalliques étudiés, sur des électrodes modifiées par des films de polyL₃ de concentration surfacique $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². La meilleure sensibilité et le meilleur seuil de détection ont été obtenus pour le cation plomb(II). Le système C/polyL₃ donne aussi de bons résultats pour le cation cuivre(II). Par contre, les sensibilités obtenues pour les cations mercure(II), cadmium(II) et europium(III) sont moins bonnes, ce qui se traduit par des seuils de détection relativement élevés obtenus pour ces trois cations.

Tableau III. 7 : sensibilité et limite de détection pour les cations Pb(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II) et Eu(III) par le système C/poly(L₃) ($\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²).

Cations	Sensibilité (A. L/mole)	Limite de détection (mol/L)
Pb(II)	83,52	5×10^{-10}
Cu(II)	79,08	5×10^{-9}
Hg(II)	1,08	10^{-7}
Cd(II)	4,81	5×10^{-7}
Eu(III)	3,90	2×10^{-7}

Le système C/polyL₃ semble donc plus sensible aux cations plomb(II) qu'aux cations cuivre(II), mais peu applicable à la détection de traces de cations mercure(II), cadmium(II) et europium(III).

II. 3. g. Analyse simultanée de plusieurs cations métalliques

Les électrodes modifiées C/polyL₃ ont ensuite été utilisées pour l'analyse simultanée des cations Pb(II), Cu(II) et Cd(II). Les intensités des pics de redissolution anodique ont été mesurées après accumulation dans une solution contenant un mélange équimolaire des cations Pb(II), Cu(II) et Cd(II), la gamme de concentration étudiée étant de 5×10^{-8} à 7×10^{-7} mol/L (figure III.24 (A)). Aucun signal de la redissolution anodique du cadmium n'a été détecté. Seuls les signaux du plomb et du cuivre sont observés. Cette expérience montre clairement que la complexation compétitive du plomb(II) et du cuivre(II) défavorise l'accumulation du cadmium(II) dans le polymère. Ce phénomène a été confirmé par une autre expérience, où l'influence de l'ajout de quantités croissantes de plomb(II) ou de cuivre(II) à une solution mère de cadmium(II) de concentration 10^{-5} mol/L a été étudiée. Une très forte diminution de l'intensité du pic de redissolution anodique du cadmium se produit lors de l'addition de ces deux cations compétitifs, même à faible concentration. Par exemple, le pic du cadmium diminue de 40% et de 70% en présence des cations Pb(II) et Cu(II) à une concentration de 10^{-7} mol/L. De plus, le pic de dissolution anodique du cadmium n'est plus observé lorsque des cations plomb(II) et cuivre(II), à des concentrations respectives de 5×10^{-6} et 10^{-6} mol/L, ont été ajoutés à la solution de cadmium(II) de concentration 10^{-5} mol/L.

Néanmoins, des droites d'étalonnage ont pu être obtenues pour les deux cations Cu(II) et Pb(II) montrant des sensibilités respectives de 224,2 et 222,5 A.L/mole (figure III.24 (B)).

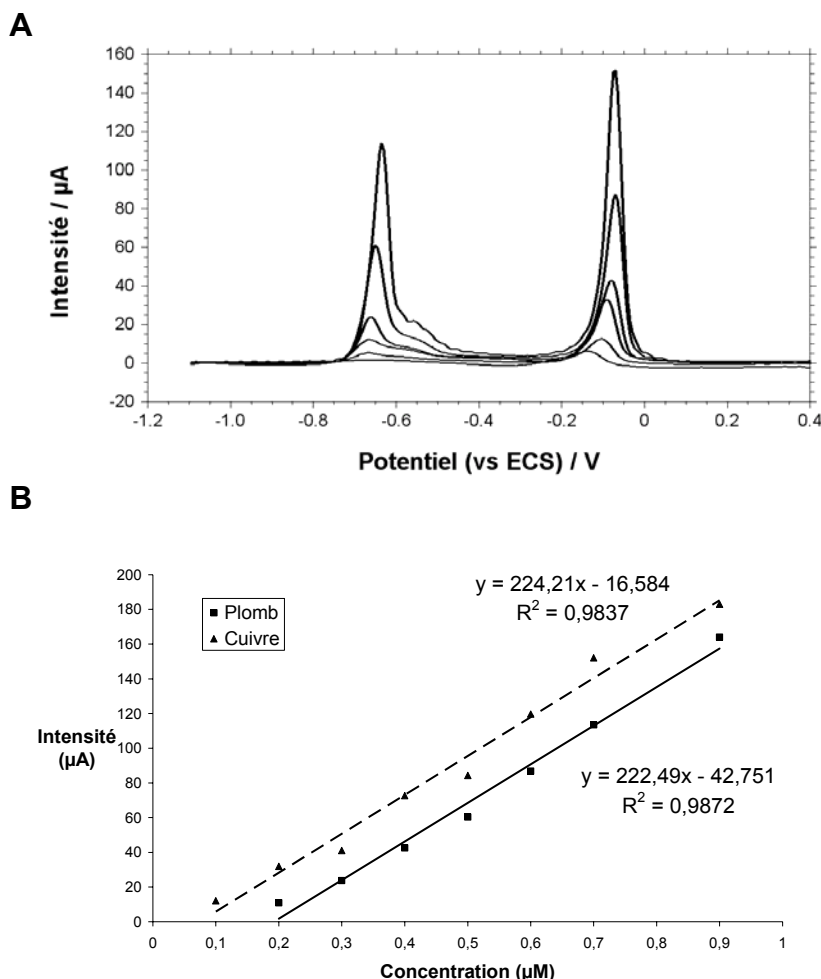


Figure III. 24 : (A) courbes de redissolution anodique (voltammétrie à balayage carré) obtenues une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm⁻²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans des solutions équimolaires de Cu(II), Pb(II) et Cd(II) de concentrations variant de 5×10^{-8} à 7×10^{-7} mol/L, puis réduction à -1,1 V pendant 40 s en tampon acétate ; (B) droites d'étalonnage sur le domaine de concentration 10^{-7} à 9×10^{-7} mol/L.

Il faut noter qu'un épaulement est observé au pied du pic de redissolution anodique du plomb, même à très faible concentration (10^{-7} mol/L) en cations métalliques (figure III.24 (A)). Ce phénomène n'est pas dû à la présence de cations cadmium(II), puisque cet épaulement a aussi été observé dans une solution ne contenant que des cations plomb(II) et cuivre(II). De plus, la diminution de la fréquence de balayage en voltammétrie à balayage carré, de 60 à 5 Hz, permet d'observer non plus un épaulement, mais un pic de redissolution anodique bien défini comme le montre la figure III.25.

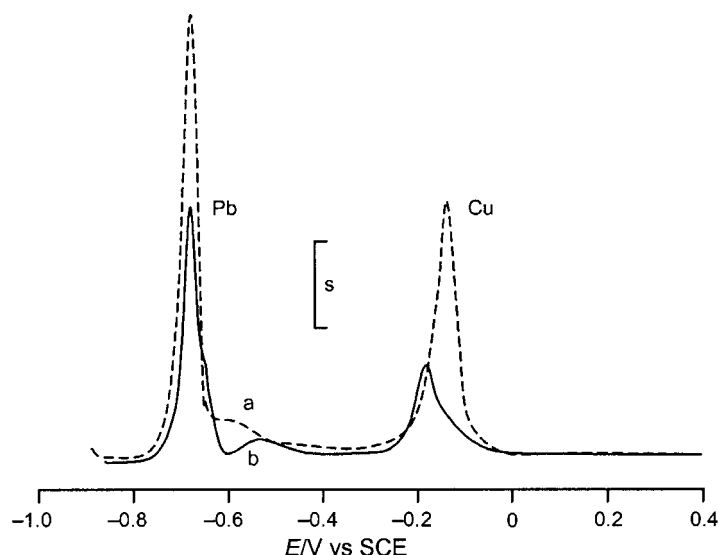


Figure III. 25 : courbes de redissolution anodique (voltammétrie à balayage carré) pour une électrode C/polyL₃ en tampon acétate (pH 4.4) après 10 min de trempage dans des solutions équimolaires de Cu(II) et Pb(II) de concentration 10⁻⁶ mol/L, puis réduction à -0,9 V pendant 40 s en tampon acétate ; courbes a (----; s = 11 µA) et b (—; s = 5 µA) enregistrées avec une fréquence de balayage respectivement de 60 et 5 Hz.

Un phénomène similaire a déjà été observé lors de l'étude d'une solution de polymère complexant en présence de cuivre(II) et plomb(II) [81]. Cet épaulement pourrait être attribué à la formation d'un complexe mixte de Cu(II) et Pb(II) après la redissolution anodique du plomb.

II. 3. h. Interférences et sélectivité

Le problème des interférences sur la mesure est un phénomène général aux capteurs chimiques et l'évaluation quantitative de la sélectivité d'un capteur à réponse ampérométrique requiert l'introduction de la sélectivité ampérométrique [82]. Le modèle le plus simple consiste à considérer que la réponse ampérométrique d'un analyte donné, i , obtenue sous l'application d'un potentiel de travail approprié, sera sensiblement plus intense en présence d'une espèce interférente, j , susceptible d'être électroactive au potentiel de travail appliqué. En considérant une hypothèse d'additivité, on arrive à une expression du courant total, i_t , qui prend en compte la concentration de l'analyte, C_i , et les concentrations des interférences, C_j , suivant la relation :

$$i_t = K \left(C_i + \sum k_{ij}^{amp} C_j \right) \quad (1)$$

où k_{ij}^{amp} représente le coefficient de sélectivité ampérométrique, c'est à dire une mesure de la préférence du capteur pour l'analyte cible par rapport aux interférences. Plus la valeur de ce coefficient sera élevée pour une espèce interférente donnée, plus elle perturbera la détermination quantitative de l'analyte.

A côté de cette sélectivité purement ampérométrique, l'utilisation d'électrodes chimiquement modifiées peut induire d'autres facteurs influençant la sélectivité du capteur, qui se manifestent également par le biais d'une variation du courant total mesuré. En particulier, l'analyse par préconcentration est très sensible à cela. En effet, la sélectivité de la mesure est ici influencée à la fois par l'activité électrochimique simultanée de l'analyte et d'interférents potentiels, ainsi que par le fait que des composés présents dans le milieu d'accumulation peuvent affecter le processus de préconcentration en entrant en compétition avec l'analyte cible au niveau des sites de fixation. Le premier effet induira une augmentation de l'intensité du signal, alors que le second se manifestera par une diminution du signal. On peut alors différencier les interférences, j , susceptibles d'être électroactives au potentiel de travail appliqué, des interférences, k , susceptibles de limiter l'accumulation de l'analyte, i , au niveau de l'électrode. La relation (1) devient alors :

$$i_t = K \left(C_i + \sum k_{ij}^{amp} C_j - \sum k_{ik}^{amp} C_k \right) \quad (2)$$

où k_{ik}^{amp} représente un facteur de sélectivité de préconcentration, c'est-à-dire une mesure de la capacité qu'ont les espèces interférentes à contrecarrer l'accumulation préférentielle de l'analyte cible au niveau du capteur. Plus la valeur de ce facteur sera élevée pour une espèce interférente donnée, plus elle limitera le processus de préconcentration et, par conséquent, la sensibilité de détection de l'analyte. Une accumulation idéalement sélective serait caractérisée par des facteurs de sélectivité nuls [83].

II. 3. h. i. Interférence du cuivre sur l'analyse du plomb

L'influence de l'ajout de cuivre(II) sur le signal du plomb a été étudiée selon le mode opératoire suivant : la mesure de l'intensité du pic de redissolution anodique du plomb a été réalisée après accumulation dans une solution mère de plomb(II) de concentration de 10^{-7} mol/L, puis après ajout de quantités croissantes d'ion cuivre(II). Comme le montre la figure III. 26, le signal du plomb est perturbé par la présence de très faibles quantités de cuivre(II) dans la solution de préconcentration. En effet, pour un rapport $[Cu(II)]/[Pb(II)]$ compris entre 5×10^{-2} et 8×10^{-2} , le signal de redissolution du

plomb diminue de 5 à 10% en intensité. Le facteur de sélectivité de préconcentration, k_{ik}^{amp} , est alors compris entre 1 et 2, montrant l'influence très forte de la complexation compétitive du cuivre(II) dans le film de polyL₃.

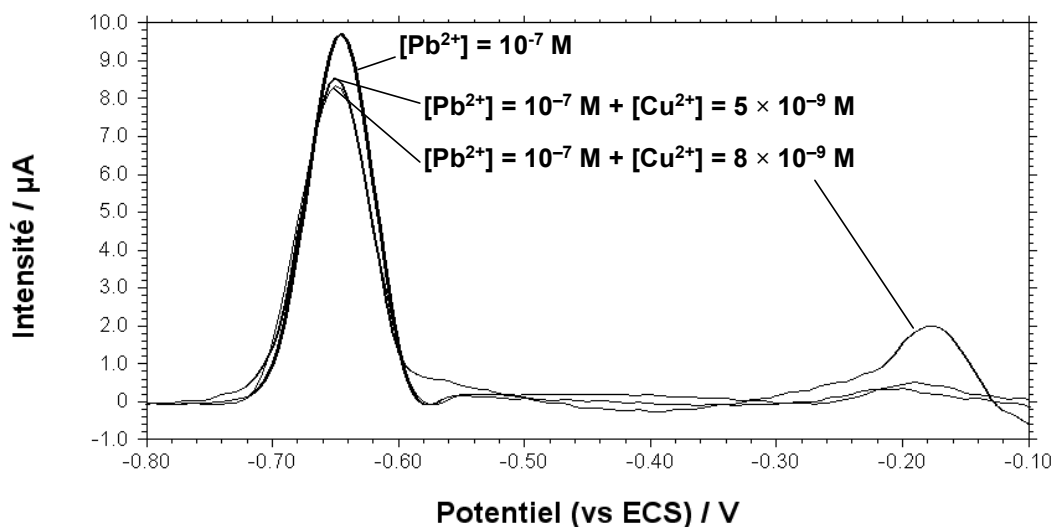


Figure III. 26 : courbes de redissolution anodique pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans des solutions de Pb²⁺ de concentrations 10⁻⁷ mol/L, ajout de quantité croissante de Cu²⁺ (5×10⁻⁹ mol/L et 8×10⁻⁹ mol/L) puis réduction à -0,9 V pendant 40 s en tampon acétate.

II. 3. h. ii. Interférence du cadmium sur l'analyse du cuivre

L'influence de l'ajout de cadmium(II) sur le signal du cuivre a été étudiée selon le même mode opératoire que précédemment : la mesure de l'intensité du pic de redissolution anodique du cuivre a été réalisée après accumulation dans une solution mère de cuivre(II) de concentration de 4×10⁻⁷ mol/L, puis après ajout de quantités croissantes d'ion cadmium(II) dans cette solution mère de cuivre(II).

Comme le montre la figure III. 27, le signal du cuivre est peu perturbé par la présence de fortes quantités de cadmium(II) dans la solution de préconcentration. En effet, pour un rapport [Cd(II)]/[Cu(II)] compris entre 2 et 2,5, le signal de redissolution du cuivre ne diminue que de 5 à 10% en intensité. Le facteur de sélectivité de préconcentration, k_{ik}^{amp} , est alors environ de 0,05, montrant ainsi la faible influence de la présence du cadmium(II) sur l'analyse voltammétrique du cuivre(II).

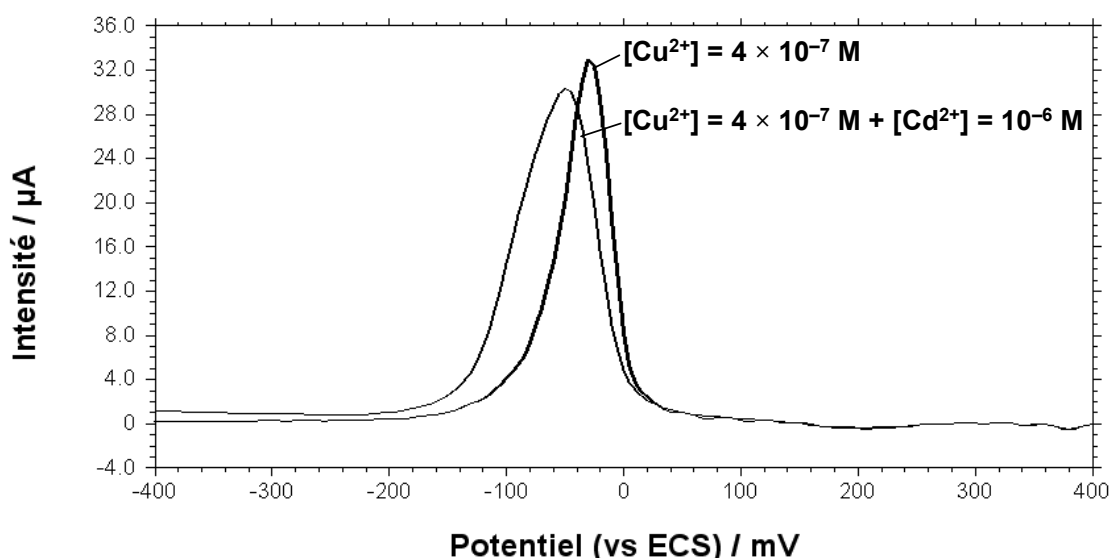


Figure III. 27 : courbes de redissolution anodique pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans une solution de Cu²⁺ de concentration 4×10^{-7} mol/L, ajout de Cd²⁺ (10^{-6} mol/L), puis réduction à $-1,1$ V pendant 40 s en tampon acétate.

II. 3. h. iii. Interférence du plomb sur l'analyse du cuivre

L'influence de l'ajout de plomb(II) sur le signal du cuivre a été étudiée selon le même mode opératoire que précédemment : la mesure de l'intensité du pic de redissolution anodique du cuivre a été réalisée après accumulation dans une solution mère de cuivre(II) de concentration de 4×10^{-7} mol/L, puis après ajout de quantités croissantes d'ion plomb(II) dans cette solution mère de cuivre(II).

Comme le montre la figure III. 28, le signal du cuivre est peu perturbé par la présence de fortes quantités de plomb(II) dans la solution de préconcentration. En effet, pour un rapport [Pb(II)]/[Cu(II)] compris entre 2 et 2,5, le signal de redissolution du cuivre diminue de 6 à 10% en intensité. Le facteur de sélectivité de préconcentration, k_{ik}^{amp} , est alors compris entre 0,03 et 0,08.

La présence du plomb(II) dans la solution de préconcentration a donc peu d'influence vis-à-vis de l'accumulation du cuivre(II) dans le film de polyL₃, donc sur son analyse voltampérométrique.

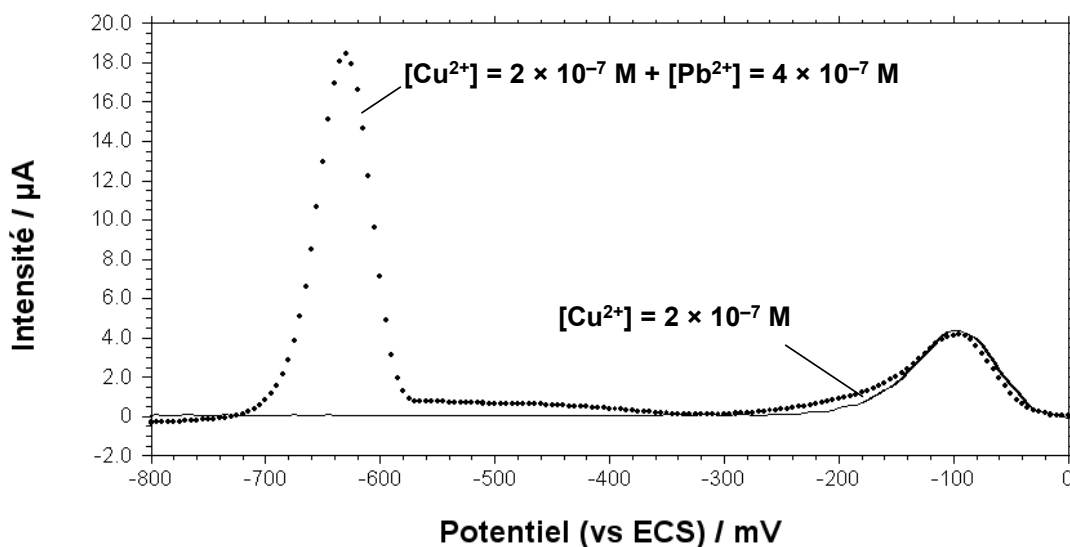


Figure III. 28 : courbes de redissolution anodique pour une électrode C/polyL₃ ($\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 4,4) après 10 min de trempage dans une solution de Cu²⁺ de concentration 2×10^{-7} mol/L, ajout de Pb²⁺ (4×10^{-7} mol/L), puis réduction à $-0,9$ V pendant 40 s en tampon acétate.

L'ensemble de ces observations montre que la détermination du cuivre(II) est fortement favorisée par rapport à celles des ions cadmium(II) et plomb(II), reflétant ainsi la meilleure affinité des films de polyL₃ vis-à-vis de la complexation des ions cuivre(II), donc une meilleure sélectivité pour l'analyse voltampérométrique des cations Cu(II) avec ce système.

II. 3. i. Exactitude des mesures

La détermination de l'exactitude des mesures n'a été effectuée que dans le cas de la détection du cadmium(II), en utilisant une solution standard de cadmium(II) diluée à une concentration de 787 ppb par une solution de tampon acétate à pH = 4,4. La concentration mesurée grâce au système C/polyL₃ est de 750 ± 19 ppb pour une électrode de concentration surfacique $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² et de 816 ± 21 ppb avec une électrode de concentration surfacique $\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm² (valeurs moyennes de trois mesures pour chaque électrodes).

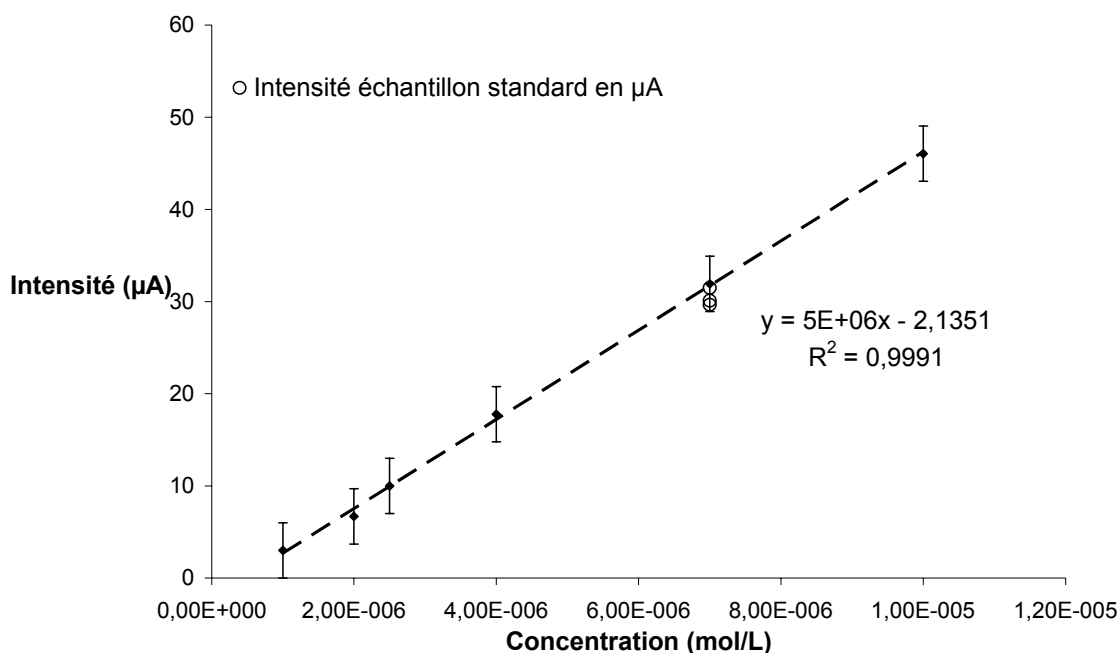


Figure III. 29 : droite d'étalonnage, avec incertitude relative, sur le domaine de concentration en Cd(II) de 10^{-6} à 10^{-5} mol/L obtenue avec une électrode de concentration surfacique $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm² ; résultats de l'analyse d'un échantillon standard de Cd(II) de concentration 7×10^{-6} mol/L, soit 787ppb.

Les incertitudes relatives ont pu être calculées pour l'étalonnage du cadmium(II) et sont représentées sur la figure III. 29. Lors de la détermination de la concentration de l'échantillon standard, l'erreur absolue sur la mesure est de 37 ppb. L'erreur relative est alors de 4,7% pour une électrode modifiée de concentration surfacique $\Gamma = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm². Pour une électrode de concentration surfacique plus élevée ($\Gamma = 6 \times 10^{-8}$ mole/cm²), l'erreur absolue est de 29 ppb et l'erreur relative est de 3,7%.

II. 3. j. Analyse d'un échantillon réel

Pour tester la capacité du système polyL₃ à analyser des échantillons réels, un échantillon d'eau potable a été analysé. Parallèlement, le même échantillon a été analysé par spectrométrie à plasma inductif (ICPMS). Dans un premier temps l'échantillon a été conditionné par ajustement du pH à 4,4 par ajout de tampon acétate, puis dilué par deux. L'électroanalyse a été effectuée avec deux électrodes modifiées par des films de polyL₃ de concentration surfacique $\Gamma = 7,4 \times 10^{-8}$ mol/cm². Le cuivre(II) a été alors détecté et

quantifié par la méthode des ajouts dosés : deux premiers ajouts de 12,5 μL , puis deux ajouts de 25 μL d'une solution mère de cuivre(II) de concentration 10^{-4} mol/L (figure III. 30). La variation de l'intensité du pic de redissolution anodique du cuivre en fonction de la concentration en cuivre(II) ajouté a permis de déterminer la concentration de cuivre(II) dans l'échantillon. Le résultat obtenu, $[\text{Cu(II)}] = 21,8$ ppb, est en bon accord avec le résultat obtenu parallèlement par ICPMS, $[\text{Cu(II)}] = 22,9$ ppb. Le plomb(II) a aussi été détecté, mais dans un échantillon non conditionné (eau potable pure). Sa concentration ($[\text{Pb(II)}] = 15,9$ ppb par ICPMS) n'a pas pu être déterminée précisément par voltammétrie, du fait de la forte interférence engendrée par la présence d'une concentration élevée en cuivre(II).

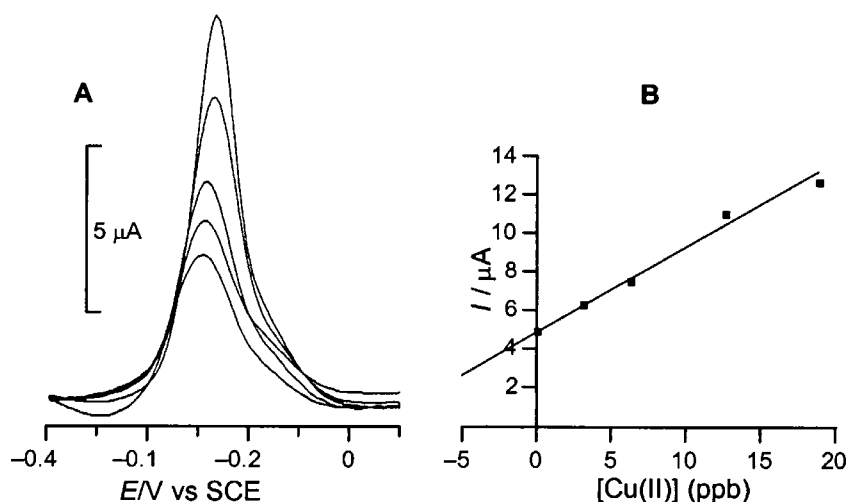


Figure III. 30 : (A) détermination du cuivre(II) dans un échantillon d'eau potable (pH = 4,4 ajusté par ajout de tampon acétate) par voltammétrie à balayage carré avec une électrode modifiée C/polyL₃ ; pics de redissolution anodique obtenus après un temps d'accumulation de 10 min pour l'échantillon, puis lors des ajouts successifs de 12,5, 12,5, 25 et 25 μL d'une solution de cuivre(II) à 10^{-4} mol/L. (B) Intensité des pics de redissolution anodique en fonction de la concentration en cuivre(II) ajouté.

Ces résultats confirment la sélectivité du système C/polyL₃ vis-à-vis des cations cuivre(II), permettant ainsi la détermination de la concentration en cuivre(II) dans des échantillons réels. L'analyse est donc précise (erreur relative de 4,8%) et réalisable sur site.

II. 4. Etude thermodynamique de la complexation de cations métalliques dans des films de polyL₃

L'étude de la sélectivité du système polyL₃ vis-à-vis des cations Cu(II), Pb(II) et Cd(II) a montré que l'affinité du polymère complexant est en faveur du cuivre. Pour une meilleure compréhension de cette sélectivité et afin d'obtenir des données thermodynamiques sur le processus d'accumulation par complexation, nous avons étudié plus en détail l'étape de préconcentration des cations cuivre(II) et plomb(II) par le film de polyL₃. En effet, les interactions entre les ions métalliques et les ligands à la surface de l'électrode sont principalement dues à des forces électrostatiques et à la formation de liaisons de coordination. D'autres interactions faibles peuvent apparaître comme le piégeage des cations dans le squelette de la phase polymérique. Grâce à une étude thermodynamique menée à différentes températures, suivie d'une exploitation des résultats selon de modèle des isothermes de Langmuir, nous avons pu obtenir les constantes thermodynamiques du processus mis en jeu lors de l'étape d'accumulation de ces cations métalliques.

II. 4. a. L'adsorption

La fixation de particules sur une surface est ce que l'on appelle l'adsorption. La substance qui s'adsorbe est l'adsorbat et le corps recouvert est l'adsorbant ou le substrat.

Le degré d'adsorption s'exprime généralement par le taux de recouvrement, θ :

$$\theta = \frac{\text{nombre de sites d'adsorption occupés}}{\text{nombre de sites d'adsorption disponibles}} \quad (1)$$

On exprime souvent ce rapport en terme de volume d'adsorbat adsorbé, soit $\theta = V/V_{\infty}$, où V_{∞} représente le volume d'adsorbat correspondant à la couverture totale d'une monocouche.

Les molécules et les atomes peuvent se fixer sur une surface de deux façons : par physisorption ou par chimisorption. Pour la physisorption, il y a interaction de Van der Waals entre l'adsorbat et le substrat. Pour la chimisorption, les molécules ou les atomes adhèrent à la surface en formant une liaison chimique (généralement covalente) et tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum. L'enthalpie de chimisorption est beaucoup plus grande que celle de

physisorption et ses valeurs se situent, en valeur absolue, généralement autour de 200 kJ/mole (tableaux III. 8 et III. 9).

Tableau III. 8 : exemples d'enthalpie de chimisorption [84].

Adsorbant	Molécule adsorbée	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ (kJ/mole)
Fer	H ₂	-134
	CO	-192
Cr	H ₂	-188
	C ₂ H ₄	-427
Ni	C ₂ H ₄	-243
	NH ₃	-155

Tableau III. 9 : enthalpies de physisorption maximales observées [84].

Molécule adsorbée	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ (kJ/mole)
H ₂	-84
CO	-25
C ₂ H ₄	-34
NH ₃	-38

Dans le cadre de notre étude, nous avons fait un parallèle entre l'adsorption et la complexation, en considérant θ comme étant le rapport :

$$\theta = \frac{\text{nombre de moles de cation complexé}}{\text{nombre de moles de site complexant disponible}} \quad (2)$$

Ce rapport caractérise alors le taux d'occupation du film polymérique par les cations métalliques. Le nombre de mole de cation complexé dans le film est déterminé par voltammétrie cyclique, en effectuant au préalable une réduction des cations, puis en procédant à la redissolution de ces mêmes cations par balayage assez lent et en considérant

l'aire de la vague d'oxydation. Le nombre de mole de site complexant disponible est déterminé par le calcul de la concentration surfacique Γ obtenue par intégration du signal d'oxydation du système immobilisé (polypyrrole).

II. 4. b. Les isothermes d'adsorption

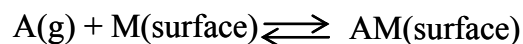
Le gaz libre et le gaz adsorbé se trouvent en équilibre dynamique et le taux de recouvrement θ de la surface dépend de la pression du gaz adsorbé. La variation de θ en fonction de la pression à une température donnée est l'isotherme d'adsorption [85].

Isotherme de Langmuir

L'isotherme la plus simple repose sur trois hypothèses :

- L'adsorption ne peut pas se propager au-delà d'une monocouche.
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme (c'est-à-dire que la surface est parfaitement plane à l'échelle microscopique).
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

L'équilibre dynamique est le suivant :



Les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption sont respectivement k_a et k_d . La vitesse dans le sens de l'adsorption est proportionnelle à la pression partielle p de A et au nombre de sites vacants $N(1 - \theta)$, N étant le nombre totale de sites :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad (3)$$

La vitesse dans le sens de la désorption est proportionnelle au nombre d'entités adsorbées, $N\theta$:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (4)$$

A l'équilibre, il n'y a pas globalement de variation de θ (la somme des deux vitesses est nulle). En isolant θ de l'équation (4), on obtient l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{avec } K = \frac{k_a}{k_d} \quad (5)$$

De l'équation (5), on obtient $K p \theta + \theta = K p$, avec $\theta = V/V_\infty$. Par réarrangement, cette expression devient :

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{KV_\infty} \quad (6)$$

Le tracé de p/V en fonction de p doit donner une droite de pente $1/V_\infty$, et d'ordonnée à l'origine $1/KV_\infty$.

Le taux de recouvrement de la surface augmente avec la pression et ne tend vers 1 qu'à très haute pression, quand le gaz est forcé à occuper tous les sites disponibles de la surface. On trace alors les courbes θ en fonction de p , correspondant à des températures différentes ; on détermine les valeurs de K à chacune des températures étudiées et on peut alors utiliser les variations de K en fonction de la température pour déterminer l'enthalpie isostérique d'adsorption, $\Delta_{ads}H^\circ$, c'est-à-dire l'enthalpie d'adsorption à taux constant de recouvrement. Pour déterminer cette quantité, on admet que K est une constante d'équilibre, puis on applique l'équation de van't Hoff pour écrire :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta_{ads}H^\circ}{RT^2} \quad (7)$$

II. 4. c. Application de la théorie de Langmuir au phénomène de complexation des cations Cu(II) et Pb(II) par le film de polyL₃

Dans le cas d'un film de polymère complexant, on peut appliquer la théorie de Langmuir en traçant les variations de θ , défini précédemment, en fonction de la concentration de l'espèce complexée en solution à l'équilibre (C_{eq}).

$$\theta = \frac{\text{nombre de moles de cation complexé}}{\text{nombre de moles de site complexant disponible}} = \frac{N}{N_{\max}}$$

Dans cette relation, N est le nombre de moles de cation complexé et N_{\max} représente le nombre maximal de cations pouvant être complexés. La relation (5) devient alors :

$$\theta = \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad \text{avec } K = \frac{k_a}{k_d} \quad (8)$$

Puis on trace :

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_{\max}} + \frac{1}{KN_{\max}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (9)$$

La procédure analytique utilisée a été la suivante : 10 électrodes modifiées ont été préparées dans les mêmes conditions opératoires de façon à obtenir des électrodes de concentration surfacique en film de polyL₃ similaires ($\Gamma_m = 3 \times 10^{-8}$ mole/cm²). La réponse électrochimique de chaque électrode a été testée par une séquence de préconcentration dans une solution du cation métallique étudié (10^{-6} mol/L), suivie d'une redissolution anodique, pour vérifier l'homogénéité des propriétés analytiques de ces électrodes.

Ces 10 électrodes ont ensuite été utilisées pour l'acquisition des données permettant le tracé des courbes isothermes. Pour chaque métal étudié (plomb et cuivre), 10 solutions de concentration différentes ont été utilisées. Chaque courbe isotherme comporte donc 10 points. Ces expériences ont été conduites à quatre températures différentes : 20, 25, 30 et 35°C. Pour chaque expérience, l'accumulation des cations métalliques par le film de polyL₃ a été effectuée à circuit ouvert par trempage des électrodes modifiées pendant 48 heures dans 25 mL d'une solution de sel métallique en milieu tampon acétate à pH = 4,4, sous agitation et à température constante. Ce temps d'accumulation a été choisi de façon à se placer dans des conditions thermodynamiques.

L'acquisition des données électrochimiques a été effectuée par voltammétrie cyclique après rinçage et transfert des électrodes dans une solution de tampon acétate à pH = 4,4. Les cations métalliques accumulés ont été réduits à un potentiel de -0,9 V/ECS pendant 40 secondes, puis les métaux dissous par oxydation entre -0,9 et 0,4 V/ECS avec une vitesse de balayage de 25 mV/s.

Après chaque mesure, les électrodes ont été régénérées par trempage dans une solution d'EDTA à 10^{-1} mol/L pendant 20 min, rincées abondamment à l'eau distillée, puis cyclées jusqu'à l'obtention d'un signal stable et reproductible.

Par exemple, les courbes de voltammétrie cyclique obtenues lors de l'étude de l'accumulation de Pb(II) à 25°C sont représentées sur la figure III. 31 ($[Pb(II)] = 5 \times 10^{-7}$ à 7×10^{-6} mol/L). Des courbes similaires ont été obtenues pour le cuivre(II).

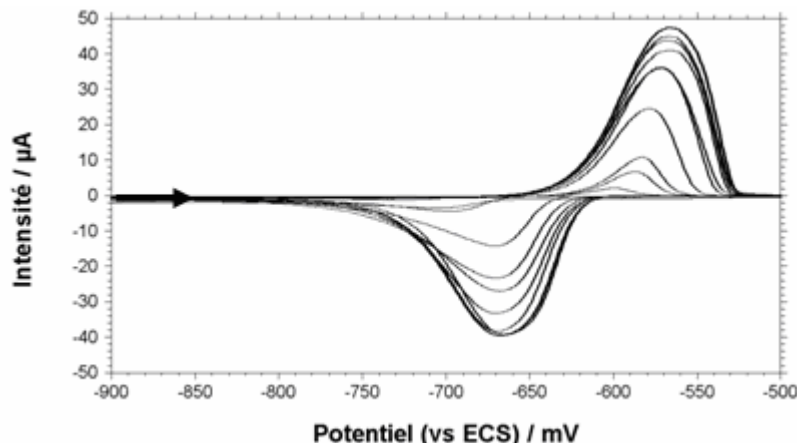


Figure III. 31 : courbes de voltammétrie cyclique pour 10 électrodes modifiées, après 48 h de préconcentration à 25°C dans des solutions de nitrate de plomb (II) de 5×10^{-7} à 7×10^{-6} mol/L en tampon acétate de pH=4,4, puis réduction 40 s à -0,9 V/ECS; $\nu = 25$ mV/s.

L'aire sous la vague de redissolution anodique permet d'obtenir la charge anodique et, par application de la loi de Faraday, de calculer la quantité de métal accumulé au sein du film de polyL₃ :

$$N_M = \frac{Q}{nF} \quad (10)$$

où Q est la charge intégrée, F la constante de Faraday et $n = 2$ pour une oxydation à deux électrons ($M(0) \rightarrow M(II)$). Le nombre de mole d'ions métalliques complexés est ainsi calculé par intégration de la vague de redissolution anodique tracée à une vitesse de balayage faible afin que la totalité du métal incorporé dans le film polymérique soit oxydée. Les 10 électrodes modifiées ayant la même surface géométrique S , mais pas exactement la même concentration surfacique Γ_i , les relations (8) et (9) deviennent :

$$\theta = \frac{\text{nombre de moles de cation complexé}}{\text{nombre de moles de site complexant disponible}} = \frac{N}{N_{\max}} = \frac{N_M}{N_{\max}} \quad (11)$$

$$\frac{\Gamma_i S}{N_M} = \frac{\Gamma_m S}{N_{\max}} + \frac{\Gamma_m S}{KN_{\max}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (12)$$

On trace ainsi (N_M/a) en fonction de la concentration en cation métallique à l'équilibre, avec $a = \Gamma_i S$ représentant le nombre de mole de polymère sur la surface de l'électrode i et Γ_m la valeur moyenne de la concentration surfacique. Cette valeur a est différente de N_{max} puisque les fonctions malonique présente à la surface de l'électrode ne sont pas toutes disponibles pour complexer les cations métalliques. A titre d'exemple, l'isotherme d'adsorption du plomb(II) par le film de polyL₃ à 25°C est représentée sur la figure III. 32. Le même type d'isotherme a été obtenu pour l'adsorption du cuivre(II) pour des concentrations en Cu(II) comprises entre 5×10^{-5} et 3×10^{-4} mol/L.

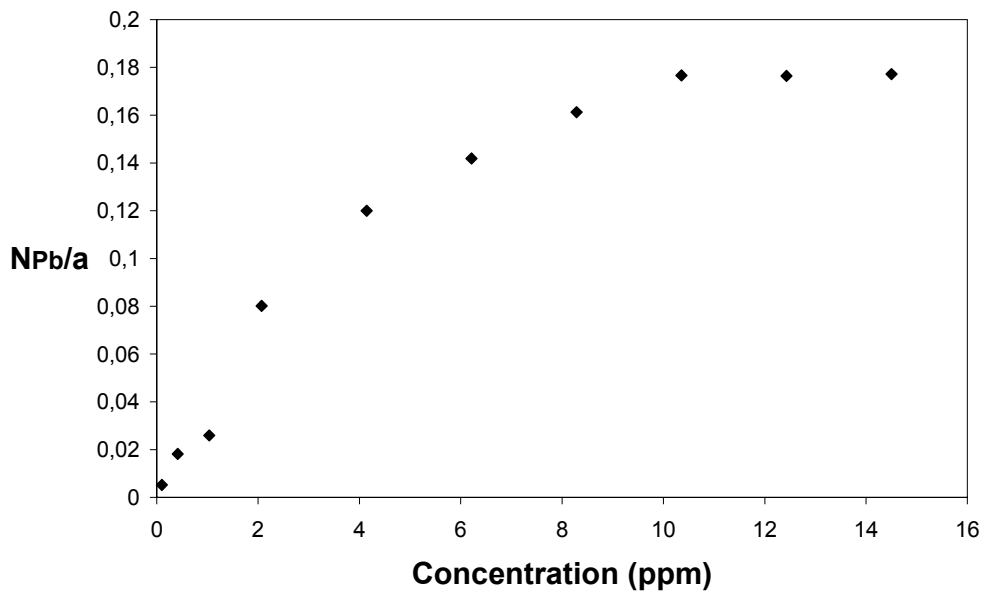


Figure III. 32 : isotherme d'adsorption du plomb(II) par le film de polyL₃ obtenue à 25°C en tampon acétate (pH = 4,4) à 10 concentrations différentes en cation métallique (de 5×10^{-7} à 7×10^{-6} mol/L).

On obtient une isotherme de type I correspondant à un phénomène de chimisorption pour les deux cations métalliques étudiés. Ce comportement indique clairement que les cations métalliques sont incorporés dans le film de polyL₃ par complexation. La linéarisation des isothermes d'adsorption est effectuée par application de l'équation (12). Elle permet d'obtenir la constante K de complexation à chaque température étudiée et pour chacun des deux cations, ainsi que le rapport $\Gamma_m S / N_{max}$, Γ_m étant la concentration surfacique moyenne en film de polyL₃ (figure III. 33 et tableau III. 10). A titre d'exemple, la linéarisation de l'isotherme pour le système C/polyL₃ obtenu lors de la complexation du plomb(II) à 25°C est représentée sur la figure II. 28. Le coefficient de régression linéaire de la droite correspondant à la variation de $(\Gamma_i S / N_M)$ en fonction de $(1/C_{eq})$ est de 0,992, validant ainsi le modèle théorique utilisé. Le rapport $N_{max} / \Gamma_m S$ représente le nombre maximal de moles pouvant être adsorbées sur le nombre moyen de fonction malonate à

l'électrode. Il nous permet d'avoir des informations sur le taux maximal d'occupation du film polymérique.

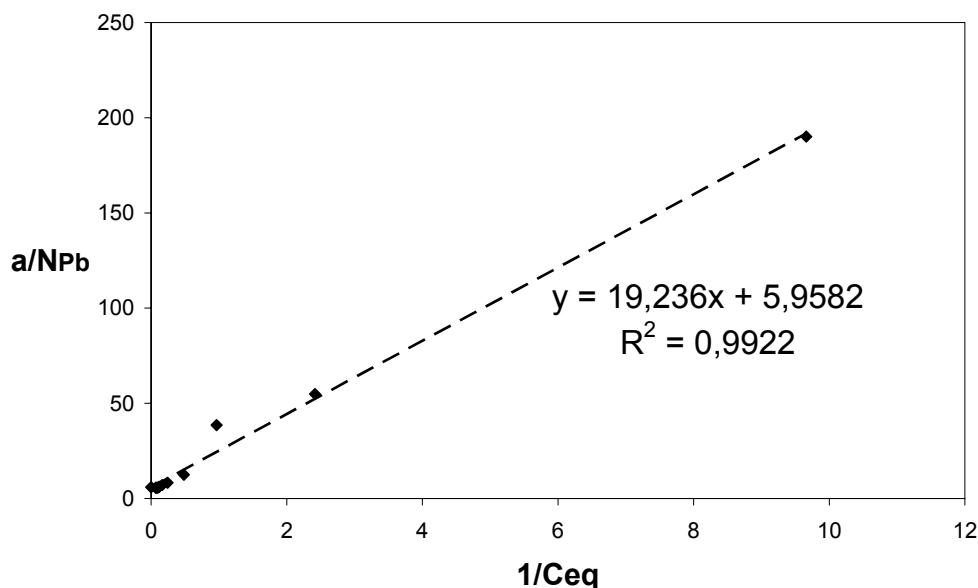


Figure III. 33 : linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du plomb(II) par le film de polyL₃ obtenue à 25°C en tampon acétate (pH = 4,4) à 10 concentrations différentes en cation métallique, de 5×10^{-7} à 7×10^{-6} mol/L) ; La constante a est donnée par $a = \Gamma_i \times S$, Γ_i est la concentration surfacique de l'électrode i et S sa surface.

Afin de déterminer l'enthalpie de la réaction de complexation, on applique l'équation de van't Hoff, K étant la constante d'équilibre de complexation :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta_a H^\circ}{RT^2} \quad (10)$$

Cette expression se réarrange en :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_\theta = -\frac{\Delta_a H^\circ}{R}$$

Nous avons étudié ce processus de complexation pour les deux cations Cu(II) et Pb(II) à quatre températures différentes de façon à obtenir l'enthalpie de la réaction de complexation $\Delta_a H^\circ$. En effet, en traçant $\ln K$ en fonction de $1/T$, on obtient alors une droite de pente $-\Delta_a H^\circ/R$ (figure III. 34).

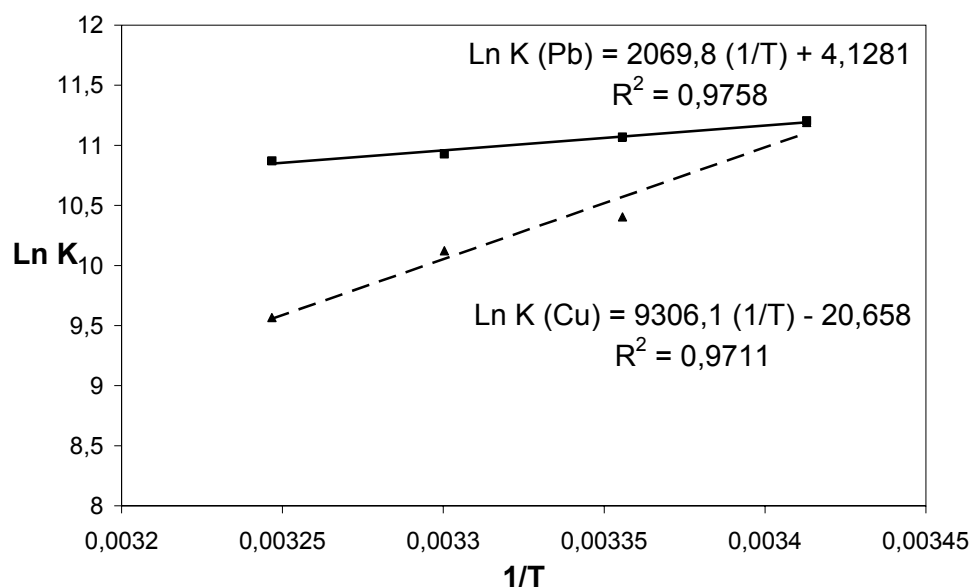


Figure III. 34 : application de la loi de Van't Hoff à la réaction de complexation des cations Cu(II) et Pb(II) par le film de poly(L₃).

Les constantes de complexation du cuivre et du plomb dans les films de polyL₃ que nous avons ainsi pu déterminer sont rassemblées dans le tableau III. 10. Ce tableau résume également les autres données thermodynamiques que nous avons mesurées.

Le premier constat important est que les constantes de complexation K des cations Cu(II) et Pb(II) dans les films de polyL₃ diminuent lorsque la température augmente (dans la gamme étudiée : 20 à 35°C).

La deuxième observation est que la complexation du plomb(II) par les ligands malonate est très fortement favorisée en phase polymère ($\text{Log}K_{\text{Pb}}(25^\circ\text{C}) = 4,8$) par rapport à ce qui est observé en phase homogène. En effet, la complexation à 25°C de Pb(II) par l'acide malonique (noté L) conduit à la formation des complexes ML ($\text{Log}K = 2,6$), ML₂ ($\text{Log}K = 3,6$) et ML₃ ($\text{Log}K = 4,3$), caractérisés par des constantes de complexation [86] inférieures à celles déterminées en milieu polyL₃ ($\text{Log}K_{\text{Pb}}(25^\circ\text{C}) = 4,8$).

Par contre, la complexation des ions Cu(II) dans les films de polyL₃ ($\text{Log}K_{\text{Cu}}(25^\circ\text{C}) = 4,5$) n'est pas favorisée par rapport à ce qui a été observé en phase homogène. En effet, les ions Cu(II) forment avec l'acide malonique, à 25 °C, des complexes CuL et CuL₂, dont les valeurs des constantes de complexation sont respectivement égales à $\text{Log}K(\text{CuL}) = 4,6$ et $\text{Log}K(\text{CuL}_2) = 7,7$ [86].

En résumé, les films de polyL₃ présentent une affinité similaire vis-à-vis des ions Pb(II) et Cu(II), en termes de valeurs des constantes de complexation.

D'autre part, la variation de K en fonction de la température est plus importante pour le cuivre(II) que pour le plomb(II) (tableau III. 10), ce qui se traduit par une enthalpie

d'adsorption plus élevée pour la complexation du cuivre(II) que pour celle du plomb(II). En effet, ΔH_a° (Cu) est de $-29,2$ kJ/mole, alors que ΔH_a° (Pb) est de $-17,2$ kJ/mole sur le domaine de température allant de 20 à 35°C. Les valeurs négatives des enthalpies d'adsorption suggèrent donc un processus d'adsorption exothermique pour les deux métaux et la valeur de ΔH_a° plus élevée pour le cuivre(II) que pour le plomb(II) montre que le processus de complexation est enthalpiquement plus favorable pour la complexation du cuivre(II). En d'autres termes, plus d'énergie est dégagée lors de la complexation de Cu(II) dans le film de polyL₃.

Tableau III. 10 : données thermodynamiques pour la complexation des cations Cu(II) et Pb(II).

Cation métallique	T (°C)	N_{max} /Γ_{mS}	K (L/mol)	Log K	ΔH_a[°] (kJ/mole)	ΔS_a[°](25°C) (J/mole.K)	ΔG_a[°](25°C) (kJ/mole)
Cu (II)	20	0,460	72400	4,86	-29,2	-11,5	-25,5
	25	0,432	33030	4,52			
	30	0,401	29920	4,48			
	35	0,350	14300	4,16			
Pb (II)	20	0,201	73530	4,87	-17,2	34,3	-27,4
	25	0,168	64100	4,81			
	30	0,072	55750	4,75			
	35	0,108	52600	4,72			

De plus, les valeurs du rapport N_{max}/Γ_{mS} sont plus élevées pour le cuivre(II) que le plomb(II), pour les quatre températures étudiées. Cependant, si l'on compare les valeurs des constantes de complexation entre les deux cations métalliques à 25°C, une constante plus élevée est obtenue pour le plomb(II). Ceci peut être expliqué en considérant que le groupe malonate est soit monodate soit bidentate et que le nombre de coordination des cations Pb(II) et Cu(II) est en général différent. Ainsi, il semblerait que la formation de complexe de cuivre(II) implique deux groupes malonate alors que la formation de complexe de plomb(II) en implique quatre. Ceci est en accord avec la valeur plus élevée et

positive de l'entropie d'adsorption du plomb(II) (34,3 J/mole.K) que celle du cuivre(II) (-11,5 J/mole.K), mais aussi avec les rayons ioniques respectifs des cations Pb(II) et Cu(II) ($r(\text{Cu}^{2+}) = 96 \text{ ppm}$ et $r(\text{Pb}^{2+}) = 132 \text{ ppm}$). La complexation du plomb(II) est donc défavorisée entropiquement.

II. 4. d. Conclusion de l'étude thermodynamique de la complexation de cations métalliques dans les films de polyL3

L'étude par électrochimie du phénomène de complexation de cations métalliques au sein d'un film polymérique représente une voie originale pour accéder aux constantes thermodynamiques du processus mis en jeu, notamment lorsque cette étude ne peut pas être menée en solution. La quantité de ligand utilisée est en effet très faible et l'étude peut être menée en milieu aqueux ce qui présente un intérêt certain pour les polymères organiques non soluble dans l'eau.

II. 5. Conclusion

En résumé, le polyL₃ présente de très bonnes propriétés de détection de traces de cations métalliques cuivre(II) et plomb(II) en milieu aqueux. D'autres cations ont pu être détectés et dosés, comme le cadmium(II), le mercure(II) et l'euporium(II), mais avec des seuils de détection trop élevés pour envisager l'analyse de traces. La simplicité et la reproductibilité de la réalisation de ces électrodes modifiées est également un point important. Il est donc possible de réaliser très simplement un matériau d'électrode stable, présentant de bonnes propriétés de détection de traces de cations métalliques en milieu aqueux, ce qui constitue la première étape vers la réalisation d'un capteur électrochimique.

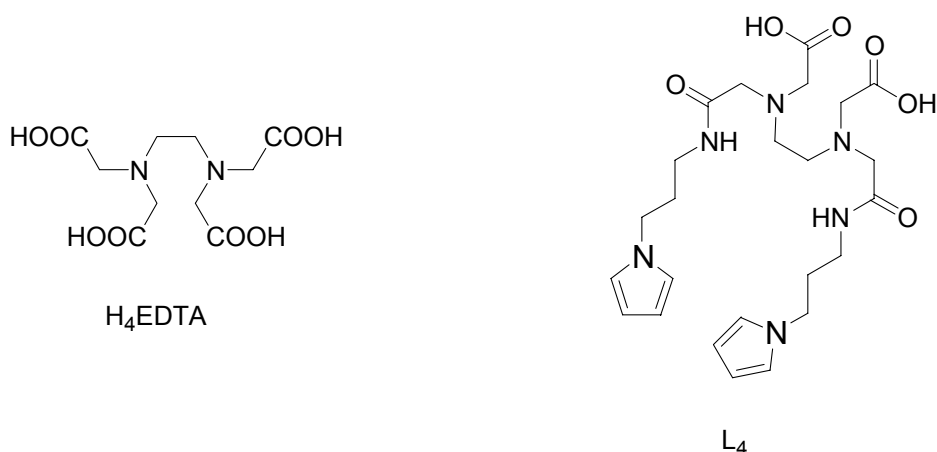
De plus, l'étude thermodynamique montre d'une part que la polymérisation du monomère à motif malonate permet d'accroître de façon spectaculaire les propriétés complexantes de la fonction malonate vis-à-vis des cations Pb(II). Cette augmentation des propriétés complexantes peut s'expliquer par la forte concentration locale en groupes malonate, qui forment un environnement favorable à la complexation de cations. D'autre part, les données thermodynamiques obtenues seront très utiles pour optimiser l'exploitation analytique du système C/polyL₃ pour l'analyse de traces. En effet, en diminuant la température de la cellule de préconcentration, nous pourrions certainement améliorer les limites de détection des cations cuivre(II) et plomb(II). De plus, nous

pouvons expliquer la sélectivité plus favorable aux cations cuivre(II) grâce aux constantes thermodynamiques obtenues. En effet, bien que les constantes de complexation mesurées pour le plomb(II) soient plus élevées que celles obtenues pour le cuivre(II), le processus de complexation est entropiquement plus favorable pour le cuivre(II) que pour le plomb(II).

III. Analyse voltammétrique de cations métalliques avec des électrodes modifiées par des films de poly(pyrrole-"EDTA")

Dans l'objectif de développer des films de polymères pouvant présenter une plus grande sensibilité que le système polyL₃ et une sélectivité différente, nous avons synthétisé le nouveau monomère pyrrolique L₄ du type "pseudo-EDTA", puis étudié les propriétés des films de polymères, obtenus par son électropolymérisation, pour l'analyse voltampérométrique de cations métalliques.

L'EDTA est un ligand bien connu pour ses excellentes propriétés complexantes des cations métalliques et nous avons voulu mettre ses propriétés à profit pour la détection de traces de métaux. Nous avons donc synthétisé le monomère L₄ qui contient un motif semblable à celui de l'EDTA. Ce monomère possède deux fonctions carboxylate positionnées de façon identiques à l'EDTA, deux fonctions amine tertiaire, deux fonctions amide et enfin deux groupements pyrrole permettant son électropolymérisation et le dépôt de films de polymère complexant à la surface d'une électrode. Comme dans le cas de L₃, la modification des électrodes est donc réalisée en une seule étape.



III. 1. Synthèse du monomère pyrrole-"EDTA" L₄

Le monomère L₄ a été obtenu par une attaque nucléophile des protons acides du dianhydride de l'EDTA par deux équivalents de 1-(3-aminepropane-1-yl)pyrrole (figure III. 35). Cette attaque nucléophile par les doublets libres des amines primaires provoque

l'ouverture des deux cycles, conduisant au monomère **L₄** qui possède deux fonctions pyrroliques. Le 1-(3-aminepropane-1-yl)pyrrole a été synthétisé par réduction du 1-(3-cyanopropane-1-yl)pyrrole [87].

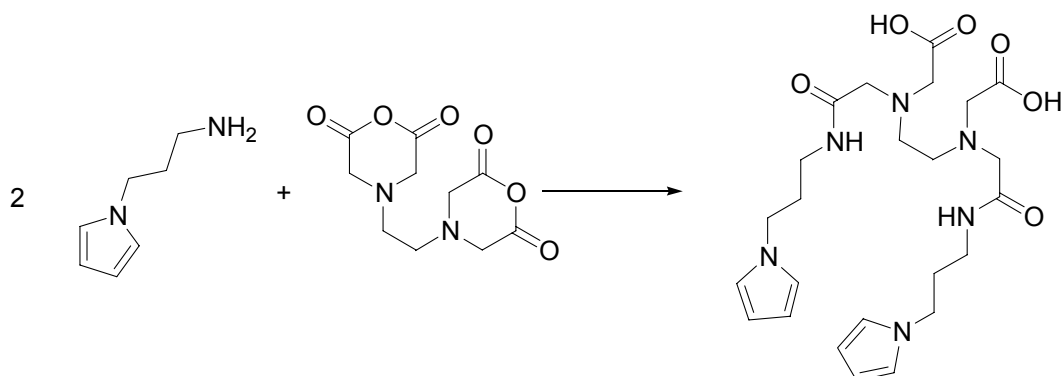


Figure III. 35 : synthèse de **L₄**

III. 2. Etude par électrochimie et spectrométrie de masse de la complexation de cations métalliques par le monomère **L₄**

Cette étude préliminaire du monomère **L₄** en solution nous a permis de mettre en évidence la complexation de cations cibles par ce ligand, de déterminer le potentiel de réduction de chacun des différents complexes de cations métalliques étudiés puis, suite à la décomposition réductrice du complexe, de déterminer le potentiel de redissolution du métal en présence de ce ligand. Pour cela, la réduction des ions métalliques libres, puis en présence du ligand **L₄**, a été étudiée par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux.

De plus, les complexes **L₄-Mⁿ⁺** ont été étudiés par spectrométrie de masse, afin d'obtenir des informations complémentaires sur la stœchiométrie de complexation.

III. 2. a. Caractéristiques électrochimiques en milieu aqueux du plomb(II) et du cuivre(II) en présence de **L₄**

La complexation du plomb(II) par le monomère **L₄** a été suivie par voltammétrie cyclique en solution tampon acétate de pH = 5 (figure III. 36). En absence de **L₄**, les ions Pb(II) sont réduits à un potentiel de -730 mV et la redissolution anodique du plomb métallique adsorbé à la surface de l'électrode se produit à un potentiel de -480 mV.

Lorsque cinq équivalents de monomère L_4 sont ajoutés à cette solution de plomb(II), le potentiel de réduction des ions métalliques devient nettement plus négatif (-1180 mV, $\Delta E_p = -450$ mV) et le potentiel de redissolution anodique est de -515 mV. Les ions Pb(II) libres sont donc fortement complexés par le ligand L_4 . On peut donc s'attendre à de bonnes propriétés de complexation du film de poly L_4 vis-à-vis de ces cations métalliques.

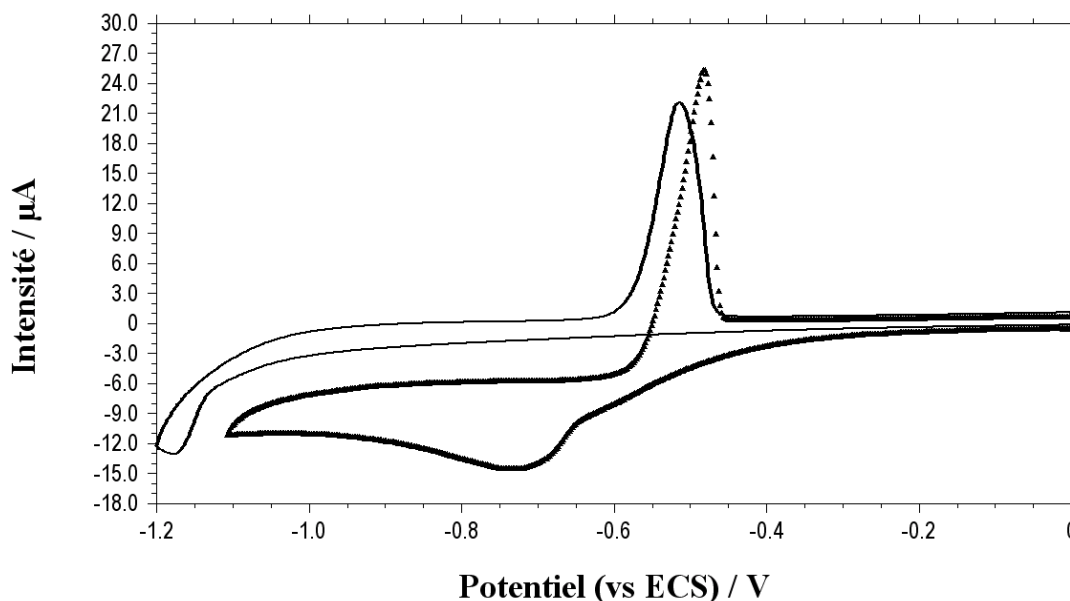


Figure III. 36 : courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux d'une solution de nitrate de plomb(II) en milieu tampon acétate de pH 5, en absence (▲) et en présence (—) de 5 équivalents de L_4 ; $\nu = 50$ mV/s).

De la même façon, la complexation du cuivre(II) par le monomère L_4 a été suivie par voltammétrie cyclique (figure III. 37) en solution tampon acétate de pH = 5. Les ions Cu(II) non complexés par le monomère L_4 sont réduits à un potentiel de -225 mV et la redissolution anodique des atomes de cuivre se produit à un potentiel de 20 mV. Lorsque 5 équivalents de monomère L_4 sont ajoutés, le potentiel cathodique de réduction des ions métalliques devient beaucoup plus négatif (-970 mV) et le potentiel anodique de redissolution est peu affecté (-15 mV). Il est donc beaucoup plus difficile de réduire le complexe de cuivre(II) que le cuivre(II) libre, la différence de potentiel étant de 745 mV. Cette différence de potentiel étant plus élevée que celle obtenue dans le cas du plomb(II), le complexe formé entre le cuivre(II) et L_4 apparaît donc plus stable que celui formé avec le plomb(II).

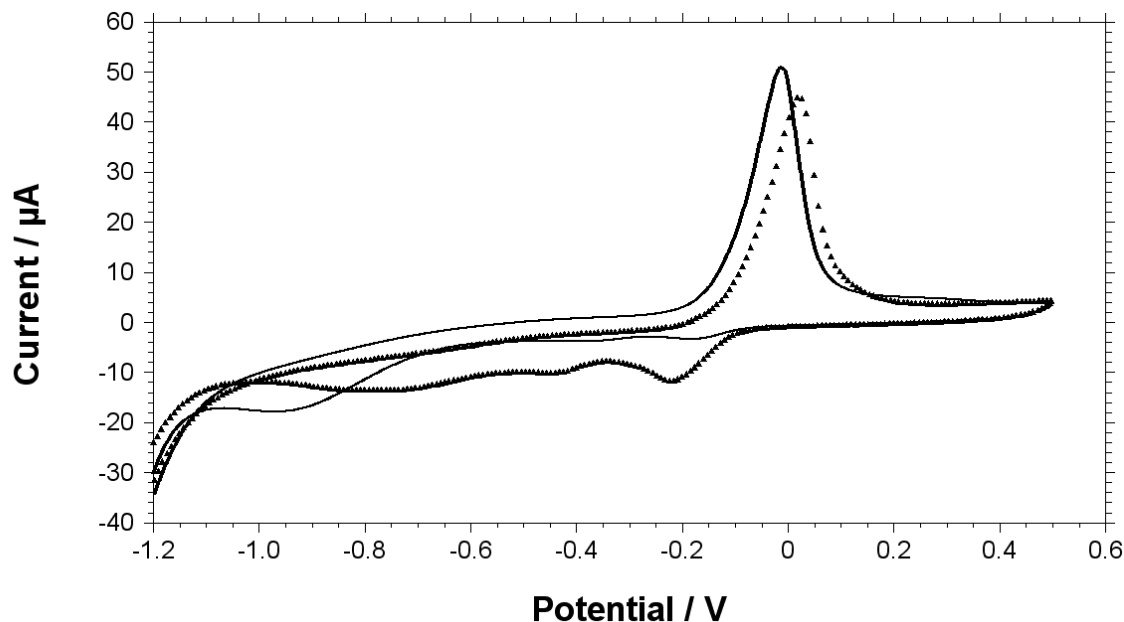


Figure III. 37 : courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux d'une solution de nitrate de cuivre(II) en milieu tampon acétate de pH 5, en absence (▲) et en présence (—) de 5 équivalents de L_4 ($\nu = 50$ mV/s).

III. 2. b. Etude de la complexation de L_4 par spectrométrie de masse

Pour confirmer la formation de complexes $L_4:M^{2+}$ et avoir des informations sur la stœchiométrie des différents complexes formés, des mesures ont été effectuées par spectrométrie de masse électrospray. Les solutions des complexes ont été préparées en mélangeant des solutions équimolaires de L_4 (1 mg/mL) et de nitrate du cation métallique étudié, le solvant d'étude étant constitué d'un mélange acétonitrile-eau. Les spectres obtenus pour les complexes $L_4:Pb$ et $L_4:Cu$ sont représentés sur les figures III. 38 et III. 39. Les complexes de plomb(II) et de cadmium(II) sont détectés en mode négatif et positif. Le complexe de cuivre(II) n'a pas pu être analysé du fait de la précipitation de l'espèce $L_4:Cu$.

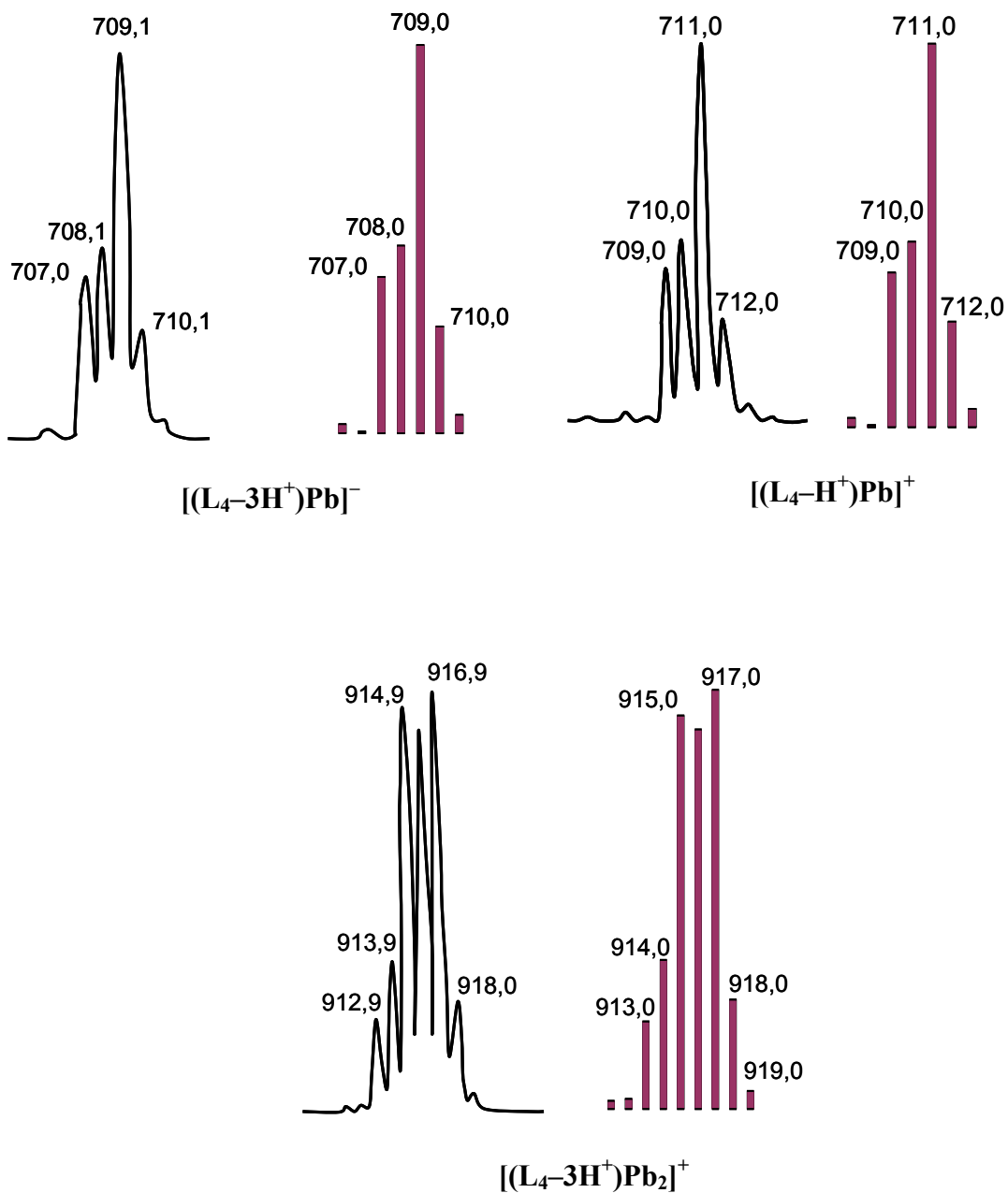
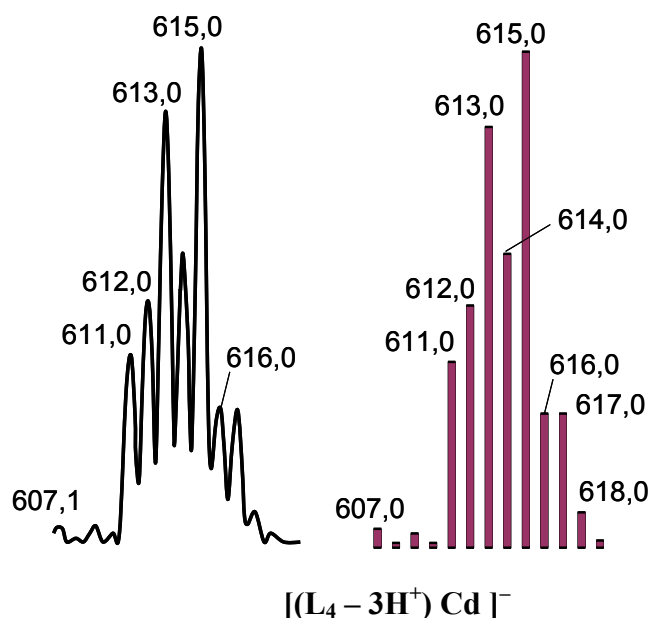


Figure III. 38 : profils isotopiques expérimentaux et calculés des ions $[(L_4-3H^+)Pb]^-$, $[(L_4-H^+)Pb]^+$ et $[(L_4-3H^+)Pb_2]^+$; $c_L/c_M = 1:1$; $c_L = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Les profils isotopiques expérimentaux sont en accord avec les profils isotopiques calculés comme le montrent les figures III. 38 et III. 39. Tous les pics isotopiques sont séparés de 1,0 m/z unité, indiquant une charge absolue de 1 des ions correspondants. De plus, la simulation des profils isotopiques expérimentaux montre clairement que les deux premiers signaux obtenus pour le plomb(II) correspondent aux complexes $[(L_4-3H^+)Pb]^-$ et $[(L_4-H^+)Pb]^+$, c'est-à-dire que la stœchiométrie est de type 1:1 (L:M²⁺). Un deuxième

signal, correspondant au complexe $[(L_4-3H^+)Pb_2]^+$, est observé sur le spectre de masse. Pour cette espèce, le ligand est déprotoné trois fois et le complexe est de stœchiométrie 1:2 ($L:M^{2+}$) (figure III. 38).



**Figure III. 39 : profil isotopique expérimental et calculé de l'ion $[(L_4-3H^+)Cd]^-$;
 $c_L/c_M = 1:1$; $c_L = 1 \times 10^{-3}$ mol/L.**

La simulation du profil isotopique expérimental du complexe de cadmium(II) montre clairement que les signaux obtenus correspondent au complexe $[(L_4-3H^+)Cd]^-$, c'est-à-dire que la stœchiométrie est 1:1 ($L:M^{2+}$), le monomère L_4 étant déprotoné trois fois (figure III. 39).

Dans ces conditions expérimentales, le ligand L_4 forme donc préférentiellement des complexes mononucléaires avec le cadmium(II) et des complexes mononucléaires et binucléaires avec le plomb(II) (tableau III. 11).

Tableau III. 11 : comparaison des valeurs expérimentales et calculées des masses molaires des complexes de type ML_4 .

Complexe	Masse molaire expérimentale	Masse molaire calculée
$[(L_4-3H^+)Pb]^-$	709,07	708,76
$[(L_4-H^+)Pb]^+$	711,0	710,77
$[(L_4-3H^+)Pb_2]^+$	915,9	915,96
$[(L_4-3H^+)Cd]^-$	613,98	613,97

III. 2. c. Conclusion

Ces études en solution nous ont donc permis de mettre en évidence et de préciser le processus de complexation des cations Pb(II), Cu(II) et Cd(II) par le monomère L_4 . Les résultats obtenus en solution par électrochimie nous permettent aussi d'avoir une idée du potentiel de réduction à appliquer lors de la réduction des cations métalliques qui seront collectés au sein du film de polymère et du potentiel qu'il faudra appliquer pour la décomposition réductrice des complexes formés dans le poly L_4 .

III. 3. Synthèse et complexation des films de poly L_4

III. 3. a. Conditions d'électropolymérisation du monomère L_4

Les courbes de voltammétrie cyclique tracées pour le ligand L_4 en milieu acétonitrile 0,1 mol/L en TBAP montrent une vague d'oxydation du pyrrole anormalement faible. L'électropolymérisation de L_4 est totalement inefficace dans ces conditions expérimentales, le courant d'oxydation chutant très rapidement à zéro en raison d'une passivation de l'électrode. Des phénomènes similaires d'inhibition ont déjà été observés dans le cas de la polymérisation de ligands pyridine [88] et 2,2'-bipyridine [89] substitués par le pyrrole, ainsi que lors polymérisation du pyrrole en présence de pyridine [90]. Ce phénomène s'explique par la déprotonation du radical cation du pyrrole par les fonctions basiques, réaction qui concurrence le couplage de ces radicaux et le processus normal de polymérisation. Dans le cas de L_4 , l'inhibition de la polymérisation est probablement due à la présence de deux fonctions amine dans le monomère.

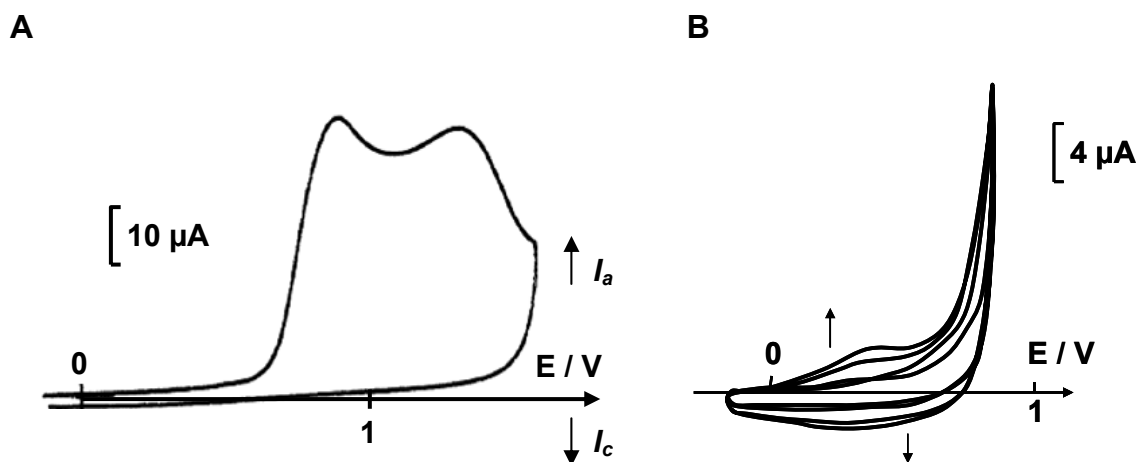


Figure III. 40 : courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (3 mm de diamètre) à $v = 0,1$ V/s dans $CH_3CN + 0,1$ mol/L TBAP : (A) monomère L_4 (3×10^{-3} mol/L,) + 2 équivalents de $HClO_4$; (B) électropolymérisation de L_4 par cyclage entre $-0,5$ et $0,9$ V (4 cycles consécutifs) ; E/V vs $Ag/10^{-2}$ mol/L Ag^+ .

Par contre, une vague d'oxydation d'intensité plus importante est observée ($E_p \approx 0,9$ V) après addition de deux équivalents d'acide perchlorique (figure III.40 (A)). Dans ces conditions, les deux fonctions amines sont protonées et l'électropolymérisation du monomère L_4 est efficace, comme le montre la croissance progressive d'un signal rédox correspondant à l'électroactivité d'un film de polypyrrole qui se dépose sur l'électrode suite à des balayages répétitifs jusqu'à 0,9 V (figure III.40 (B)).

D'une façon générale, les films de poly L_4 ont été obtenus par oxydation à potentiel imposé (0,9 V/(Ag⁺/Ag)) sur électrode de carbone vitreux, en milieu acétonitrile + TBAP 0,1 mol/L contenant le monomère L_4 à une concentration de 3×10^{-3} mol/L et 2 équivalents d'acide perchlorique. De la même façon que pour le monomère L_3 , plusieurs épaisseurs de film ont été obtenues selon la charge d'électropolymérisation utilisée. La concentration surfacique des films a été déterminée à partir de la charge mesurée par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage ($v = 2$ mV/s), sous le pic d'oxydation du film de poly L_4 (figure III. 41).

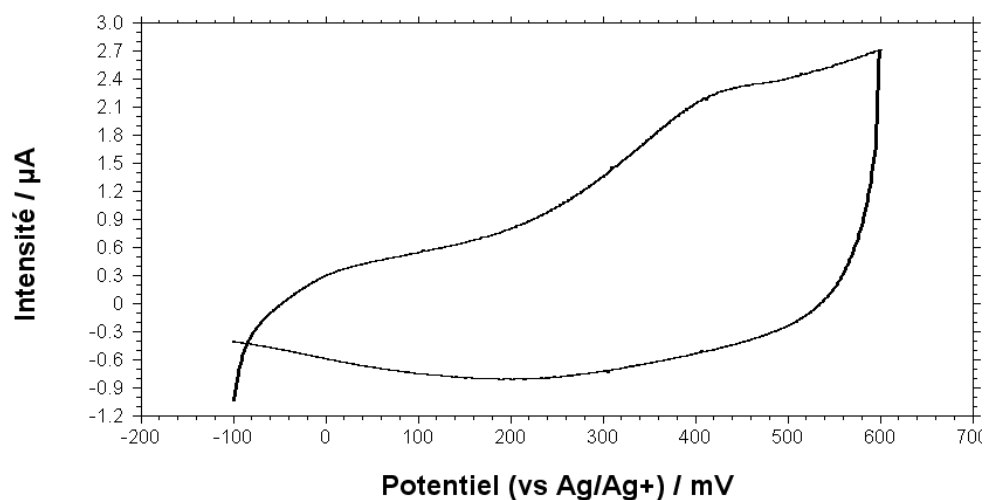


Figure III. 41 : courbe de voltammétrie cyclique tracée à faible vitesse de balayage ($v = 2$ mV/s) pour mesurer la charge sous le pic d'oxydation d'un film de poly L_4 ;

L'électroactivité du polypyrrole est ensuite détruite par cyclage (5 cycles de $-0,2$ V à $+0,85$ V/ECS) dans un tampon acétate de pH 5, afin d'obtenir un film polymérique ne présentant aucune activité rédox dans la zone étudiée (figure III. 42).

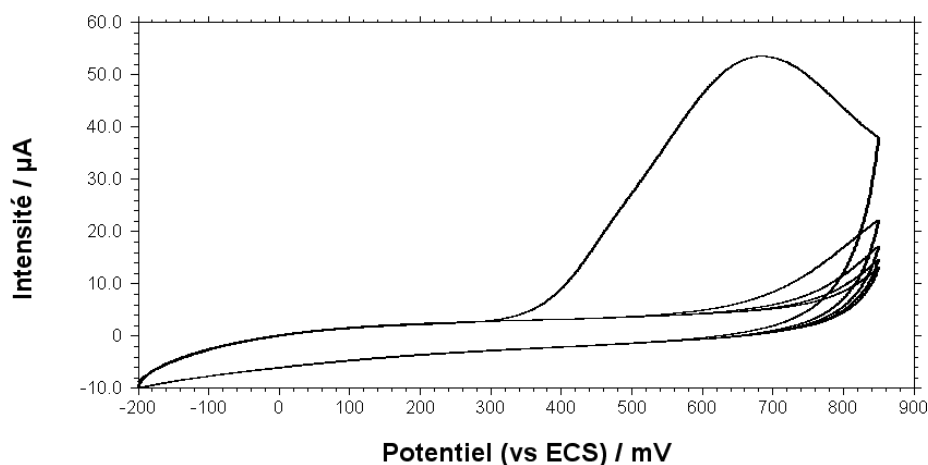


Figure III. 42 : destruction de l'électroactivité d'un film de polyL₄ par voltammétrie cyclique dans un tampon acétate de pH 5 (5 cycles à 50 mV/s).

III. 3. b. Optimisation des conditions d'analyse de cations métalliques par des films de polyL₄

L'étude préliminaire des propriétés analytiques du système C/polyL₄ vis-à-vis de divers cations métalliques a été effectuée dans les mêmes conditions que pour les électrodes C/polyL₃ précédemment étudiées. L'objectif était de déterminer dans un premier temps quels cations métalliques étaient détectables par les films de polyL₄, puis d'optimiser les conditions d'étude de ce système en se basant sur les réponses électrochimiques obtenues après accumulation d'un cation cible. L'analyse électrochimique a été réalisée par voltammétrie à balayage carré, avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour l'étude du système polyL₃. La régénération des électrodes modifiées a également été effectuée par trempage dans une solution d'ETDA à 10⁻³ mol/L pendant quelques minutes, ce processus ne modifiant pas les propriétés de complexation des électrodes modifiées.

Deux cations métalliques ont pu être détectés par le système C/polyL₄ : le cuivre(II) et le plomb(II). Pour optimiser notre système, nous avons choisi d'étudier principalement ce cation.

Il faut noter qu'aucune réponse analysable n'a pu être obtenue avec les ions cadmium(II), mercure(II) et europium(III).

III. 3. b. i. Influence du pH sur la réponse voltammétrique des films de polyL₄ en présence de Pb(II)

Le pH est un paramètre important à prendre en compte, puisque le contrôle des propriétés acido-basique des fonctions complexantes va fortement influencer la complexation et l'accumulation des cations métalliques dans les films de polyL₄.

L'étude en fonction du pH des propriétés de complexation des films de polyL₄ vis-à-vis des ions Pb(II) a été menée en milieu tampon acétate, sur une gamme de pH de 4,4 à 5,6. Une préconcentration de 10 min a été effectuée sous agitation dans des solutions de plomb(II) de concentration 10⁻⁵ mol/L, maintenue à 25 °C. Après réduction des cations complexés, la redissolution anodique du métal a été étudiée par voltammétrie à balayage carré. Comme le montre l'histogramme de la figure III. 43, la meilleure réponse ampérométrique a été obtenue après accumulation des cations métalliques dans une solution de pH = 5.

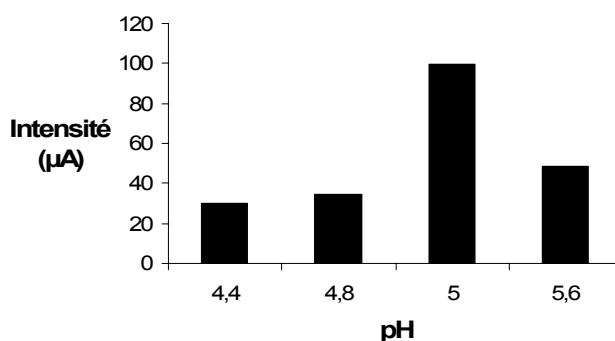


Figure III. 43 : intensité du pic de redissolution anodique du plomb (voltammétrie à balayage carré), après 10 min d'accumulation dans des solutions de plomb(II) de concentration 10⁻⁵ mol/L en tampon acétate de pH = 4,4 à 5,6 puis réduction à -1,1 V pendant 40 s.

III. 3. b. ii. Influence du potentiel de réduction sur la réponse voltammétrique des films de polyL₄ en présence de Pb(II)

Le potentiel de réduction appliqué après l'étape d'accumulation des cations métalliques dans le film de polyL₄ a une très grande importance pour la détection du plomb(II) à faible concentration. En effet, comme le montre la figure III. 44, après préconcentration pendant 10 min dans une solution de Pb(II) (5×10⁻⁶ mol/L, pH = 5, 25°C), le pic de redissolution anodique du plomb est quasiment inexistant lorsque la réduction a été effectuée à -0,9 V/ECS, alors que son intensité devient importante ($I_p = 24$

μA) lorsque le potentiel de réduction appliqué est de $-1,2 \text{ V/ECS}$. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque l'étude menée en solution a montré (voir le paragraphe III. 2. a) que le complexe formé entre le plomb(II) et L_4 se réduit à un potentiel proche de $-1,2 \text{ V/ECS}$.

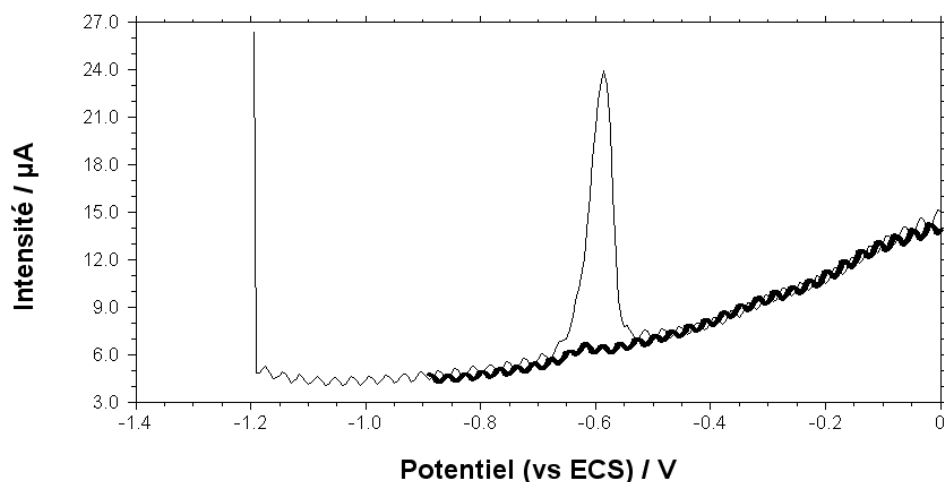


Figure III. 44 : courbes de voltammétrie à balayage carré obtenues avec une électrode C/poly L_4 , après accumulation de 10 min dans une solution de Pb(II) à $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (tampon acétate de pH 5) et réduction pendant 40 s à $-0,9$ (—) et $-1,2 \text{ V/ECS}$ (---).

Par contre, comme nous l'avons également vu dans le paragraphe III. 2, le complexe formé entre les ions Cu(II) et L_4 est plus facilement réductible ($-0,9 \text{ V/ECS}$) que le complexe de plomb en milieu tampon acétate. Le même comportement a été observé en phase hétérogène et la réduction des ions Cu(II) complexés dans les films de poly L_4 a pu être efficacement réalisée par réduction à $-0,9 \text{ V/ECS}$.

Comme dans le cas des électrodes modifiées C/poly L_3 , un temps de réduction de 40 secondes est apparu suffisant pour réduire les cations métalliques complexés dans les films de poly L_4 .

Les réponses obtenues par voltammétrie à balayage carré, après une préconcentration de 10 minutes dans des solutions des deux ions cibles Pb^{2+} et Cu^{2+} , en milieu tamponné acétate de pH = 5 et à 25°C , puis réduction pendant 40 secondes à un potentiel de $-0,9 \text{ V/ECS}$ pour le cuivre(II) et de $-1,2 \text{ V/ECS}$ pour le plomb(II), sont représentées sur la figure III. 45.

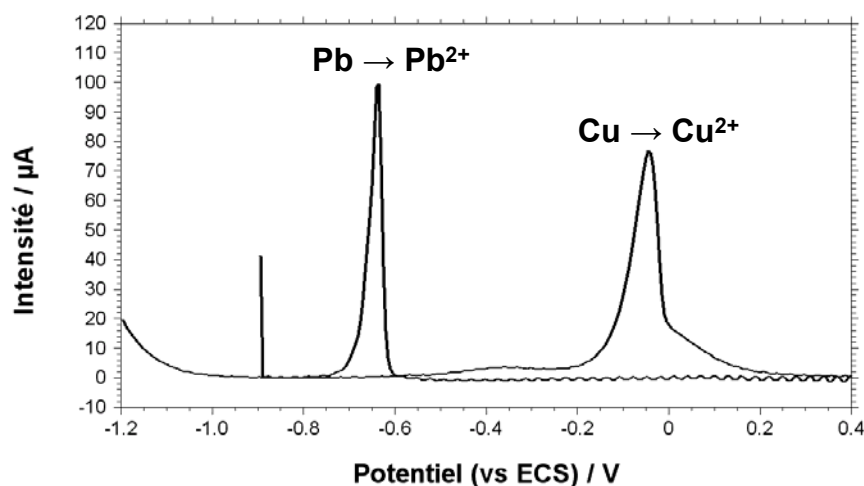


Figure III. 45 : courbes de redissolution anodique obtenues avec une électrode C/polyL₄ ($\Gamma = 5 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en tampon acétate (pH 5), après 10 min de préconcentration dans des solutions 10⁻⁵ mol/L de Pb²⁺ et de Cu²⁺, puis réduction à -0,9V/ECS (Cu²⁺) et -1,2 V/ECS (Pb²⁺)

La figure II. 45 montre également que les potentiels de dissolution anodique sont de -0,56 V/ECS pour le plomb(0) et -0,09 V/ECS pour le cuivre(0). Par comparaison avec le système C/polyL₃, il est plus difficile de réduire les cations plomb(II) lorsqu'ils sont complexés par le film de polyL₄. Les résultats comparatifs obtenus pour la réduction et la dissolution du cuivre et du plomb incorporés dans les films de polyL₃ et de polyL₄ sont résumés dans le tableau III. 12.

Tableau III. 12 : potentiels (V vs ECS) d'oxydation et de réduction des éléments cuivre et plomb incorporés dans les électrodes C/polyL₃ et C/polyL₄

	Potentiel de réduction		Potentiel d'oxydation	
	Cu(II)	Pb(II)	Cu(0)	Pb(0)
Système C/poly(L ₃)	-0,9	-0,9	-0,10	-0,62
Système C/poly(L ₄)	-0,9	-1,1	-0,09	-0,64

Finalement, dans les meilleures conditions, avec un temps de préconcentration de 10 min, la meilleure limite de détection obtenue pour les ions Pb(II) a été 5×10⁻⁶ mol/L avec une électrode modifiée par un film de polyL₄ de $\Gamma = 1,8 \times 10^{-7}$ mole/cm². Pour les ions Cu(II) la limite de détection se situe aussi à 5×10⁻⁶ mol/L, mais avec une électrode modifiée de concentration surfacique plus faible ($\Gamma = 7 \times 10^{-8}$ mole/cm²).

III. 3. b. iii. Influence du temps de préconcentration et de l'épaisseur des films de polyL₄ sur complexation compétitive des ions Pb(II) et Cu(II)

Cette étude a été réalisée en utilisant deux films de polyL₄ d'épaisseurs différentes, préparés en utilisant des charges de polymérisation de 0,5 mC (électrode A) et 1 mC (électrode B). La détermination (à partir de l'intégration du signal rédox du polypyrrole) des concentrations surfaciques apparentes pour ces deux électrodes a donné les valeurs suivantes : $\Gamma_A = 3,1 \times 10^{-8}$ mol/cm² et $\Gamma_B = 5,1 \times 10^{-8}$ mole/cm².

Ces deux électrodes ont été étudiées vis-à-vis de la complexation compétitive des ions Pb²⁺ et Cu²⁺ en fonction du temps. La préconcentration des ions métalliques a été réalisée dans une solution équimolaire de nitrate de plomb(II) et cuivre(II) en milieu tamponné acétate de pH = 5, chaque métal étant à la concentration 10⁻⁵ mol/L. Cette étape de préconcentration a été réalisée dans une gamme de temps variant de 1 minute à 20 minutes. La quantité de cations complexés a ensuite été déterminée par réduction-dissolution anodique, en utilisant comme technique la voltammétrie à balayage carré. Les électrodes ont été régénérées après chaque mesure, par décomplexation dans une solution d'EDTA à 10⁻³ mol/L pendant quelques minutes. Les résultats sont représentés dans la figure III. 46.

La première observation qu'on peut faire est que, comme on pouvait s'y attendre, la complexation des cations métalliques est d'autant plus rapide que le film de polyL₄ est plus fin. Seul le plomb est détecté aux temps courts, comme le montre en particulier la figure III.46 (B). En d'autres termes, la complexation du plomb est cinétiquement favorisée. Elle est maximale pour un temps de préconcentration de 2 min avec le film le plus fin (figure III.46 (A)) et de 7 min pour le film de polymère le plus épais (figure III.46 (B)). D'autre part, une augmentation de l'épaisseur du film de polymère permet d'augmenter la sensibilité du système vis-à-vis du plomb. En effet, l'intensité du pic de dissolution anodique est de 6 μ A pour l'électrode A ($\Gamma_A = 3,1 \times 10^{-8}$ mole/cm²) et de 25 μ A pour l'électrode B ($\Gamma_B = 5,1 \times 10^{-8}$ mole/cm²).

Pour des temps de préconcentration plus longs la complexation des ions cuivre devient majoritaire, ce qui indique que les films de polyL₄ complexent plus fortement les ions Cu(II) que les ions Pb(II). La complexation des cations Cu²⁺ dans les films de polyL₄ est donc thermodynamiquement favorisée. Cependant, les performances des électrodes C/polyL₄ vis-à-vis de l'analyse du cuivre ne sont pas améliorées par une augmentation de l'épaisseur du film de polymère, le courant de dissolution anodique étant sensiblement le même (70 μ A) avec les deux électrodes étudiées. L'augmentation de l'épaisseur du polymère a plutôt un effet négatif pour l'analyse du cuivre, puisqu'il est nécessaire d'utiliser

un temps de préconcentration nettement plus long (15 min, contre 5 min pour le film le plus fin) pour atteindre une complexation optimale de ce métal.

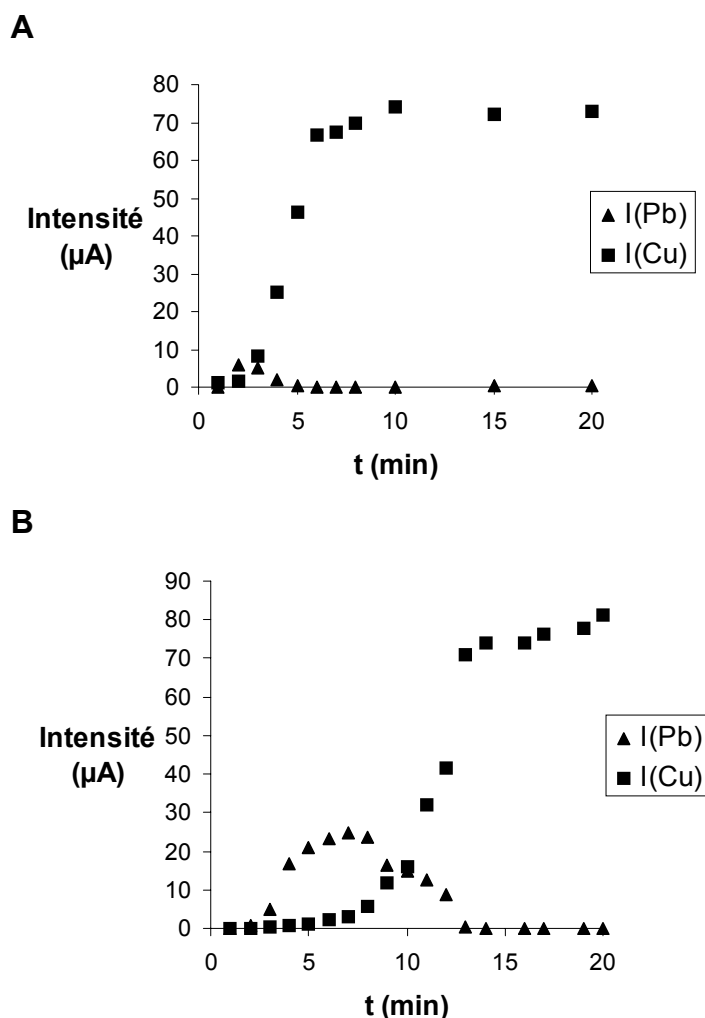


Figure III. 46 : intensité des pics de redissolution anodique obtenus pour des électrodes C/polyL₄ ($\Gamma_A = 3,1 \times 10^{-8}$ mole/cm², $\Gamma_B = 5,1 \times 10^{-8}$ mole/cm²) en fonction du temps de préconcentration en solution équimolaire (10^{-5} mol/L) de nitrate de plomb(II) et de cuivre(II), en milieu tampon acétate pH 5.

Cette étude montre que le système C/polyL₄ présente une certaine sélectivité en fonction de l'épaisseur des films et du temps d'accumulation des cations métalliques. Dans le cas de l'analyse d'un mélange d'ions Pb(II) et Cu(II), pour un temps d'accumulation court et avec des films épais, le système est sélectif aux ions plomb(II). Par contre, avec des films de polymère fins et des temps d'accumulation plus longs, le système est sélectif aux ions cuivre(II).

VI. Conclusion et perspectives

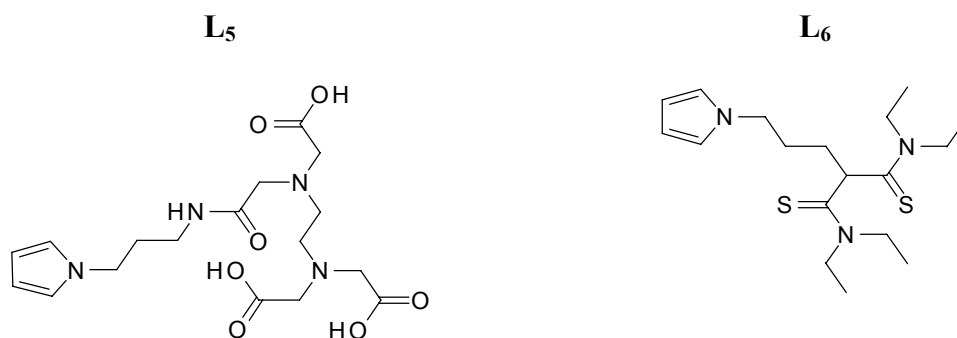
Cette étude concernait l'élaboration de dispositifs électroanalytiques pour la détection et le dosage électrochimique de cations métalliques. Elle a confirmé l'intérêt des électrodes modifiées par des films polymériques aux propriétés complexantes pour le développement de systèmes sensibles et sélectifs pour l'analyse de traces de métaux, par préconcentration par complexation suivie d'une redissolution anodique.

L'étude du polymère de type polypyrrole-acide malonique (système C/polyL₃) a mis en évidence ses bonnes capacités de détection et de dosage des cations métalliques à l'état de traces. Avec ce système, les limites basses de détection sont de 5×10^{-10} mol/L pour Pb(II) et 5×10^{-9} mol/L pour Cu(II), la sélectivité étant en faveur de Cu(II) vis-à-vis de Pb(II) et Cd(II). Des courbes de calibration linéaires ont été obtenues dans de larges gammes de concentration (10^{-8} à 10^{-6} mol/L pour le plomb, par exemple). Il faut également souligner que les électrodes sont régénérables par simple décomplexation chimique, sans perte notable de sensibilité. Un aspect important de ces systèmes est que l'élaboration de ces électrodes modifiées est simple (réalisée en une seule étape) et reproductible. Enfin, l'analyse du cuivre dans un échantillon d'eau potable a démontré que ce système pourrait être appliqué pour développer de véritables dispositifs électroanalytiques.

Dans la continuité des résultats précédents, nous avons également étudié un matériau d'électrode dérivé de l'EDTA, le système C/polyL₄. Notre objectif était de mettre à profit la grande affinité de l'EDTA vis-à-vis des cations métalliques. Nous avons en particulier pu montrer que la sélectivité de ce système pouvait être modulable en fonction de l'épaisseur du film polymérique et du temps de préconcentration des cations métalliques. Cependant, les limites de détection obtenues avec ce polymère sont nettement moins bonnes que celles obtenues avec le système C/polyL₃.

La suite logique de cette étude devrait être le développement de matériaux moléculaires d'électrode caractérisés par une meilleure sélectivité et une plus grande sensibilité vis-à-vis de cations métalliques cibles, en particulier des métaux lourds. Cette étude ayant montré tout l'intérêt de la synthèse de tels matériaux par électropolymérisation de monomères pyrroliques (simplicité, rapidité et reproductibilité de leur élaboration, stabilité des électrodes modifiées), on peut donc envisager le développement et l'étude

d'autres systèmes du type polypyrrole fonctionnalisés par des groupes complexants. Par exemple, deux monomères devraient permettre d'obtenir des matériaux d'électrodes complexants a priori intéressants. Le monomère pyrrole-EDTA **L**₅, qui ne possède qu'un seul groupe pyrrole, devrait conduire à des films de polymère moins réticulés (plus perméables) et plus complexants que le poly**L**₄. Le monomère pyrrole **L**₆, qui contient une fonction dithiomalonamide, devrait conduire à des films de polymères présentant une bonne sélectivité vis-à-vis des cations mous comme le mercure(II) et le plomb(II).



Références du chapitre III

1. F. R. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes.*, Dunod, Paris, (2000).
2. M.-L. Tercier, J. Buffle et F. Graziottin, *A novel voltammetric in situ profiling system for continuous real-time monitoring of trace elements in natural waters.* *Electroanalysis*, **10** (1998) 355-63.
3. J. Wang, *Recent advances in stripping analysis.* *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **337** (1990) 508-11.
4. J. Wang, *Decentralized electrochemical monitoring of trace metals: from disposable strips to remote electrodes. Plenary lecture.* *Analyst*, **119** (1994) 763-6.
5. Z. Galus, dans *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. P. T. Kissinger, and Heineman, W. R., Marcel Dekker, New York, (1984).
6. A. Economou et P. R. Fielden, *Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis.* *Analyst*, **128** (2003) 205-12.
7. K. C. Honeychurch, D. M. Hawkins, J. P. Hart et D. C. Cowell, *Voltammetric behavior and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode.* *Talanta*, **57** (2002) 565-74.
8. M. A. Baldo, C. Bragato, G. A. Mazzocchin et S. Daniele, *Lead and copper deposition from dilute solutions onto carbon disk microelectrodes. Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry.* *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3413-22.
9. A. Mylonakis, A. Economou, P. R. Fielden, N. J. Goddard et A. Voulgaropoulos, *A study of the determination of Cu(II) by anodic stripping voltammetry on a novel Nylon/Carbon fiber electrode.* *Electroanalysis*, **16** (2004) 524-31.
10. J. Wang, N. Foster, S. Armalis, D. Larson, A. Zirino et K. Olsen, *Remote stripping electrode for in situ monitoring of labile copper in the marine environment.* *Anal. Chim. Acta*, **310** (1995) 223-31.
11. M. A. Nolan et S. P. Kounaves, *Microfabricated array of iridium microdisks as a substrate for direct determination of Cu²⁺ or Hg²⁺ using square-wave anodic stripping voltammetry.* *Anal. Chem.*, **71** (1999) 3567-73.
12. J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias et B. Ogorevc, *Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry.* *Anal. Chem.*, **72** (2000) 3218-22.
13. Y.-C. Tsai, B. A. Coles, K. Holt, J. S. Foord, F. Marken et R. G. Compton, *Microwave-enhanced anodic stripping detection of lead in a river sediment sample. A mercury-free procedure employing a boron-doped diamond electrode.* *Electroanalysis*, **13** (2001) 831-35.

14. I. Palchetti, A. Cagnini, M. Mascini et A. P. F. Turner, *Characterization of screen-printed electrodes for detection of heavy metals*. Mikrochim. Acta, **131** (1999) 65-73.
15. S. H. Tan et S. P. Kounaves, *Determination of selenium(IV) at a microfabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry*. Electroanalysis, **10** (1998) 364-68.
16. J. L. Anderson, L. A. Coury, Jr. et J. Leddy, *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Anal. Chem. , **70** (1998) 519-89.
17. R. F. Lane et A. T. Hubbard, *Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents*. J. Phys. Chem., **77** (1973) 1401-10.
18. R. W. Murray, *Chemically modified electrodes*. Electroanal. Chem., **13** (1984) 191-368.
19. M. Kaneko et D. Woehrle, *Polymer-coated electrodes: new materials for science and industry*. Adv. Polym. Sci., **84** (1988) 141-228.
20. H. O. Finklea, *Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes*. Electroanal. Chem., **19** (1996) 109-335.
21. A. J. Downard, *Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes*. Electroanalysis, **12** (2000) 1085-96.
22. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*. (1985).
23. R. N. Adams, *Carbon paste electrodes*. Anal. Chem., **30** (1958) 1576.
24. K. Ravichandran et R. P. Baldwin, *Phenylenediamine-containing chemically modified carbon paste electrodes as catalytic voltammetric sensors*. Anal. Chem. , **55** (1983) 1586-91.
25. T. Kuwana et W. G. French, *Electrooxidation or reduction of organic compounds in aqueous solutions by using carbon paste electrode*. Anal. Chem., **36** (1964) 241-2.
26. R. G. Nuzzo et D. L. Allara, *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces*. J. Am. Chem. Soc., **105** (1983) 4481-3.
27. D. Mandler et I. Turyan, *Applications of self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry*. Electroanalysis, **8** (1996) 207-13.
28. A. E. Kaifer, *Electrodes derivatized with mono- and multilayer assemblies containing preformed binding sites*. Prog. Colloid. Polym.Sci., **103** (1997) 193-200.
29. A. E. Kaifer, *Functionalized self-assembled monolayers containing preformed binding sites*. Isr. J. Chem., **36** (1997) 389-97.
30. A. Walcarius, *Analytical applications of silica-modified electrodes. A comprehensive review*. Electroanalysis, **10** (1998) 1217-35.

31. L. M. Goldenberg, M. R. Bryce et M. C. Petty, *Chemosensor devices: voltammetric molecular recognition at solid interfaces*. *J. Mat. Chem.*, **9** (1999) 1957-74.
32. A. Deronzier et J.-C. Moutet, *Functionalized polypyrroles as versatile molecular materials for electrode modification. A review*. *Current Topics in Electrochemistry*, **3** (1994) 159-200.
33. A. Deronzier et J.-C. Moutet, *Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications*. *Coord. Chem. Rev.*, **147** (1996) 339-71.
34. G. G. Wallace, *Monitoring our chemical environment through the "i's" of conducting polymer sensors*. *Chem. Austr.*, **62** (1995) 16-18.
35. J. Wang et T. Martinez, *Accumulation and voltammetric measurement of silver at zeolite-containing carbon-paste electrodes*. *Anal. Chim. Acta*, **207** (1988) 95-102.
36. A. Walcarius, *Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry*. *Anal. Chim. Acta*, **384** (1999) 1-16.
37. P. K. Ghosh et A. J. Bard, *Clay-modified electrodes*. *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5691-3.
38. T. Wielgos et A. Fitch, *A clay-modified electrode for ion-exchange voltammetry*. *Electroanalysis*, **2** (1990) 449-54.
39. Z. Navratilova et P. Kula, *Clay modified electrodes: present applications and prospects*. *Electroanalysis*, **15** (2003) 837-46.
40. N. Oyama et F. C. Anson, *Factors affecting the electrochemical responses of metal complexes at pyrolytic graphite electrodes coated with films of poly(4-vinylpyridine)*. *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 640-7.
41. J. Wang, Z. Taha et N. Naser, *Electroanalysis at modified carbon-paste electrodes containing natural ionic polysaccharides*. *Talanta*, **38** (1991) 81-8.
42. P. Hernandez, E. Alda et L. Hernandez, *Determination of mercury(II) using a modified electrode with zeolite*. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, **327** (1987) 676-8.
43. K. Kalcher, *Voltammetry of hexacyanoferrates using a chemically modified carbon-paste electrode*. *Analyst*, **111** (1986) 625-30.
44. L. Hernandez, J. M. Melguizo, M. H. Blanco et P. Hernandez, *Determination of cadmium(II) with a carbon paste electrode modified with an ion-exchange resin*. *Analyst*, **114** (1989) 397-9.
45. P. Ugo, L. M. Moretto, S. Bellomi, V. P. Menon et C. R. Martin, *Ion-Exchange Voltammetry at Polymer Film-Coated Nanoelectrode Ensembles*. *Anal. Chem.*, **68** (1996) 4160-65.
46. D. W. Arrigan, *Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes*. *Analyst*, **119** (1994) 1953-66.

47. G. T. Cheek et R. F. Nelson, *Applications of chemically modified electrodes to analysis of metal ions*. Anal. Lett., **A11** (1978) 393-402.
48. S. V. Prabhu, R. P. Baldwin et L. Kryger, *Chemical preconcentration and determination of copper at a chemically modified carbon-paste electrode containing 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline*. Anal. Chem. , **59** (1987) 1074-8.
49. K. K. Kasem et H. D. Abruna, *Electroanalysis with modified carbon paste electrodes. Coordination trends, selectivity and sensitivity*. J. Electroanal. Chem., **242** (1988) 87-95.
50. B. Greene et D. W. Darnall, *Temperature dependence of metal ion sorption by Spirulina*. Biorecovery, **1** (1988) 27-41.
51. P. M. Nelis et D. W. Darnall, *A new technology for wastewater treatment using immobilized algae*. Proceedings of the AESF Annual Technical Conference, **75th** (1988) 9.
52. J. Gardea-Torresdey, D. Darnall et J. Wang, *Bioaccumulation and voltammetric behavior of gold at alga-containing carbon paste electrodes*. J. Electroanal. Chem., **252** (1988) 197-208.
53. J. Gardea-Torresdey, D. Darnall et J. Wang, *Bioaccumulation and measurement of copper at an alga-modified carbon paste electrode*. Anal. Chem. , **60** (1988) 72-6.
54. D. W. Darnall, B. Greene et J. Gardea-Torresdey, *Gold binding to algae*. Biohydrometall., Proc. Int. Symp., (1988) 487-98.
55. I. Turyan et D. Mandler, *Self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry: Application of *w*-mercaptocarboxylic acid monolayers for electrochemical determination of ultralow levels of cadmium(II)*. Anal. Chem. , **66** (1994) 58-63.
56. S. Steinberg et I. Rubinstein, *Ion-selective monolayer membranes based upon self-assembling tetradentate ligand monolayers on gold electrodes. 3. Application as selective ion sensors*. Langmuir, **8** (1992) 1183-7.
57. W. Yang, D. Jaramillo, J. J. Gooding, D. B. Hibbert, R. Zhang, G. D. Willett et K. J. Fisher, *Sub-ppt detection limits for copper ions with Gly-Gly-His modified electrodes*. Chem. Commun., (2001) 1982-83.
58. P. R. Moses, L. Wier et R. W. Murray, *Chemically modified tin oxide electrode*. Anal. Chem. , **47** (1975) 1882-6.
59. P. R. Moses et R. W. Murray, *Chemically modified electrodes. 3. Tin dioxide and titanium dioxide electrodes bearing an electroactive reagent*. J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 7435-6.
60. J. R. Lenhard et R. W. Murray, *Chemically modified electrodes. Part VII. Covalent bonding of a reversible electrode reactant to platinum electrodes using an organosilane reagent*. J. Electroanal. Chem., **78** (1977) 195-201.

74. J.-C. Moutet et A. Zouaoui, *Poly[3-(pyrrol-1-yl)propylmalonic acid]: synthesis, ion-exchange properties and complexation of copper cations*. *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4035-41.
75. J. E. Huheey, E. A. Keiter et R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity*. HarperCollins College Publishers, New York, (1993).
76. M. Etienne, J. Bessiere et A. Walcarius, *Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica*. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **76** (2001) 531-38.
77. I. Turyan, M. Atiya et D. Mandler, *Comparing different approaches for assembling selective electrodes for heavy metals*. *Electroanalysis*, **13** (2001) 653-59.
78. W. Yang, J. J. Gooding et D. B. Hibbert, *Redox voltammetry of sub-parts per billion levels of Cu²⁺ at polyaspartate-modified gold electrodes*. *Analyst*, **126** (2001) 1573-77.
79. B. Michaux, *Généralités dans Microcapteurs chimiques et biologiques*. P. Fabry et J. Fouletier, Lavoisier, Paris, (2003).
80. P. Fabry et J. C. Moutet, *Sensibilité et sélectivité des capteurs électrochimiques dans Microcapteurs chimiques et biologiques*. P. Fabry et J. Fouletier, Lavoisier, Paris, (2003).
81. E. A. Osipova, V. E. Sladkov, A. I. Kamenev, V. M. Shkinev et K. E. Geckeler, *Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membrane filtration*. *Anal. Chim. Acta*, **404** (2000) 231-40.
82. J. Wang, *Selectivity coefficients for amperometric sensors*. *Talanta*, **41** (1994) 857-63.
83. A. Walcarius, C. Gondran et S. Cosnier, *Capteurs ampérométriques dans Microcapteurs chimiques et biologiques*. P. Fabry et J. Fouletier, Lavoisier, Paris, (2003).
84. D. O. Hayward et B. M. W. Trapnell, *Chemisorption.*, 2nd ed, Butterworth, (1964).
85. P. W. Atkins, *Chimie Physique*. 6th Edition, De Boeck Université, Paris, (2000).
86. A. E. Martell et R. M. Smith, *Critical Stability Constants, Vol. 1-3*. Plenum Press, New York, (1977).
87. T. Le Gall, M. S. Passos, S. K. Ibrahim, S. Morlat-Therias, C. Sudbrake, S. A. Fairhurst, M. A. Queiros et C. J. Pickett, *Synthesis of N-derivatized pyrroles: precursors to highly functionalized electropolymers*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1999) 1657-64.
88. G. Bidan, A. Deronzier et J. C. Moutet, *Redox polymeric film electrode by electropolymerization of a pyrrole-containing complex of ruthenium(II)*. *Nouv. J. Chim.*, **8** (1984) 501-3.

89. E. Labbe, F. Bedioui et J. Devynck, *New stable modified electrodes coated by electroactive films of polypyrrole nickel(II)-bipyridine complex*. J. Electroanal. Chem., **274** (1989) 271-9.
90. N. J. Morse, D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer et D. J. Walton, *Electrochemical and spectroscopic studies of pyridin intervention in the electrooxidation of pyrrole*. J. Electroanal. Chem., **255** (1988) 119-41.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de concevoir de nouveaux systèmes moléculaires pour l'électroanalyse de cations métalliques. C'est dans cette optique que nous avons étudié des récepteurs moléculaires comportant plusieurs centres électroactifs, dont la complexation par un analyte cible entraîne une modification significative de leurs caractéristiques électrochimiques. Un autre aspect de ce travail a été l'étude de matériaux moléculaires d'électrode complexants, ayant la capacité de préconcentrer des traces de cations métalliques en vue de leurs déterminations électrochimiques.

La première partie du travail de thèse concernait l'élaboration de deux récepteurs moléculaires à multiples centres rédox, dérivés des ligands **TREN** et **TACI**, permettant en particulier la détection et le dosage électrochimique d'ions lanthanides. Cette étude a permis de valider le concept de reconnaissance électrochimique cationique basé sur la modification des interactions électroniques entre des centres rédox multiples au sein d'un même récepteur et a démontré que cette voie mériterait d'être exploitée.

L'étude du ligand **TREN**-trisferrocène **L₁** a permis de mettre en évidence et de caractériser la modulation des interactions électroniques intramoléculaires entre les trois groupements rédox lorsque le ligand est complexé par des cations métalliques. Cette modulation des propriétés électroniques de **L₁** a été mise à profit pour la détection et la quantification électrochimique de cations lanthanides, en milieu aqueux ou organique.

Dans la continuité des ces résultats, nous avons étudié un dérivé comportant également trois groupes ferrocènes chimiquement identiques, le récepteur **TACI**-trisferrocène **L₂**. Nous avons ainsi pu mettre à profit les propriétés exceptionnelles du ligand **TACI**, qui a la particularité de pouvoir complexer des cations métalliques selon des modes de coordination très variables en fonction de la nature du centre métallique. Nous avons aussi montré que, de façon tout à fait originale, la réponse électrochimique de **L₂** en présence d'un cation métallique dépend étroitement de la nature de ce dernier et permet de déterminer la stœchiométrie et surtout le type de coordination mis en jeu dans le complexe formé.

Dans une seconde partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par électropolymérisation de matériaux d'électrodes constitués par des films de polymères complexants, permettant la préconcentration (par complexation à circuit ouvert), puis la détection et le dosage électrochimique de cations métalliques par dissolution anodique. Cette étude a montré qu'il est possible de synthétiser des matériaux d'électrode stables, régénérables et performants pour la détection des cations métalliques, en utilisant une approche simple et reproductible.

Le premier système étudié, basé sur un film de polypyrrole greffé par des fonctions malonate (polyL₃), nous a permis d'obtenir une très bonne sensibilité vis-à-vis des cations Cu(II) et Pb(II) et de l'appliquer au dosage du cuivre(II) dans un échantillon réel. Quant au deuxième système polyL₄, dérivé de l'EDTA, il s'est avéré sélectif vis-à-vis du plomb ou du cuivre en jouant simplement sur l'épaisseur du film de polymère et sur le temps d'accumulation de l'analyte.

De plus, nous avons pu déterminer par une approche tout à fait originale les constantes thermodynamiques du processus de complexation des cations plomb(II) et cuivre(II) dans les films de polyL₃. Cette étude nous a en particulier permis de mieux comprendre la sélectivité et la sensibilité obtenues, en comparant les enthalpies et entropies d'adsorption des deux cations métalliques dans ce polymère.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Synthèse

I. 1. Réactifs et solvants utilisés

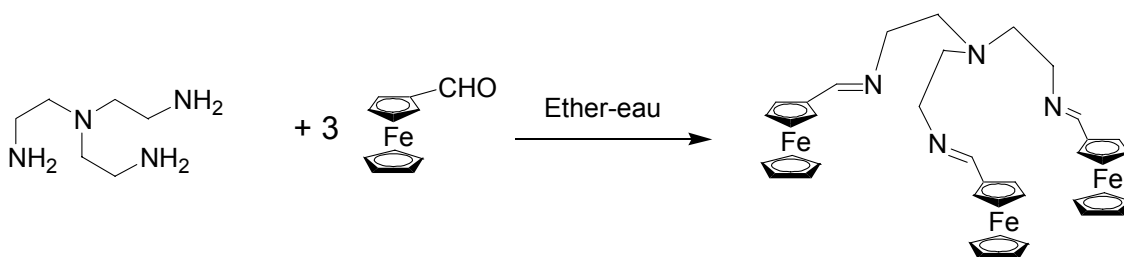
Le méthanol (SDS, 99%, purex analytical), l'éther diéthylique (Rectapur) et l'acétonitrile (Rathburn, HPLC grade S) sont utilisés sans purification ultérieure. Le dichlorométhane (SDS, analytical reagent grade) est distillé sur hydrure de calcium. Le diméthylformamide est distillé sur hydrure de calcium, sous pression réduite. L'eau est purifiée par osmométrie inverse grâce à un système de purification Elgastat (5MΩ cm).

Les réactifs organiques et inorganiques proviennent de chez Aldrich ou Acros et sont utilisés sans purification ultérieure. Les sels de cations métalliques utilisés pour la synthèse des complexes sont les suivants : $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99,9% (Aldrich), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99,9% (Aldrich), $(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ 99,999% (Acros) et $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 99,9% (Acros).

Le **TACI** (1,3,5-triamino-1,3,5-tridésoxy-cis-inositol) est synthétisé par un procédé décrit par Hegetschweiler et *al.* [1] au début des années 1990.

I. 2. Synthèse du tris (2-aminoéthyl(N-méthylferrocène)) amine : L₁

I. 2. a. Première étape



A 0,5 g de tris(2-aminoéthyl)amine (3,42 mmole), préalablement purifié par distillation, dissous dans 10 mL d'eau sont ajoutés 2,2 g de ferrocénecarboxaldéhyde (10,3 mmole) dissous dans 10 mL d'éther. La solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation vigoureuse pendant une nuit à température ambiante. Le précipité jaune orange formé est filtré, lavé à l'eau puis à l'éther diéthylique et séché sous vide. Le dérivé attendu (**L**) est obtenu avec un rendement de 95%.

RMN ^1H (250 MHz, CD_3OD) δ (ppm) : 8,01 (s, 3 H, $-\text{N}=\text{CH}$) ; 4,51 (m, 6 H, $-\text{Fc}$) ; 4,32 (m, 6 H, $-\text{Fc}$) ; 4,07 (s, 15 H, $-\text{Fc}$) ; 3,18 (t, 6 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{}$, $^3J = 7,5$ Hz) ; 2,73 (t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $^3J = 7,5$ Hz).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CD_3OD) δ (ppm): 167,4 ($-\text{N}=\text{CH}-$) ; 82,1 ($-\text{Fc}$) ; 73,5 ($-\text{Fc}$) ; 71,5 ($-\text{Fc}$) ; 61,5 ($=\text{NCH}_2-$) ; 58,0 ($-\text{NCH}_2-$).

IR (pastille de KBr) cm^{-1} : 1641 ($-\text{N}=\text{CH}$).

Spectrométrie de masse (FAB-MS), m/z : 735 $\{\text{L} + \text{H}\}^+$.

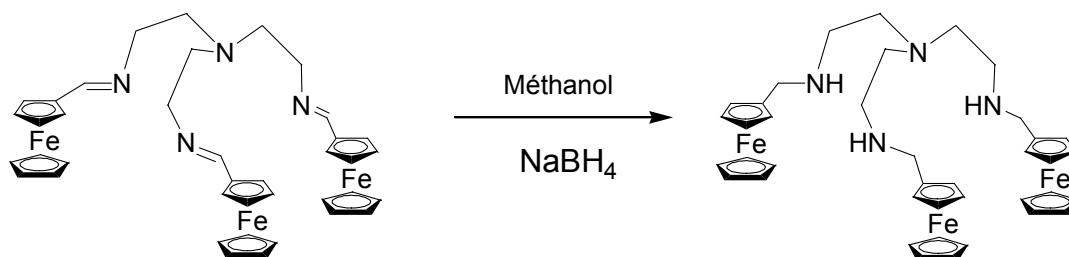
UV-Visible (méthanol) λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : 326 (6700), 455 (1300).

Analyse centésimale pour $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Fe}_3, \text{H}_2\text{O}$

Calculée % : C 62,26 H 5,89 N 7,45

Trouvée % : C 62,37 H 5,87 N 7,71

I. 2. b. Deuxième étape



A 4,4 g de l'intermédiaire tris(iminiqué) (6 mmole) décrit ci-dessus, dissous dans 300 mL de méthanol, est ajouté lentement 1 g de borohydrure de sodium NaBH_4 (26 mmole). La solution orange obtenue est ensuite laissée sous agitation pendant 12 h. Le solide orange, obtenu après évaporation, est repris dans 100 ml d'eau puis extrait par trois fois 50 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées, lavées à l'eau (2×50 mL), séchées sur sulfate de sodium puis évaporées. Le produit L_1 est obtenu sous forme d'une huile brune avec un rendement de 93%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,08–4,16 (m, 27 H, $-\text{Fc}$) ; 3,45 (s, 6H, $-\text{FcCH}_2-$) ; 2,61 (t, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $^3J = 5,5$ Hz) ; 2,50 (t, 6 H, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $^3J = 5,5$ Hz), 1,90 (s, 3H, $-\text{NH}-$).

RMN ^{13}C (62,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 86,4 ($-\text{Fc}$) ; 68,6 ($-\text{Fc}$) ; 67,7 ($-\text{Fc}$) ; 54,3 (FcCH_2-) ; 49,0 ($-\text{CH}_2\text{NH}-$) ; 47,2 ($-\text{NCH}_2-$).

Spectrométrie de masse (FAB-MS), m/z : 741 $\{\text{L}_1 + \text{H}\}^+$.

UV-Visible (méthanol) λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : 323 (440), 436 (370).

Analyse centésimale pour C₃₉ H₄₈ N₄Fe₃, H₂O

Calculée % : C 63,27 H 6,53 N 7,57

Trouvée % : C 62,55 H 6,64 N 7,53

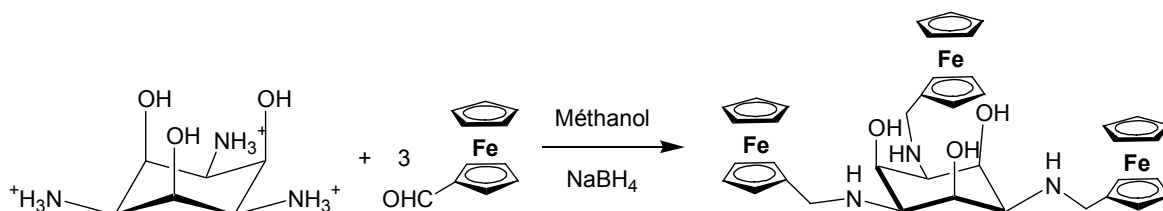
I. 2. c. Complexes de L₁

Les complexes L₁Eu et L₁Y ont été isolés après mélange de L₁ avec un équivalent de cation métallique (1 mg/mL) dans le méthanol. La solution a été agitée pendant une heure et les complexes attendus ont précipités sous forme de poudre jaune après ajout d'éther diéthylique. Ils ont été caractérisés par spectrométrie de masse (électrospray). En raison de leurs propriétés hygroscopiques, les analyses élémentaires n'ont pas été reproductibles.

Les complexes de samarium(III) et de lanthane(III) n'ont pas été isolés mais ils ont été étudiés par spectrométrie de masse par électrospray (tableau 1), les solutions des complexes étant préparées par mélange de solutions équimolaires (1 mg/mL) de L₁ et du sel de nitrate du cation étudié.

Tableau 1 : fragments significatifs en spectrométrie de masse (électrospray) des complexes de L₁.

Espèces	Eu ³⁺	Y ³⁺	Sm ³⁺	La ³⁺
[L ₁ M(NO ₃) ₂] ⁺	1017,2	953,2	1016,2	1003,3
[L ₁ M(NO ₃) ₃] ⁺	1079,2	1015,2	1078,3	1065,3

I.3. Synthèse du 1,3,5-tridesoxy-1,3,5-tris(méthylferrocèneamino)-cis-inositol : L₂

300 mg de sulfate de TACI (0,9 mmol) mis en suspension dans 25 mL de méthanol avec 202 mg d'hydroxyde de potassium (3,9 équivalents ; 3,6 mmole) sont agités pendant 30 min à température ambiante. 653 mg de ferrocène carboxaldéhyde (3.1 mmole ; 3,3

équivalents) sont alors ajoutés et le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est placé à 0 °C puis 455 mg de borohydrure de sodium (12.1 mmole ; 13 équivalents) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 4h à température ambiante et évaporé sous pression réduite. 50 mL d'eau sont ajoutés au résidu puis la solution est extraite au dichlorométhane (8×50 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée à sec sous pression réduite. Le produit est précipité par ajout d'acétonitrile sur une solution de produit brut dissous dans un minimum de dichlorométhane. Le produit est filtré et le rendement en produit pur est alors de 61%.

RMN ¹H (400 MHz ; CD₃OD) δ (ppm): 4,33 (6H, s, -Fc) ; 4,27 (3H, s, HC_{cycle}-OH) ; 4,19 (15H, s, -Fc) ; 4,15 (6H, s, -Fc) ; 3,72 (6H, s, FcCH₂-) ; 2,43 (3H, s, HC_{cycle}-NH).

RMN ¹³C (100 MHz ; CD₃OD) δ (ppm): 44,5 (-CH₂-) ; 56,4 (-CHNH-) ; 68,1 (-Fc) ; 68,5 (-Fc) ; 68,9 (-Fc) ; 69,9 (-CHOH).

Spectrométrie de masse (ES-MS), m/z : 771,9 {L₂ + H}⁺.

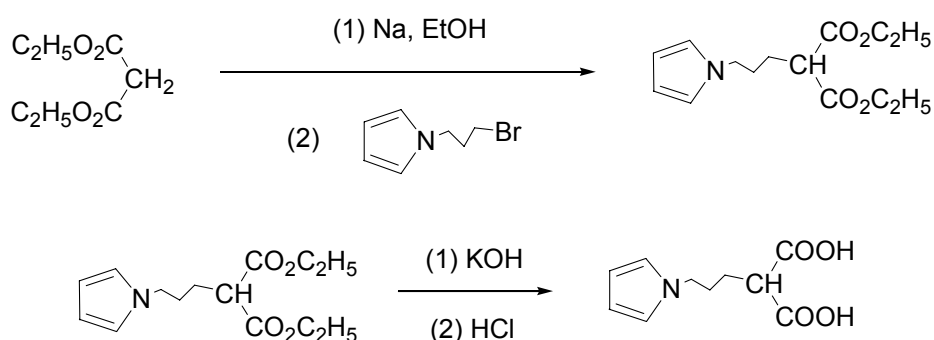
Analyse centésimale pour C₃₉ H₄₅ Fe₃ N₃O₃, 0,41 Na₂SO₄

Calculée (%) : C 56,47 H 5,47 N 5,07 Na* 2,27

Trouvée (%) : C 56,44 H 5,43 N 5,16 Na* 2,24

* Les cations sodium ont été analysés par électrophorèse capillaire.

I. 4. Synthèse de l'acide(3-(pyrrole-1-yl)propyl) malonique : L₃



2,56 g de diéthylmalonate (16 mmole) puis 3 g de 1-(3-bromopropane-1-yl)pyrrole (16 mmole) sont ajoutés lentement à une solution contenant 0,4 g de sodium (16 mmole) dans 20 mL d'éthanol anhydre. Le mélange est agité pendant une heure à température ambiante. Le produit brut résultant est purifié par chromatographie sur

colonne de gel de silice (dichlorométhane), le rendement est de 30%. Cet intermédiaire (2,2 mmole) est alors dissous dans 20 mL d'éthanol contenant 5,6 g de KOH puis la solution obtenue est portée à reflux pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, le pH de la solution est ajusté à pH = 2,5 par ajout d'une solution d'HCl_{aq} à 5 mol/L, puis saturée avec NaCl et extraite à l'éther diéthylique afin d'obtenir l'acide(3-(pyrrole-1-yl)propyl) malonique sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 65%.

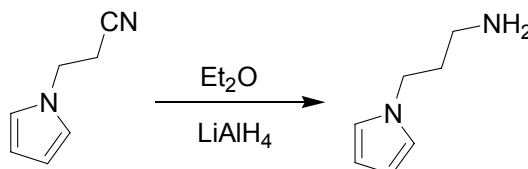
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1,88 (m, 4 H, -CH₂CH₂-) ; 3,37 (t, 1 H, -CH, ³J = 6,3 Hz) ; 3,90 (t, 2 H, -CH₂N, ³J = 6,3 Hz) ; 6,14 (t, 2 H, H_β-py, ³J = 2,4 Hz) ; 6,63 (t, 2 H, H_α-py, ³J = 2,4 Hz) ; 11,16 (s, 2H, -OH).

IR (pastille de KBr) cm⁻¹ : ν_{C=O} 1729, 1712.

Spectrométrie de masse (EI-MS), m/z : 167 {(L₃ - (HCO₂H)) + H}⁺, 120 {(L₃ - (2 × HCO₂H)) + H}⁺.

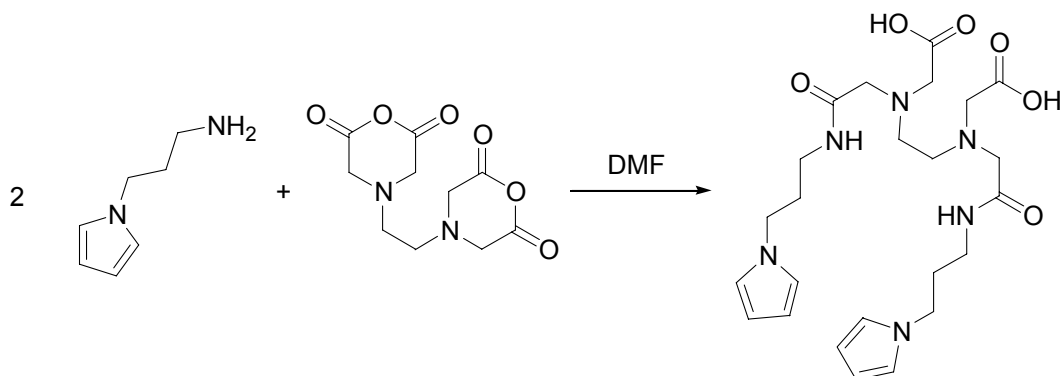
I. 5. Synthèse du N,N'-éthylènebis[N-[(3-(pyrrole-1-yl)propyl) carbamoyl]méthyl]-glycine] : L₄

I. 5. a. Première étape : synthèse du 3-(pyrrole-1-yl)propylamine



2 g de N-(2-cyanoéthyl)pyrrole (16,6 mmole) sont ajoutés sous agitation vigoureuse, goutte à goutte, à une solution de 1,3 g de LiAlH₄ (2 équivalents) en suspension dans 20 mL d'éther diéthylique, sous argon et à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 4 heures à température ambiante. Le produit est ensuite hydrolysé par ajout goutte à goutte d'un mélange EtOH/H₂O, la solution étant maintenue à 0°C dans un bain eau-glace. Le mélange est alors filtré et extrait par le dichlorométhane. La phase organique est ensuite séchée par du sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. L'huile obtenue est distillée sous pression réduite (1 mmHg) à une température comprise entre 65 et 75°C avec un rendement de 56% [2].

I. 5. b. Deuxième étape



124,2 mg de 3-(pyrrol-1-yl)propylamine (2 équivalents) et 128,1 mg de dianhydride d'EDTA (1 équivalent) sont mis en solution dans 5 mL de DMF préalablement distillé, puis la solution est chauffée à 50°C sous agitation pendant 3 heures. Le mélange est ensuite évaporé sous pression réduite et le brut réactionnel obtenu est purifié sur colonne de silice avec un éluant constitué d'un mélange méthanol-dichlorométhane (5 à 15% de méthanol). Le produit désiré migre à 15% en méthanol. La recrystallisation de ce produit est effectuée dans un mélange MeOH/Et₂O placé 48 heures au congélateur. Des cristaux blancs sont obtenus par filtration et lavage à l'éther diéthylique avec un rendement de 40%.

RMN ¹H (250 MHz ; DMSO) δ (ppm): 1,79 (4H, py-CH₂CH₂-) ; 2,71 (4H, -CH₂N-) ; 3,04 (4H, -CH₂NHCO) ; 3,22 (4H, -CH₂CO₂H) ; 3,37 (4H, -CH₂CONH) ; 3,84 (4H, CH₂py) ; 5,95 (4H, H_αpy) ; 6,72 (4H, H_βpy) ; 8,04 (2H, OCNH).

RMN ¹³C (62,5 MHz ; DMSO) δ (ppm): 31,3 (pyCH₂CH₂-) ; 35,9 (-NCH₂-) ; 46,3 (CH₂NHCO) ; 52,4 (-CH₂COOH) ; 55,5 (-CH₂CONH) ; 55,6 (-CH₂py) ; 107,5 (-COOH) ; 120,5 (-CONH) ; 170,5 (-py) ; 172,7 (-py).

Spectrométrie de masse (FAB-MS) : 543 {L₄+K}⁺.

Analyse centésimale pour C₂₄ H₃₆ N₆O₆, 0,5H₂O

Calculée (%) : C 56,13 H 7,26 N 16,36

Trouvée (%) : C 56,17 H 7,24 N 16,15

II. Analyses physico–chimiques

II. 1. Appareillages utilisés

- Résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C) : Bruker AC–2000 à 250 MHz. Les signaux résiduels du solvant deutéré sont utilisés comme référence interne. Les solvants deutérés sont utilisés tels qu'ils sont reçus. Les spectres ont été enregistrés à environ 22°C.
- UV–Visible : Spectrophotomètre Varian Cary 1.
- Spectrométrie de masse : les spectres de masse des complexes de L_3 et L_4 ont été réalisés au Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules Végétales (Grenoble), à l'aide d'un spectromètre AEI Katros couplé avec un canon Ion. Tech. Ltd. La matrice utilisée pour les composés est une matrice NBA (nitrobenzylalcool). Les spectres de masse des complexes de L_1 ont été réalisés au Centre de Recherche du Service des Armées (CRSSA), Service de Biospectrométrie (Grenoble) et ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Quattro Micromasse.
- Spectroscopie infrarouge : Les spectres infrarouge ont été enregistrés en transmission sur un appareil à transformée de Fourier PERKIN GS 2000 à partir d'échantillons en dispersion à 1% dans le bromure de potassium.
- Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Départemental d'Analyse du CNRS à Vernaison (France).
- Etude cristallographique : des monocristaux de $(\text{L}_1)\text{H}_3^{3+}$, 3Cl^- ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de L_1 + 10 équivalents d' HCl_{aq} dans un mélange acétate d'éthyle / acétonitrile. L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à 143 K au Laboratoire de Chimie de Coordination, Service de Chimie Inorganique et Biologique du Commissariat de l'Energie Atomique de Grenoble. L'appareil utilisé est un diffractomètre SMART CCD (radiation Mo– $\text{K}\alpha$, monochromateur graphite, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme SHELXTL.

La synthèse et la caractérisation du ligand L_2 ont été réalisées au Laboratoire de Reconnaissance Ionique (CEA Grenoble), les appareils utilisés sont les suivants :

➤ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les expériences ont été réalisées à 298 K sur un appareil VARIAN Mercury (^1H : 400MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport aux protons du DSS (acide 3-(triméthylsilyl)-1-propane-sulfonique).

➤ Spectrométrie de masse électrospray (ES-MS) :

Les échantillons ont été préparés par dissolution du ligand (10^{-3} mol/L) et de sel métallique ($1,5 \times 10^{-3}$ mol/L) dans le méthanol. Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil LCQ à trappe d'ions (Thermoquest-Finnigan, San Jose, USA), muni d'une source d'ionisation électrospray. Les spectres de masse enregistrés en mode 'full-scan' (pleine échelle : m/z 100-1300) sont obtenus par injection au travers d'un tube de silice à 2-10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les solutions sont analysées en mode positif. La calibration du spectromètre (m/z 50-2000) est réalisée en accord avec la procédure standard du fournisseur (mélange de caféine, MRFA et Ultramark 1621). La température du capillaire chauffant est fixée à 130°C, la différence de potentiel appliquée est de 5 kV.

II. 2. Potentiométrie

II. 2. a. Matériels et réactifs

Toutes les mesures ont été réalisées à une température de $25 \pm 0,1$ °C régulée par un cryostat de type JULABO F25. Les expériences ont été effectuées sur un appareil Titrino 716 GPD de chez Metrohm muni d'une burette automatique de 5mL (pouvant délivrer des volumes jusqu'à 10 μL), d'une électrode de verre combinée Metrohm (Référence : Ag/AgCl, dans une solution aqueuse de KCl à 3 mol/L) et un flux d'argon est maintenu dans la cellule de mesure de manière à éliminer le CO_2 de l'atmosphère. L'eau distillée a été obtenue par un système Millipore/MilliQ (résistivité 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Pour l'étude de L_1 , le solvant utilisé est une solution de TBAP à 0,1 mol/L dans un mélange méthanol/eau (80/20). La solution de NaOH est à une concentration de $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L, la solution d'acide perchlorique est à 7×10^{-3} mol/L et la solution d'hydrogénophthalate de potassium est à 10^{-2} mol/L dans le solvant d'étude (tableau 2).

Pour l'étude de L_2 , plusieurs essais d'électrolytes ont été effectués pour éviter la précipitation de complexes (hydroxyde de M^{n+} ou complexe $L_2 : M^{n+}$) au cours du dosage (tableau 2) :

- en milieu MeOH/H₂O (75/25, v/v) et KCl (0,1 mol/L) ;
- en milieu MeOH/H₂O (75/25, v/v) et TBAOTf (0,1 mol/L) ;
- en milieu MeOH et TBAOTf (0,1 mol/L).

Tableau 2 : électrolytes utilisés pour les dosages potentiométriques de L_1 et L_2 .

Ligand	Electrolyte support Solvant (v/v) Sel de fond	Solution acide titrante	Solution basique titrante
L_1	MeOH/H ₂ O (80/20) TBAP 0,1 mol/L	HClO ₄ 0,007 mol/L	NaOH 0,025 mol/L
L_2	MeOH/H ₂ O (75/25) KCl 0,1 mol/L	HCl 0,1 mol/L	KOH 0,1 mol/L
	MeOH/H ₂ O (75/25) TBAOTf 0,1 mol/L	HOTf 0,1 mol/L	KOH 0,1 mol/L
	MeOH TBAOTf 0,1 mol/L	HOTf 0,1 mol/L	KOH 0,1 mol/L

Les solutions de cations métalliques (10^{-2} mol/L environ) ainsi que les solutions titrantes d'acide triflique et d'hydroxyde de sodium sont préparées dans le solvant d'étude. Les solutions titrantes de HCl (0,1 mol/L) et de KOH (0,1 mol/L) sont préparées par dilution d'ampoules commerciales titrées (Fisher) dans de l'eau distillée. La solution de KOH est changée lorsque le pourcentage de carbonate déterminé par la méthode de Gran dépasse 2% de la concentration totale de base [3]. Dans tous les cas, les solutions titrantes sont changées après un mois d'utilisation.

Le titre exact de chacune des solutions titrantes de NaOH et de HClO₄ pour l'étude de L_1 est déterminé, en milieu MeOH/H₂O (80/20) + TBAP (0,1 mol/L), par plusieurs dosages par une solution d'hydrogénophthalate de potassium (KOOcPhCOOH) (0,02 mol/L) et par la solution de NaOH préalablement titrée. Le titre exact de chacune des solutions titrantes de HOTf et de KOH préparées dans le solvant d'étude de L_2 est

déterminé par plusieurs dosages par les solutions titrantes de KOH 0,1 mol/L et de HCl 0,1 mol/L.

Le titre exact en ions métalliques des solutions préparées est déterminé par dosage colorimétrique avec une solution titrée de H_2Na_2EDTA (solution commerciale : Titriplex 0,005 mol/L (Merck)) en milieu tampon acétate 0,1 mol/L et en utilisant le xylénol orange comme indicateur coloré (100 mg dans 100 mL d'eau). A un volume connu de solution d'ions métalliques sont ajoutés 10 mL de solution tampon acétate 0,1 mol/L et 7 à 8 gouttes d'une solution de xylénol orange. La solution violette obtenue est dosée par la solution titrée de H_2Na_2EDTA . L'équivalence est indiquée par le changement de couleur de la solution (violet au jaune persistant) en vérifiant que le pH ne soit pas trop acide sinon quelques gouttes de solution tampon sont rajoutées. Le volume équivalent retenu correspond à deux valeurs concordantes.

Le ligand est utilisé sous sa forme neutre et la solution mère est préparée à une concentration d'environ 10^{-3} mol/L dans le solvant d'étude. Le titre exact en ligand est déterminé par deux dosages potentiométriques préliminaires.

II. 2. b. Calibration de l'électrode

Lors d'un dosage potentiométrique, l'appareil suit l'évolution de la force électromotrice E_{mes} (mV) en fonction des ajouts effectués. Le potentiel mesuré est directement relié au pH par la relation de Nernst :

$$E_{mes} = E^{\circ} - f \times \frac{1000.RT.Ln10}{F} \times pH$$

Avec la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$; la température de la solution, $T = 298 \text{ K}$; la constante de Faraday, $F = 96500 \text{ C/mol}$. E_{mes} et E° sont exprimés en millivolt (mV).

Effectuer une calibration, c'est déterminer les paramètres E° et f caractéristiques de l'électrode utilisée, et qui permettent de relier directement E_{mes} au pH de la solution. Pour cela, des dosages préliminaires d'un acide fort et d'une base forte ont été réalisés : à 20 mL de l'électrolyte utilisé (tableau 2), 0,6 mL d'acide fort 0,1 mol/L sont ajoutés. Des incréments de 0,05 mL de base forte 0,1 mol/L sont réalisés ; la force électromotrice $E_{mesurée}$ de la solution est relevée à chaque incrément. La pente et l'ordonnée à l'origine de

la droite $E_{mesurée} = f(\text{pH}_{calc})$ permettent d'accéder aux valeurs de E° et de f (sachant que pour un acide fort $\text{pH}_{calc} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$). Les calibrations systématiques sont effectuées avant et après chaque dosage. L'électrode est considérée comme stable lorsque les valeurs de E° et f de 2 à 3 calibrations successives sont reproductibles. Le dosage acide fort / base forte est également utilisé pour déterminer le pourcentage de carbonate de la solution de potasse par la méthode de Gran [3].

Pour chaque solvant d'étude, K_w a été déterminé à partir de la partie basique du dosage et varie suivant les proportions de méthanol en accord avec la relation : $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$.

II. 2. c. Mesures des constantes d'acidité des ligands L_1 et L_2

20 mL d'une solution de ligand à une concentration d'environ 10^{-3} mol/L dans le solvant d'étude (tableau 2) ont été dosés par la solution titrante acide en faisant des ajouts de 10 μL d'acide de manière à avoir au minimum une trentaine de points par pK, permettant ainsi un ajustement correct par Hyperquad 2000. Un dosage retour systématique par une solution titrante basique dans le solvant d'étude a été réalisé dans les mêmes conditions que le dosage aller.

II. 2. d. Mesures des constantes de complexation à 298 K

Etude de L_1

Les constantes de stabilité des complexes métalliques ont été déterminées à partir de la titration potentiométrique d'une solution L_1 -ion lanthanide dans un rapport molaire 1:1, en milieu méthanol-eau (80/20, v/v). Au delà de pH 7, la courbe de titrage présente un plateau : ceci est dû à la formation de complexes hydroxo, une précipitation se produit et exclue l'utilisation de ces données dans le programme d'affinement.

Etude de L_2

Les expériences ont été réalisées soit en continu soit en batch (échantillons de 0,5 mL). Il s'est avéré que la cinétique de complexation du ligand L_2 était lente et le choix des mesures par batch s'est donc imposé. Un maximum de points a été pris sur le palier de la courbe de dosage, zone où se forme le complexe ($5 < \text{pH} < 8$), mais cela n'a pas suffi pour obtenir un ajustement correct par Hyperquad 2000 [4].

II. 2. e. Traitement par Hyperquad 2000

Après avoir déterminé les valeurs de pH_{mes} à partir du potentiel mesuré E_{mes} et des paramètres f et E° issus de la calibration, les couples de valeurs "volume ajouté / pH_{mes} " sont saisis dans le programme. Pour tous les traitements, les concentrations initiales en ligand, proton, métal sont fixées ainsi que le produit ionique du solvant utilisé K_w .

Pour la détermination des constantes de complexation, les constantes d'acidité mesurées au préalable pour chaque ligand sont également fixées. Les points expérimentaux sont ensuite ajustés au mieux à un modèle théorique choisi dans lequel les espèces introduites existent en solution. Les valeurs et les erreurs obtenues représentent la moyenne d'au moins trois expériences indépendantes [4].

II. 3. Electrochimie

II. 3. a. Réactifs et solutions

L'électrolyte support utilisé pour les études électrochimiques de L_1 est une solution de TBAP de concentration 0,1 mol/L dans le méthanol. L'électrolyte support des études électrochimiques de L_2 est une solution de TBAOTf de concentration 0,1 mol/L dans le méthanol.

II. 3. b. Electrochimie du ligand L_1

L'appareillage électrochimique est constitué d'un ensemble potentiostat-galvanostat PAR 273 couplé à un enregistreur XY KIPP et ZONEN. Les essais ont été réalisés en considérant des solutions de concentration d'environ 40 mmol/L en ligand. Le système classique conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltampérométrie cyclique et de voltammétrie à impulsions différentielles. L'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux de diamètre 3 mm, poli à l'aide d'une préparation diamantée 2 μ m (Mecaprex Presi). La contre électrode est constituée d'un fil de platine. Lors de l'étude en milieu organique l'électrode de référence est le système Ag/Ag^+ constitué d'un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgNO_3$ 10 mmol/L dans l'acétonitrile 0,1 mol/L en TBAP.

La simulation et l'affinement des données expérimentales ont été réalisés par le logiciel ESP (Electrochemical Simulations Package).

II. 3. c. Electrochimie du ligand L_2

Les expériences d'électrochimie sont effectuées à température ambiante dans une cellule de 1 mL à trois électrodes avec un potentiostat CH Instrument (CHI 660B). L'électrode de référence est le système Ag/Ag^+ constitué d'un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgNO_3$ à 10 mmol/L dans le méthanol en présence de 0,1 mol/L de TBAOTf. Toutes les données sont référencées par rapport au couple rédox Fc/Fc^+ (le potentiel du couple rédox Fc/Fc^+ utilisé comme référence interne est de $-0,150$ V par rapport au couple Ag/Ag^+ dans les conditions expérimentales utilisées). L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine. L'électrode de travail est un disque de platine (diamètre 2 mm) poli à l'aide d'une préparation diamantée 2 μm (Mercaprex Presi). Les courbes de DPV sont enregistrées avec un balayage de 10 mV/s, une impulsion de 25 mV et un échelon de temps de 0,2 s. Les courbes de CV sont enregistrées à une vitesse de balayage de 0,1 V/s.

III. Partie expérimentale du Chapitre III

III. 1. Réactifs et solutions

L'acétonitrile (Rathburne, HPLC grade S) est stocké sous atmosphère d'argon et utilisé sans purification ultérieure. L'eau est purifiée par osmométrie inverse grâce à un système de purification Elgastat (5M Ω cm).

L'acide acétique et l'acétate de sodium sont de qualité "suprapur" (Merck). Le tampon acide acétique-acétate de sodium est préparé en ajustant au pH voulu un mélange d'une solution d'acide acétique à 0,2 mol/L et d'une solution d'acétate de sodium à 0,2 mol/L. La solution est ensuite diluée à 0,1 mol/L par ajout d'eau distillée.

Les composés commerciaux suivants sont utilisés sans purification ultérieure :

- sel disodique d'éthylènediamine tétraacétique (EDTA, 2Na, 2H₂O 99% Roth),
- perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (Produit Fluka puriss);
- nitrate de cuivre(II) (Cu(NO₃)₂, 3H₂O 99% Roth),

- sulfate de cuivre(II) ($\text{Cu}(\text{SO}_4)$, $5\text{H}_2\text{O}$ 99% Prolabo),
- nitrate de plomb(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 99% Prolabo),
- nitrate de cadmium(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ 99% Merck),
- nitrate d'euprotium(III) ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $6\text{H}_2\text{O}$ 99,9% Aldrich),
- trifluorométhanesulfonate de mercure(II) ($\text{Hg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, 98% Strem),
- solution standard de cadmium(II) de référence, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cd, solution aqueuse à 2% en HNO_3 (AccuTrace Reference Standard, Analab Accustandard).

Toute la verrerie et les fioles en polyéthylène sont lavées par trempage dans une solution de $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ pendant au moins 1 heure, rincées par un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ puis abondamment à l'eau distillée pour éviter toute contamination.

III. 2. Appareillage électrochimique

L'électropolymérisation des monomères L_3 et L_4 en milieu organique est effectuée avec un ensemble potentiostat EGG Princeton Applied Research modèle 173 équipé d'un coulomètre digital (modèle 179) et d'un programmeur modèle 175. L'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux de diamètre 3 mm, poli à l'aide d'une préparation diamantée 2 μm (Mecaprex Presi). La contre électrode est constituée d'un fil de platine immergé dans un compartiment contenant l'électrolyte support utilisé, séparé par un verre fritté de la solution d'étude. L'électrode de référence est le système Ag/Ag^+ constitué d'un fil d'argent plongeant dans une solution de AgNO_3 10 mmol/L dans l'acétonitrile 0,1 mol/L en TBAP.

Toutes les expériences en milieu aqueux sont effectuées avec un analyseur électrochimique CHI 660B (CH Instrument) et un système conventionnel à trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de carbone chimiquement modifiée. L'électrode de référence est constituée par une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS) protégée de la cellule par une allonge remplie de tampon acétate. L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine immergé dans un compartiment contenant l'électrolyte support utilisé, séparé par un verre fritté de la solution d'étude.

III. 3. Préparation des électrodes modifiées

III. 3. a. *Électrodes modifiées par les films de polyL₃*

Les films de polyL₃ sont obtenus sur électrode de carbone vitreux par électrolyse à potentiel contrôlé à 0,85 V, en contrôlant la charge imposée dans une solution de monomère L₃ à 3×10^{-3} mol/L dans l'acétonitrile en présence de 0,1 mol/L de perchlorate de tétra-*n*-butylammonium. L'électrode modifiée est rincée avec de l'acétonitrile. Pour chaque électrode réalisée, une courbe de CV à balayage lent ($v = 2$ mV/s) est enregistrée en intégrant la charge sous la vague d'oxydation du poly(pyrrole) fonctionnalisé pour déterminer la quantité de matière déposée à la surface de l'électrode. L'électroactivité du film de polyL₃ est ensuite détruite en effectuant cinq cycles de voltammétrie cyclique ($v = 50$ mV/s) en solution tampon acétate de pH 4,4 entre -0,2 et 1,2 V/ECS.

III. 3. a. *Électrodes modifiées par les films de polyL₄*

Les films de polyL₄ sont obtenus sur électrode de carbone vitreux par électrolyse à potentiel contrôlé à 0,85 V, en contrôlant la charge imposée dans une solution de monomère L₄ à 3×10^{-3} mol/L dans l'acétonitrile en présence de 0,1 mol/L de perchlorate de tétra-*n*-butylammonium acidifié par deux équivalents d'acide perchlorique. L'électrode modifiée est rincée avec de l'acétonitrile. Pour chaque électrode réalisée, une courbe de CV à balayage lent ($v = 2$ mV/s) est enregistrée en intégrant la charge sous la vague d'oxydation du poly(pyrrole) fonctionnalisé pour déterminer la quantité de matière déposée à la surface de l'électrode. L'électroactivité du film de polyL₃ est ensuite détruite en effectuant cinq cycles de voltammétrie cyclique ($v = 50$ mV/s) en solution tampon acétate de pH 5 entre -0,2 et 0,9 V/ECS.

III. 4. Procédure analytique de détection des cations métalliques

L'accumulation des ions métalliques dans les films de polyL₃ et de polyL₄ est effectuée à circuit ouvert en trempant l'électrode modifiée pendant un temps donné dans 25 mL de solution tamponnée (tampon acétate) de sels métalliques agitée et maintenue à température constante. L'électrode est ensuite retirée de la cellule de préconcentration pour être rincée abondamment à l'eau distillée. Elle est alors transférée dans la cellule de

mesure contenant une solution tamponnée acide acétique– acétate de sodium de pH fixé, désaérée et maintenue sous atmosphère d'azote. L'enregistrement des courbes de voltammétrie à balayage carré est effectué sans agitation de la solution. Les paramètres utilisés pour l'acquisition sont les suivants : une amplitude de 50 mV, une fréquence de 60 Hz et un échelon de potentiel de 5 mV.

Après chaque mesure, la régénération de l'électrode modifiée est effectuée par trempage dans une solution agitée d'EDTA à 10^{-3} mol/L pendant 3 min ou dans une solution de diéthyldithiocarbamate de sodium à 10^{-2} mol/L pendant 3 min. L'électrode est ensuite rincée abondamment à l'eau distillée. La mesure du blanc est alors effectuée jusqu'à obtenir un signal stable, en général, deux à quatre mesures suffisent.

Références de la partie expérimentale

1. K. Hegetschweiler, I. Erni, W. Schneider et H. Schmalle, *Preparation, characterization, and structure of N-methylated derivatives of 1,3,5-triamino-1,3,5-trideoxy-cis-inositol: polyalcohols with unusual acidity*. *Helv. Chim. Acta*, **73** (1990) 97-105.
2. T. Le Gall, M. S. Passos, S. K. Ibrahim, S. Morlat-Therias, C. Sudbrake, S. A. Fairhurst, M. A. Queiros et C. J. Pickett, *Synthesis of N-derivatized pyrroles: precursors to highly functionalized electropolymers*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1999) 1657-64.
3. A. E. Martell et R. J. Motekaitis, *Determination and use of Stability Constants*. (1992) 2nd ed., New-York, VCH Publishers.
4. P. Gans, A. Sabatini et A. Vacca, *Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with HYPERQUAD suite of programs*. *Talanta*, **43** (1996) 1739-53.